



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA EN INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES CON DIMENSIONALIDAD REDUCIDA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS LAMINARES ENRIQUECIDOS EN LITIO CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO CÁTODOS EN BATERÍAS DE ION LITIO”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

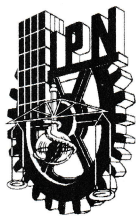
PRESENTA:

JEHÚ MENDOZA MARTÍNEZ

ASESORES:

DRA. ISSIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA – UPIITA

DR. JORGE GABRIEL VÁZQUEZ ARENAS – UAM-I



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 04 de Mayo del 2018

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de \_\_\_\_\_ en su sesión No. \_\_\_\_\_ celebrada el día \_\_\_\_\_ del mes de \_\_\_\_\_ conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

Mendoza

Apellido paterno

Martínez

Apellido materno

Jehú

Nombre (s)

Con registro: 

B	1	6	0	0	0	7
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

“Síntesis y caracterización de óxidos laminares enriquecidos en litio con potencial aplicación como cátodos en baterías de ion litio”

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

Síntesis y caracterización de bismutato y cuprato de litio.

Ensamble de una celda electroquímica de tipo combi empleando los materiales sintetizados como cátodos.

Caracterización electroquímica de la celda.

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

Dra. Issis Claudette Romero Ibarra y Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas (UAM-I)

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesina será elaborado por el alumno en: UPIITA-IPN, UAM- Iztapalapa y CNMN.

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

Dra. Issis Claudette Romero  
Ibarra

Aspirante

Jehú Mendoza Martínez

Dr. Jorge Gabriel Vázquez  
Arenas





# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 16:00 horas del día 7 del mes de junio del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de UPIITA para examinar la tesis titulada:

Síntesis y caracterización de óxidos laminares enriquecidos en litio con potencial aplicación como cátodos en baterías de ion litio

Presentada por el alumno:

<u>MENDOZA</u>	<u>MARTÍNEZ</u>	<u>JEHÚ</u>							
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)							
Con registro:									
		<table border="1"> <tr> <td>B</td> <td>1</td> <td>6</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>7</td> </tr> </table>	B	1	6	0	0	0	7
B	1	6	0	0	0	7			

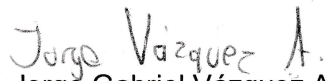
### MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA


Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

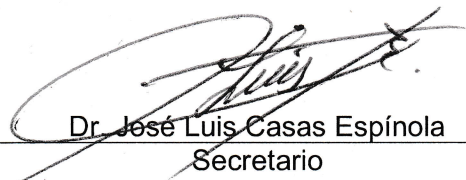
### LA COMISIÓN REVISORA

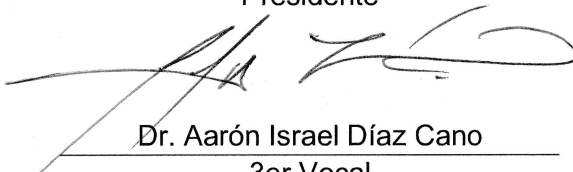
  
Dra. Issis Claudette Romero Ibarra  
1er Vocal

Directores de tesis

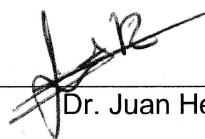
  
Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas  
2º Vocal

  
Dr. Víctor Cabrera Arenas  
Presidente

  
Dr. José Luis Casas Espínola  
Secretario

  
Dr. Aarón Israel Díaz Cano  
3er Vocal

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
Dr. Juan Hernández Rosas





# *INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL*

## *SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO*

### *CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, el día 13 del mes de junio del año 2018, el que suscribe **Jehú Mendoza Martínez**, alumno del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, con número de registro B160007, adscrito al Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas, manifiesto que soy el autor'intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Issis C Romero Ibarra y el Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas y cede los derechos del trabajo titulado **Síntesis y caracterización de óxidos laminares enriquecidos en litio con potencial aplicación como cátodos en baterías de ion litio**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones [jeh\\_mtz@hotmail.com](mailto:jeh_mtz@hotmail.com), [issisromero@gmail.com](mailto:issisromero@gmail.com), [jorge\\_gva@hotmail.com](mailto:jorge_gva@hotmail.com). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Jehú Mendoza Martínez



## ABSTRACT

In recent years there has been an interest in the study of cathodes based on laminar oxides for their application in ion lithium batteries, these studies have been motivated by the theoretical capacity presented by this kind of structure. In this work, it is proposed to use lithium bismuth oxide and lithium copper oxide synthesized by solid state reaction, these laminar oxides have a theoretical capacity of 510 mAh/g for lithium bismuth oxide and 490 mAh/g corresponding to lithium copper oxide. The lithium bismutates showed a low specific capacity, obtaining a maximum of 44 mAh/g, in a discharge rate of C/10). Low capacity was attributed to 2 possible factors: 1) Oxygen evolution (formation of unwanted species in the structure) and 2) the superficial lithium carbonate formation, as a consequence of the CO<sub>2</sub> adsorption, leading to the degradation of the initial material. Consequently, is required to use a certain assembly conditions, for the satisfactory application of lithium bismuth oxide.

Due to the results obtained in the characterization of lithium bismuth oxide. It was proposed to use the lithium copper oxide, making an impregnation using titanium, in different nominal weight compositions. In order to reduce the oxygen evolution present in this material and stabilize the laminar oxide structure. A specific capacity of 75 mAh/g was obtained during the first charge-discharge cycle, using titanium impregnated lithium copper oxide at 10% w of nominal composition, stabilizing at 40 mAh/g for 9 cycles, in a discharge rate of 1C. These results set a precedent for future application in other systems based on laminar oxides.

## RESUMEN

En los últimos años ha surgido un interés por el estudio de cátodos basados en óxidos laminares para su aplicación en baterías de ion litio, estos estudios se han motivado por la capacidad teórica que presentan este tipo de estructuras. En este trabajo se proponen emplear bismutatos y cupratos de litio sintetizados por la técnica de estado sólido, estos óxidos laminares presentan una capacidad teórica hasta de 510 mAh/g para bismutato de litio y 490 mAh/g correspondiente al cuprato de litio. Los bismutatos de litio presentaron una baja capacidad específica, obteniendo un máximo de 44 mAh/g, a una tasa de descarga de C/10). Esta baja capacidad se atribuye a 2 posibles factores: 1) Evolución de oxígeno (formación de especies no deseadas en la estructura) y 2) La formación de carbonato de litio superficial, a consecuencia de la adsorción de CO<sub>2</sub>, propiciando la degradación del material inicial. En consecuencia, a estos factores, se requiere emplear condiciones de ensamble determinadas, para la aplicación satisfactoria de los bismutatos de litio.

Debido a los resultados obtenidos en la caracterización de bismutatos de litio. Se propuso emplear el cuprato de litio, efectuando una impregnado con titanio, en distintas composiciones nominales en peso. Esto con el fin de reducir la evolución de oxígeno presente en este material y estabilizar la estructura de este óxido laminar. Se obtuvo una capacidad específica de 75 mAh/g durante el primer ciclo de carga-descarga, empleando cuprato impregnado de titanio al 10 % en peso de composición nominal, estabilizándose en 40 mAh/g durante 9 ciclos, a una tasa de descarga de 1C. Estos resultados sientan precedentes para una futura aplicación en otros sistemas basados en óxidos laminares.

“Cuando creíamos que teníamos todas las respuestas,  
de pronto, cambiaron todas las preguntas”

-Mario Benedetti.

Dedicado a la memoria de José Manuel Mendoza Contreras,  
mi amigo, mi consejero, mi modelo a seguir, MI PADRE.



## AGRADECIMIENTOS

Sería un error decir que este proyecto fue realizado solo a través de mi trabajo y esfuerzo personal. Por eso quiero gastar estas líneas agradeciendo a todas las personas que me brindaron su apoyo en estos 2 últimos años.

Primeramente, quiero darle gracias a Dios por darme la oportunidad de culminar el estudio de esta maestría, así como por las bendiciones hacia mi familia y amigos. “Lámpara es a mis pies tu palabra, y lumbrera a mi camino” –Salmos 119:105.

Quiero agradecer a mi familia, porque siempre me han apoyado en cada una de las decisiones que he tomado en mi vida. A mi padre José Manuel Mendoza Contreras<sup>†</sup>, a mi madre Jovita Martínez Rocha, a mis hermanas Jocabed y Jezabel, y finalmente a mi sobrina Jeziel.

A mis amigos, por su apoyo y sus ánimos, a Saúl, Ulises, Tonatiuh, Gabriela, César, Cristian, Jaziel y Juan. A los integrantes de mi equipo de trabajo, Dr. Mario, Dr. Palma, Dr. Inti, Dr. Edgar, Carlos, Manuel y Lizbeth. Así también a las personas de la UAM-I que me brindaron su apoyo, Dr. Guadalupe, M.C. Gregorio, Lesly.

A los técnicos que me brindaron su tiempo y conocimiento para realizarlas caracterizaciones correspondientes a mi trabajo.

A mis asesores de este proyecto: Dra. Issis Cladette Romero Ibarra y Dr. Jorge Gabriel Arenas Vásquez. Por todo su conocimiento, apoyo, paciencia y sabios consejos.

Agradezco a CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología), por darme el apoyo económico para poder realizar el estudio de esta maestría.

Así también a los proyectos:

CONACYT “Red temática de almacenamiento de energía”, numero 279966.

CONACYT, proyecto número 2014-237343

Cátedras-CONACYT “Diseño y construcción de sistemas sustentables de generación y almacenamiento de energía”, número 1456.

Proyecto SIP IPN 20181907.

---

## Tabla de contenido

ABSTRACT.....	i
RESUMEN .....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
ÍNDICE DE TABLAS .....	ix
INTRODUCCIÓN .....	x
1 ANTECEDENTES .....	1
1.1 BATERÍAS DE ION LITIO .....	1
1.2 COMPONENTES DE UNA BATERÍA DE ION LITIO .....	3
1.3 MATERIALES CATÓDICOS PARA BATERÍAS DE ION LITIO .....	4
1.3.1 TIPO DE MATERIALES CATÓDICOS .....	5
1.3.2 MATERIALES CATÓDICOS COMERCIALES .....	8
1.4 ÓXIDOS LAMINARES .....	10
1.5 ÁREAS DE INVESTIGACIÓN EN BATERÍAS SECUNDARIAS DE ION LITIO.....	10
1.6 BISMUTATOS DE LITIO.....	11
1.7 CUPRATOS DE LITIO.....	13
2 PROYECTO .....	15
2.1 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO .....	15
2.2 HIPÓTESIS.....	16
2.3 OBJETIVO GENERAL.....	16
2.3.1 OBJETIVOS PARTICULARES.....	16
3 METODOLOGÍA.....	17
3.1 SÍNTESIS POR EL MÉTODO CERÁMICO.....	17
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL.....	20
3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) .....	20
3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	23
3.3 ADSORCIÓN VOLUMÉTRICA DE NITRÓGENO (BET).....	25
3.4 ENSAMBLE DE LA CELDA TIPO COMBI .....	26
3.4.1 CELDA TIPO COMBI .....	28
3.5 CALCULO DE LA ENERGÍA GRAVIMÉTRICA Y CAPACIDAD TEÓRICA .....	29
3.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	30
3.6.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	30

3.6.2	ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS) .....	32
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
4.1	BISMUTATOS DE LITIO.....	34
4.1.1	SÍNTESIS DE BISMUTATO DE LITIO .....	34
4.1.2	CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) .....	36
4.1.3	CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....	43
4.1.4	ADSORCIÓN VOLUMÉTRICA DE NITRÓGENO .....	44
4.1.5	ENSAMBLE DE CELDA TIPO COMBI .....	46
4.1.6	CARACTERIZACIÓN DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	47
4.1.7	CARACTERIZACIÓN DE CURVAS DE CARGA Y DESCARGA.....	54
4.1.8	DEGRADACIÓN DEL MATERIAL.....	60
4.2	CUPRATO DE LITIO .....	69
4.2.1	SÍNTESIS FASES DE CUPRATO DE LITIO .....	69
4.2.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	70
4.2.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	73
4.2.4	ENSAMBLE DE CELDA TIPO COMBI .....	75
4.2.5	VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	75
4.2.6	CURVAS DE CARGA Y DESCARGA.....	78
5	CONCLUSIONES .....	82
	REFERENCIAS.....	83
	GLOSARIO.....	87
	Glosario nomenclaturas .....	89
	ANEXOS .....	90
	CARTAS CRISTALOGRÁFICAS .....	90
	1. $\text{Li}_3\text{BiO}_4$ (ICSD 98-010-9087) .....	90
	2. $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ (ICSD 98-020-3031) .....	91
	3. $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ (ICSD 98-015-5950) .....	92
	4. $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ (ICSD 98-006-7150).....	93
	5. LiC (ICSD 98-005-5493).....	94

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.....	2
Figura 2.....	3
Figura 3.....	6
Figura 4.....	7
Figura 5.....	8
Figura 6.....	12
Figura 7.....	14
Figura 8.....	20
Figura 9.....	22
Figura 10.....	24
Figura 11.....	24
Figura 12.....	27
Figura 13.....	29
Figura 14.....	31
Figura 15.....	32
Figura 16.....	37
Figura 17.....	38
Figura 18.....	39
Figura 19.....	40
Figura 20.....	41
Figura 21.....	42
Figura 22.....	43
Figura 23.....	44
Figura 24.....	45
Figura 25.....	45
Figura 26.....	46
Figura 27.....	48
Figura 28.....	49
Figura 29.....	50
Figura 30.....	51
Figura 31.....	53
Figura 32.....	55



Figura 33.....	56
Figura 34.....	57
Figura 35.....	58
Figura 36.....	59
Figura 37.....	61
Figura 38.....	62
Figura 39.....	63
Figura 40.....	65
Figura 41.....	66
Figura 42.....	67
Figura 43.....	71
Figura 44.....	72
Figura 45.....	73
Figura 46.....	74
Figura 47.....	75
Figura 48.....	78
Figura 49.....	80
Figura 50.....	80
Figura 51.....	81

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.....	4
Tabla 2.....	12
Tabla 3.....	35
Tabla 4.....	65
Tabla 5.....	66
Tabla 6.....	67
Tabla 7.....	68
Tabla 8.....	70

## INTRODUCCIÓN

Actualmente las necesidades energéticas a nivel mundial son muy elevadas, así como la dependencia de energías no renovables. Una de las propuestas para atacar este problema, es el estudio e implementación de energías renovables, tales como, energía eólica, solar, entre otras. Estas energías también son llamadas energías intermitentes. Lo que quiere decir que solo se puede obtener energía en ciertos momentos del día o del año (solo en ciertas estaciones), así como en algunas regiones del mundo. Debido a esto es necesario la implementación de almacenadores de energía para abastecer la demanda energética cuando no se puede obtener energía por estos medios o se requiere transportarla a otros sitios.

Los almacenadores de energía también son empleados dentro de otra área, los dispositivos móviles, entre los que se encuentran, teléfonos móviles, laptops, automóviles eléctricos, etc., los cuales han crecido su dependencia a nivel mundial en las últimas décadas.

Los almacenadores de energía que han tenido gran utilidad en este tipo de aplicaciones han sido las baterías de ion litio. Por tanto, es necesario estudiar nuevas formas de hacer más eficiente el almacenamiento de energía en este tipo de baterías, para intentar subsanar la deficiencia en las energías intermitentes, así como abastecer su uso en dispositivos móviles.

Dentro de los componentes de una batería de ion litio, el cátodo es el más estudiado en la actualidad. Porque es el componente delimitante dentro de este tipo de baterías, proporciona la capacidad específica, la estabilidad y los voltajes de operación. Esto nos lleva a proponer un estudio enfocado a cátodos, más específicamente el estudio de materiales basados en óxidos laminares enriquecidos en litio (bismutato y cuprato de litio).

Este trabajo de tesis está dividido en 5 capítulos. En el capítulo 1 se realiza la descripción de una batería de ion litio, sus componentes, ventajas y desventajas. Así también se hablará de la importancia del estudio de los materiales catódicos para este tipo de batería, más concretamente el estudio de óxidos laminares. En el capítulo 2 se describe la propuesta de este trabajo de investigación, el planteamiento del problema, justificación del proyecto, hipótesis y objetivos. A lo largo del capítulo 3 se describe la técnica empleada para la síntesis de los materiales deseados para este proyecto, también se detalla la forma de realizar el ensamble de la celda electroquímica tipo combi y finalmente se redactan las diferentes técnicas de caracterización empleadas: estructural, microestructural y electroquímica. En el

---

capítulo 4 se analizan y discuten los resultados obtenidos después de realizar la síntesis de los materiales y las diferentes caracterizaciones realizadas tanto a los materiales como a los dispositivos. Finalmente, en el capítulo 5 se redactan las conclusiones a las que nos llevó el desarrollo de este proyecto, proponiendo así las perspectivas y el trabajo a futuro para la implementación de los cátodos basados en óxidos laminares

# 1 ANTECEDENTES

## 1.1 BATERÍAS DE ION LITIO

Desde el descubrimiento y la aplicación de la energía eléctrica, ha existido la necesidad de almacenar esta energía eléctrica, con el fin de poder ser transportada y empleada posteriormente. Sin embargo, esta no puede ser almacenada de forma directa (excepto si se emplea un capacitor electrolítico o un supercapacitor, pero esto requiere técnicas muy especializadas y tiene limitantes económicas), lo que llevo a buscar formas indirectas de contenerla. Algunas de las posibilidades son convertir la energía eléctrica en energía potencial (bombeo hidráulico), cinética (flywheels), térmica (calentadores de almacenamiento nocturno) o química.[1]

Existen diversas formas de convertir la energía eléctrica en energía química; en ejemplo es el hidrógeno, este es obtenido a través de electrolisis y posteriormente se puede obtener electricidad por medio de una celda de combustible. También debe existir una forma de almacenar la energía química, lo cual depende del tipo de conversión que se realizó.

En particular, los sistemas para el almacenamiento de energía electroquímica incluyen a las baterías, celdas de combustible y capacitores electroquímicos. A pesar de que los mecanismos de almacenamiento mencionados anteriormente y su respectiva conversión energética son diferentes, tienen similitudes electroquímicas. Las características comunes son: el proceso que suministra energía, tiene lugar en la interface electrodo-electrolito, donde el electrón es separado.[2]

Las baterías de ion litio son el método de almacenamiento de energía más empleado, gracias a la variedad de tamaños en los que se pueden manufacturar estos dispositivos, a la densidad energética y la energía específica.[2]–[4]

Existen 2 tipos de baterías utilizadas comúnmente, las primarias y secundarias. En el caso de las primarias, son baterías que solo tienen un ciclo de descarga (proceso completo de carga y descarga) y terminado este proceso la batería no puede ser recargada para reutilizarla. Las secundarias son baterías que se pueden reutilizar (recargables). [1], [5]



Existen diferentes tipos de materiales que han sido empleados para el estudio de baterías (cátodos, ánodos y electrolitos), tanto para baterías primarias como secundarias. Sin embargo, cuando se comenzaron a utilizar materiales electrolíticos que contenían litio en su composición química se observó que el litio (en forma de ion) se difundía entre la estructura del material catódico y éste se alojaba en dicha estructura. A este fenómeno se le denomina intercalación. [1] Después de observar el proceso de intercalación de este ion, se comenzaron a estudiar las baterías secundarias de ion-litio. Debido a que este tipo de dispositivos no tenían una vida útil superior a los 200 ciclos completos de carga y descarga, no pudieron ser comercializadas antes de la década de 1990 [1], [3].

Una de las características más interesantes de este tipo de baterías es: la alta capacidad de almacenamiento que poseen tanto volumétrica como gravimétricamente [3], la densidad energética (cantidad de energía que se extrae de la batería por unidad de volumen, expresada en  $\text{Wh l}^{-1}$  ó  $\text{W dm}^{-3}$ ) y la energía específica (cantidad de energía que se extrae de la batería por unidad de peso, usualmente expresada como  $\text{Wh/Kg}$ ), en comparación con otros sistemas. Como se puede apreciar en la figura 1A donde se presenta una gráfica de densidad energética contra energía específica. Donde las baterías de ion litio presentan un mejor comportamiento en comparación de otro tipo de baterías como es: plomo ácido, níquel-cadmio y níquel-metal hidruro, así también en la figura 1B se comparan las capacidades específicas para estos materiales. Por esas características las baterías de ion litio han sido los almacenadores de energía más estudiados en las últimas décadas [6]. La principal aplicación de las baterías de ion litio, es la del mercado de las aplicaciones móviles [7], porque han presentado mejores resultados en este tipo de dispositivos que otras baterías.

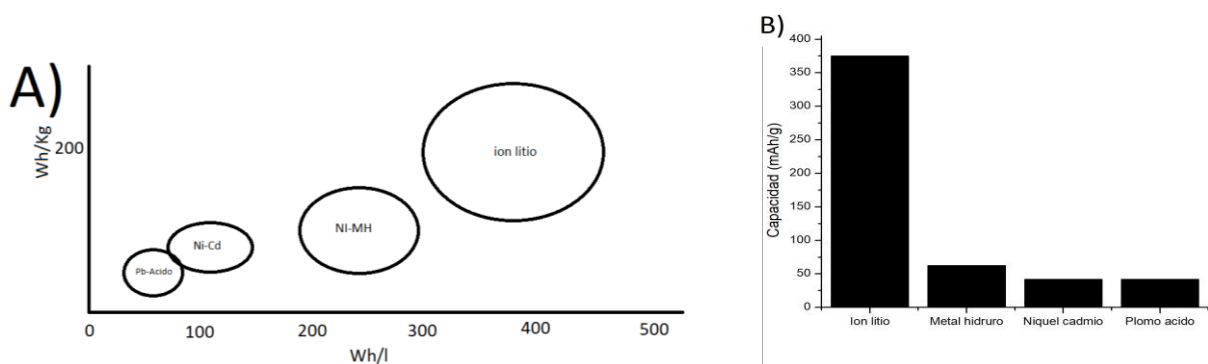


Fig. 1. A) Densidad energética ( $\text{Wh/l}$ ) y energía específica ( $\text{Wh/Kg}$ ) de algunos sistemas de materias recargables. B) Comparativa de capacidades específicas ( $\text{mAh/g}$ ) en algunos sistemas de baterías.

## 1.2 COMPONENTES DE UNA BATERÍA DE ION LITIO

El esquema típico de una batería de ion litio se puede observar en la figura 2. El sistema consta de un cátodo, un ánodo, un electrolito altamente estable, así como de un separador.

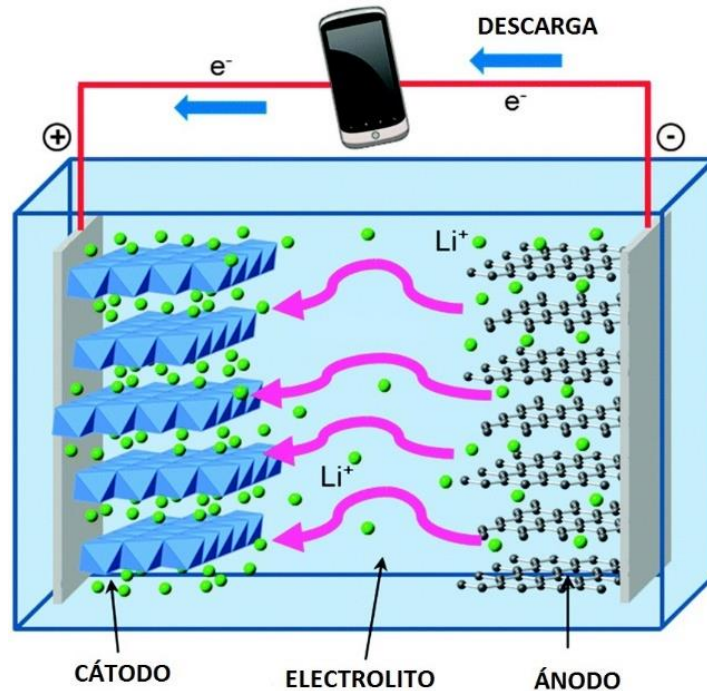


Fig. 2. Esquema de una batería de ion litio durante un proceso de descarga. Imagen modificada. Fuente (<http://infraestructura.info>)

El ánodo es el electrodo negativo dentro de una celda y está asociado a la reacción de oxidación, que libera electrones a un circuito externo. Es el lugar donde físicamente se almacena la carga. El material activo (componente principal) de este electrodo debe ser un buen reductor (donador de electrones). En una batería de ion litio se emplean materiales con estructura cristalina "abierta" para la intercalación del ion litio (por ejemplo, litio metálico). [2]–[4]

El electrolito es un material que posee una alta conductividad iónica y se coloca entre el electrodo positivo y negativo de una celda. Su función principal es la de transportar los iones litio, desde un electrodo hasta el otro. Usualmente son líquidos, pero también los hay no acuosos, en gel y sólidos. Uno de los electrolitos líquidos más empleados es el hexafluorofosfato de litio. La estabilidad del electrolito depende de la composición del mismo, haciendo funcionar la batería en una determinada ventana de potencial. [2]–[4]

El separador es una barrera física que evita el contacto directo entre los electrodos positivo y negativo para prevenir un corto circuito. Cuando se emplea un electrolito sólido o en gel, este puede también fungir como separador. En el caso de que el electrolito sea líquido se emplea una película microporosa (por lo general de polipropileno). El separador debe ser permeable a los iones y debe ser inerte al ambiente de la batería. [2]–[4]

El cátodo es el electrodo positivo dentro de la celda y está asociado a las reacciones de reducción, que gana electrones de un circuito externo. Este debe ser un material que sea aceptor de electrones. Este es el componente limitante respecto a la capacidad específica y ciclabilidad, en una batería de ion litio. Es necesario el estudio de estos materiales para aumentar las capacidades de almacenamiento, aumentar el número de ciclos de carga y descarga o la ciclabilidad, reducir la toxicidad de los materiales que lo componen o aumentar los voltajes de operación. [1][2]

### 1.3 MATERIALES CATÓDICOS PARA BATERÍAS DE ION LITIO

En tiempos recientes con la constante evolución de los dispositivos que hacen uso de las baterías de ion litio, han surgido nuevas necesidades en las propiedades de estos almacenadores. Ejemplo de ello, es una alta densidad y poder de energía, así como una alta ciclabilidad. Como caso particular, para emplear una batería en los dispositivos móviles se debe contar una densidad energética entre 140-150 Wh Kg<sup>-1</sup> [8]. En la tabla 1, podemos observar la comparación de la energía gravimétrica específica teórica y densidad energética volumétrica para los materiales catódicos comerciales más usados. Cobaltato de litio (LiCoO<sub>2</sub>), niquelato de litio (LiNiO<sub>2</sub>), manganato de litio (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y ortofosfato de hierro litio (LiFePO<sub>4</sub>). La diferencia que presentan estos materiales están asociadas a los pesos moleculares y potencial nominal de cada material.

Tabla 1. Comparación de la energía gravimétrica específica teórica (Wh Kg<sup>-1</sup>) y densidad energética volumétrica (Wh l<sup>-1</sup>), para varios materiales catódicos comerciales.

Material catódico	LiCoO <sub>2</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LiFePO <sub>4</sub>
Wh Kg <sup>-1</sup>	510	640	420	578
Wh l <sup>-1</sup>	2600	3000	1700	2000

Es importante el estudio de los materiales catódicos, ya que algunas de las características más relevantes en las baterías de ion litio están determinadas por las capacidades del material, como por ejemplo la capacidad específica.

Whittingham S. y colaboradores[4] proponen una serie de características que debe cumplir un material catódico para ser llamado un “buen material catódico”, las cuales son:

- 1) El material debe ser fácil de reducir y oxidar, como por ejemplo un metal de transición.
- 2) El material debe reaccionar con el litio de una manera reversible.
  - a) Esto significa que debe haber un proceso de intercalación dentro de la estructura, esencialmente esta estructura no debe verse modificada con la adición del litio.
- 3) La reacción del material con el litio debe ser de una alta energía libre.
  - a) Alta capacidad, preferentemente un litio por metal de transición.
  - b) Alto voltaje, preferentemente alrededor de 4V (esto también puede estar limitado por la estabilidad del electrolito a utilizar)
  - c) Esto llevaría a un almacenamiento de alta energía.
- 4) El material debe reaccionar con el litio rápidamente, tanto en la inserción, como en la extracción.
  - a) Esto llevaría a una alta densidad de poder.
- 5) El material debe ser buen conductor electrónico, preferentemente un metal.
  - a) Esto ayudara a extraer o adicionar electrones durante la reacción electroquímica.
- 6) El material debe ser estable, esto quiere decir, la estructura del material no debe cambiar o en otras palabras no se debe degradar.
- 7) El material debe ser de bajo costo.
- 8) El material debe ser benigno al medio ambiente.

### 1.3.1 TIPO DE MATERIALES CATÓDICOS

Los materiales empleados como cátodos para las baterías secundarias de ion litio, son clasificadas con respecto a la estructura cristalina que presentan. Las estructuras son: tipo espinela [1]–[5], [9], [10], tipo olivina [1]–[5], [8], [10]–[13] y óxidos laminares [1]–[5], [10], [14]. Las propiedades electroquímicas y la estabilidad estructural de la batería están relacionadas con el tipo de estructura que tiene el material catódico.



### 1.3.1.1 ESTRUCTURA TIPO ESPINELA

Los materiales de tipo espinela, también son conocidos como óxidos tridimensionales, ya que este tipo de estructura tiene una difusión del ion litio en 3 dimensiones. En la figura 3 se muestra la estructura genérica de este tipo de materiales. Se representa al metal central como el centro del tetraedro, al oxígeno en cada vértice del tetraedro y finalmente el litio como los círculos que están fuera del tetraedro. Entre los óxidos con estructura de espinela se encuentran el  $\text{LiMnO}_4$ ,  $\text{LiNiVO}_4$ ,  $\text{LiCoVO}_4$  y el  $\text{V}_2\text{O}_5$ , entre otros. [1]–[5], [9], [10]

Una de las principales ventajas que tiene este tipo de estructura sobre las de tipo óxido laminar, es la estabilidad estructural, ya que los enlaces metal-óxido del material están unidas por enlaces químicos fuertes. Esto ayuda a mantener la estructura inicial aun después de haber extraído el ion litio del material.

Una desventaja que presentan estas estructuras es la cantidad de iones litio que puede estar contenida en la estructura. Por ejemplo los materiales que tiene como agente activo al manganeso con estructura espinal, presentan una capacidad de entre 110-120 mAh/g. [5]

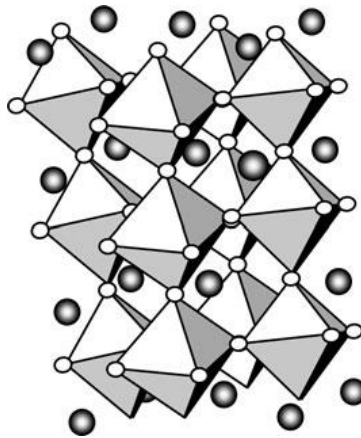


Fig. 3. Estructura tipo espinela [8]. Se representa al metal central como el centro del tetraedro, al oxígeno en cada vértice del tetraedro y finalmente el litio como los círculos que están fuera del tetraedro.

### 1.3.1.2 ESTRUCTURA TIPO OLIVINA

Este tipo de estructura es muy similar a la de tipo espinela, es una estructura de tipo óxido tridimensional ya que la difusión del ion litio es en 3 dimensiones. El primer material en presentar esta estructura fue el  $\text{LiFePO}_4$ . En la figura 4 se muestra la estructura cristalina del  $\text{LiFePO}_4$ , [1]–[5], [8], [10]–[13]. Donde están representados los átomos de hierro con esferas de color dorado, el fósforo con plateado, el oxígeno con rojo y finalmente el litio con verde. Presenta las mismas ventajas que la estructura espinela, aumentando que se tiene un bajo costo de producción. Las desventajas también son las mismas, agregando las que son intrínsecas del material y no de la estructura. Por ejemplo, el funcionamiento deficiente que presentan a temperatura ambiente.

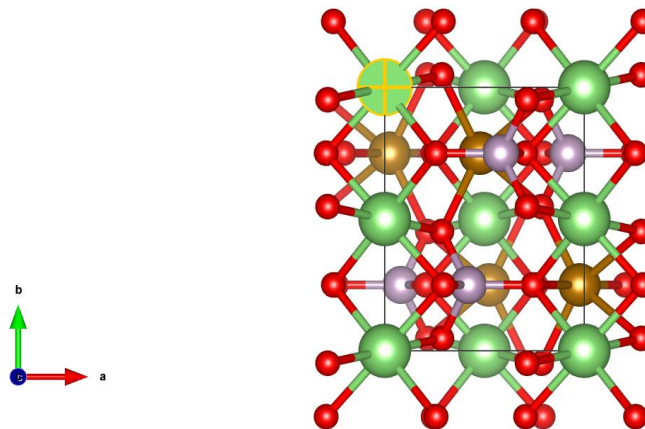


Fig. 4. Estructura cristalina de  $\text{LiFePO}_4$ , puntos rojos (O), verdes (Li), dorados (Fe) y plateados (P).[15]

### 1.3.1.3 ESTRUCTURA TIPO ÓXIDO LAMINAR

Los materiales de tipo óxido laminar, también son conocidos como óxidos bidimensionales, ya que este tipo de estructura tienen una difusión del ion litio en 2 dimensiones. En la figura 5 se muestra la estructura genérica de este tipo de materiales. Se representa al metal central como el centro del tetraedro, al oxígeno en cada vértice del tetraedro y finalmente el litio como los círculos que están fuera del tetraedro. Entre los óxidos con estructura de óxido laminar se encuentran el  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  y  $\text{LiVO}_2$ , entre otros. [1]–[5], [10], [14]

La ventaja que tienen estos materiales es que algunos son ricos en ion litio, esto se resume en que la capacidad teórica de estos óxidos es muy superior a la que pueden presentar las estructuras de tipo espinela. Como por ejemplo el cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) que presenta

una capacidad teórica de 490 mAh/g [16]–[19], mientras que el bismutato de litio ( $\text{Li}_x\text{BiO}_y$ ) posee un máximo de 530 mAh/g [20].

Una de las principales desventajas, es su estabilidad estructural, ya que las estructuras metal-óxido del material unidas por enlaces débiles (fuerzas de Van der Waals), esto ayuda a una mejor difusión del ion litio, pero la estructural del material se ve comprometida (la estructura puede colapsar al extraer los iones de litio). Esto limita la cantidad de iones litio que se pueden reincorporar a la estructura inicial. Esto se resume en una pérdida de capacidad específica.

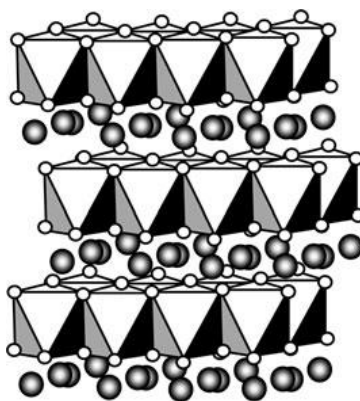


Fig. 5. Estructura de óxido laminar [8]. Se representa al metal central como el centro del tetraedro, al oxígeno en cada vértice del tetraedro y finalmente el litio como los círculos que están fuera del tetraedro.

### 1.3.2 MATERIALES CATÓDICOS COMERCIALES

Dentro de los materiales catódicos comerciales, destacan 3 que son los más empleados a nivel industrial actualmente, cobaltato de litio ( $\text{LiCoO}_2$ ), manganato de litio ( $\text{LiMnO}_2$ ) y ortofosfato de hierro litio ( $\text{LiFePO}_4$ ).

El  $\text{LiCoO}_2$ , es un material de tipo óxido laminar que es empleado comercialmente, aunque presenta una capacidad teórica de 274 mAh/g, que es superior a la del  $\text{LiFePO}_4$  (150 mAh/g), tiene la desventaja de que el material activo (Co) es tóxico y de baja abundancia en la corteza terrestre (esto aumenta los costos de producción). Se debe tener extrema precaución en la forma en que este tipo de cátodo es desechado [3]. Así como la estabilidad que presenta, inferior a los 300 ciclos.

El  $\text{LiMnO}_2$ , es también un material de tipo óxido laminar, que presenta una capacidad teórica de 120 mAh/g, mientras que la capacidad específica (capacidad real que posee el material a ciertas condiciones de uso) es muy cercana a la teórica. Tiene una mayor estabilidad que el  $\text{LiCoO}_2$ . Las principales desventajas que presentan los materiales basados en manganeso, es su baja capacidad (en comparación con otros cátodos comerciales), la abundancia del material activo (Mn) en la corteza (al ser poco abundante, aumentan los costos de producción) y la toxicidad (esto dificulta la forma de desechar y reutilizar el material activo).

Uno de los acontecimientos más relevantes en la investigación de este tipo de baterías se dio a mediados de la década de 1990. Cuando se implementó el ortofosfato de hierro litio ( $\text{LiFePO}_4$ ) como material catódico, ya que este fue el primer material capaz de soportar más de 1000 ciclos completos de carga y descarga sin desestabilizarse (perder capacidad específica), así como una capacidad teórica de 170 mAh/g [1], [4], [10] y baja toxicidad.[8] Esto lo convirtió rápidamente en el material catódico más empleado a nivel industrial. Pese a todas las virtudes que presenta este material, tiene algunas desventajas, una es la capacidad específica que posee (150 mAh/g). En la actualidad se busca tener mayores capacidades sin tener la necesidad de aumentar mucho el tamaño de las baterías, por ello se busca emplear materiales que posean una mayor capacidad por una menor unidad de peso. Otra desventaja es la baja conductividad que presenta a temperatura ambiente, lo que se resume en: solo a bajas corrientes se puede obtener una capacidad específica cercana a la teórica.

Para mejorar los puntos mencionados anteriormente es necesario el estudio de materiales catódicos, con la finalidad de aumentar la eficiencia de los dispositivos ya existentes o proponer nuevos tipos de cátodos.

Los materiales más prometedores son los óxidos laminares, principalmente por la capacidad específica que presentan. El objetivo es subsanar las deficiencias que presentan con respecto al tiempo de vida.

## 1.4 ÓXIDOS LAMINARES

A lo largo de las últimas décadas se han estudiado diferentes tipos de materiales para su uso como cátodos en baterías de ion-Li, entre los cuales resaltan los llamados óxidos laminares. Estos destacan por que en su mayoría presentan una capacidad teórica superior a la que poseen materiales actualmente comerciales, como el  $\text{LiFePO}_4$  [21]. También, casi por regla general poseen una energía específica mayor. [2]–[4]

Una de las principales desventajas de este tipo de materiales es la baja estabilidad que poseen, esto se ve reflejado en los ciclos completos de carga y descarga que soportan estos cátodos antes de comenzar a perder capacidad específica. Esta pérdida se presenta por 2 razones: la principal es porque la estructura de este tipo de materiales tiende a colapsar, al extraer el ion litio, dificultando la intercalación del ion. Este problema es intrínseco del tipo de estructura. La otra razón es, independiente del tipo de estructura, la evolución de oxígeno. Esto se refiere a que el oxígeno de la estructura catódica propicia la formación de otras especies (no deseadas)[22]–[24]. Una propuesta para evitar esta evolución de oxígeno es la mencionada por Ramos Sánchez G y colaboradores, la cual consiste en reducir la ventana de potencial que se aplica al dispositivo a ciclos de C/10 [24]. Este estudio menciona que se pierde capacidad específica, pero se gana estabilidad. Otra propuesta es la de Ruther R. donde se adiciona un elemento que tenga mayor densidad de estados que el oxígeno [25].

## 1.5 ÁREAS DE INVESTIGACIÓN EN BATERÍAS SECUNDARIAS DE ION LITIO

Existen diversas áreas de oportunidad en el estudio de materiales catódicos, tales como:

- Estudio de nuevos materiales para su uso catódico.[8], [9], [14], [20]. En esta área se busca implementar materiales que no se hayan ocupado anteriormente en las baterías de ion litio. También se estudian materiales que ya se estén implementando como cátodo, buscando controlar su morfología, reducir su tamaño y aumentar su área específica. Estas propiedades se pueden modificar por medio de diversos métodos de síntesis.
- Mezclas físicas entre diferentes materiales catódicos: [14], [16], [17], [19], [26] Esta propuesta consiste en mezclar de manera no reactiva 2 materiales catódicos, uno que presente una alta ciclabilidad y otro que posea una alta capacidad teórica. Con la finalidad de buscar una sinergia entre ambos materiales. Se han estudiado pocas propuestas de mezclado, entre las cuales destaca la mezcla de cuprato de litio

( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) con  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [14], donde el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  presenta una gran capacidad teórica (490 mAh/g)[14], [19] y baja ciclabilidad. Al mezclar el cuprato de litio con el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se observa una alta ciclabilidad, sin embargo, la capacidad específica se vio reducida drásticamente (95 mAh/g).

- Dopajes y soluciones sólidas [5], [25], [27], [28] . Esta es una propuesta para evitar la inestabilidad de los materiales de tipo óxido laminar. En primer lugar, se debe proponer un elemento de radio iónico más grande y que presente el mismo estado de oxidación que el átomo a sustituir, con la finalidad de contrarrestar la baja estabilidad estructural que poseen estos materiales. Así también, es una propuesta para aquellos materiales que son susceptibles de presentar la evolución de oxígeno, buscando un elemento (dopaje) que sea más a fin de oxidarse que el mismo oxígeno (y que presente mayor densidad de estados). Dentro de los trabajos más recientes está el trabajo de Vondrák y colaboradores, en el cual sintetizan  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  dopado con molibdeno al 5 y 10 % en peso, obteniendo en el caso del dopaje al 5% muy poca variación en las pruebas de carga y descarga, en comparación con el material sin dopar, la principal ventaja del material dopado radica en el hecho de que aumentó su estabilidad térmica, con lo cual se pudo descargar y cargar la batería a una mayor temperatura sin que esta viera reducida su capacidad específica.
- Preparación de nanocompuesto [29]–[32]. Son estructuras mesoporosas de carbón que soportan al material activo para mejorar el contacto del material con el electrolito, además estas mismas estructuras funcionan como conductores iónicos. Con los que se busca obtener la capacidad específica más cercana a la teórica.

## 1.6 BISMUTATOS DE LITIO

Uno de los materiales propuestos para este proyecto es el bismutato de litio de fórmula general  $\text{Li}_x\text{BiO}_y$ . Es un material poco estudiado y se pueden sintetizar un total de 6 fases diferentes en función del contenido de litio en su estructura:  $\text{LiBiO}_2$ ,  $\text{LiBiO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{BiO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{BiO}_4$ ,  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ ,  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ . En la figura 6 podemos observar la estructura cristalina de las fases deseadas para este trabajo. Las cuales son: A)  $\text{Li}_3\text{BiO}_4$ , B)  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ , C)  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ . Donde están representados los átomos de bismuto con una esfera de color morado, los átomos de oxígeno en esferas de color rojo y finalmente el litio con esferas de color verde. Una de las ventajas de este material es que presenta mejores capacidades teóricas que el  $\text{LiFePO}_4$  [20]. La razón por la que se eligieron estas 3 fases, fue por la capacidad teórica que estas presentan, así como la energía mínima necesaria para generar una conducción del ion litio, que fue calculada por Subban V. y colaboradores. [20]

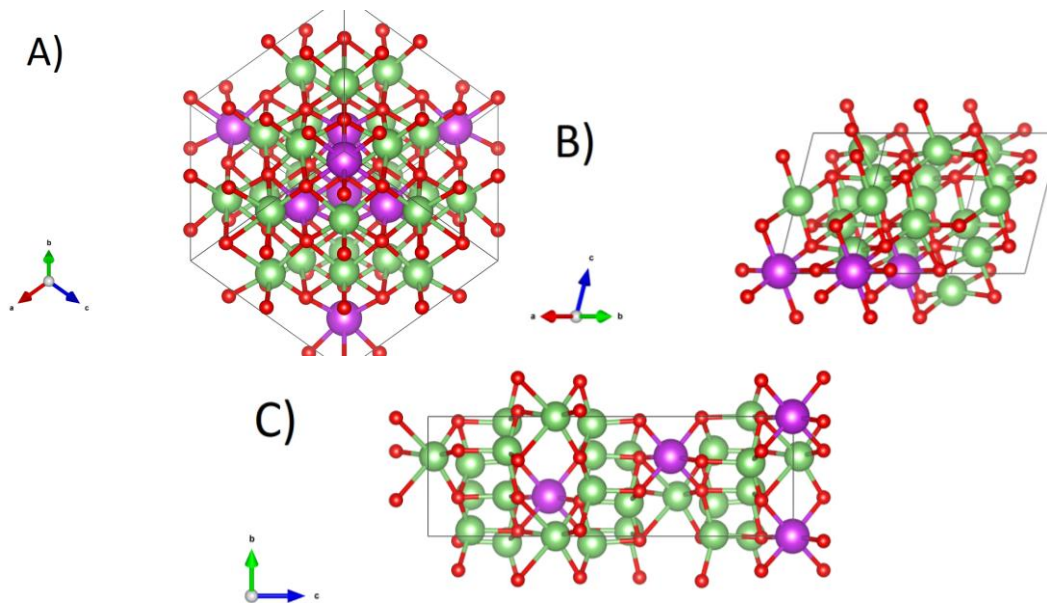


Fig. 6. Estructura cristalina de bismutato de litio A)  $\text{Li}_3\text{BiO}_4$ , B)  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ , C)  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ . Puntos morados (Bi), rojos (O) y verdes (Li).[15]

En la tabla 2, se puede observar que cada fase presenta una capacidad específica teórica diferente. Esta capacidad específica fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$C = nF/M$$

Donde “C” es la capacidad específica, “n” es el número de átomos de litio dentro de la estructura del material, “F” es la constante de Faraday y “M” es el peso molecular de la estructura.

Tabla 2. Capacidad teórica de las diferentes fases de  $\text{Li}_x\text{BiO}_y$ .

Material	Capacidad teórica (mAh/g)
<b><math>\text{LiBiO}_2</math></b>	110
<b><math>\text{LiBiO}_3</math></b>	102
<b><math>\text{Li}_3\text{BiO}_3</math></b>	289
<b><math>\text{Li}_3\text{BiO}_4</math></b>	274
<b><math>\text{Li}_5\text{BiO}_5</math></b>	414
<b><math>\text{Li}_7\text{BiO}_6</math></b>	530

Aunque este material posee unas capacidades teóricas superiores a la que presenta el  $\text{LiFePO}_4$  (150 mAh/g), [8] presenta una baja estabilidad estructural, esto produce que la capacidad disminuya drásticamente después de un ciclo de carga y descarga. Dando como resultado capacidades por debajo de 30 mAh/g. Este tipo de comportamiento no es viable

para su funcionamiento en baterías de ion-litio.[20] Cabe mencionar que solo existe un reporte del uso de los bismutatos de litio con material catódico en baterías de ion litio, que fue publicado en 2015. [20]

En este trabajo buscamos estudiar estos materiales para realizar una propuesta de la estabilidad del mismo. Asimismo, buscar la forma de estabilizar la estructura (de ser posible). Ya que teóricamente es un material altamente prometedor.

## 1.7 CUPRATOS DE LITIO

Otro material a estudiar es el cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ), el cual es un material catódico de tipo de óxido laminar y presenta una capacidad teórica de 490 mAh/g. Aunque posee un gran potencial, tiene la desventaja de tener una baja estabilidad, lo que conlleva a una baja ciclabilidad [16]–[19], [21], [24], [25], [32]–[36]. En la figura 7 podemos apreciar la estructura cristalina del cuprato de litio. Donde están representados los átomos de cobre con esferas de color azul, los de oxígeno con esferas de color rojo y finalmente el litio con esferas de color verde. El tipo de estructura cristalina es la ortorrómbica.

Los óxidos laminares por su estructura son susceptibles a presentar una baja estabilidad, pero en el caso del cuprato se lleva a cabo otro proceso que reduce aún más dicha estabilidad. Este proceso se conoce como la evolución de oxígeno [23], [24]. Es resultado de la densidad de estados que presenta [36], [37], esto se puede resumir como, la facilidad que tiene un elemento de atraer la carga suministrada. Para este caso particular, el oxígeno tiene una mayor densidad de estados que el cobre. Por lo cual se fomenta la formación de especies oxigenadas.

Uno de los primeros trabajos donde se abordan los cupratos de litio es el reportado por Prakash A. S. y colaboradores [19], donde se sintetizaron distintas fases de cuprato, ninguna de las fases obtenidas mostró un comportamiento significativo, salvo la fase de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . En la caracterización electroquímica se obtuvieron capacidades de 100 mAh/g, sin embargo, el material catódico presentó una baja estabilidad, ya que la capacidad teórica decae un ~70% en el segundo ciclo de las pruebas de carga y descarga, a una velocidad de C/10.



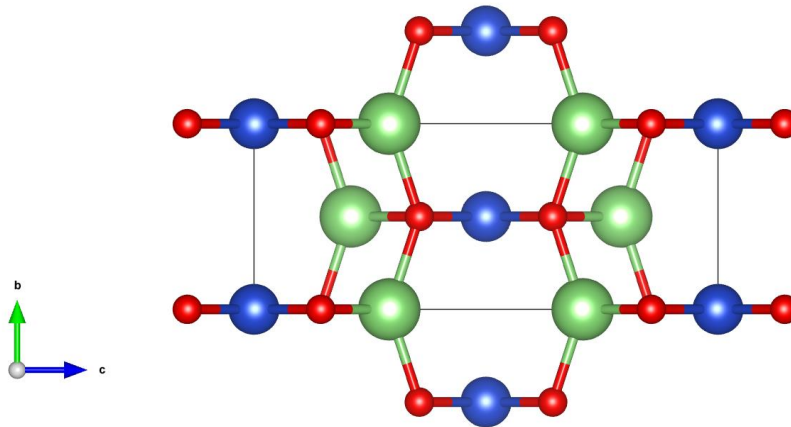


Fig. 7. Estructura cristalina de cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ). Puntos azules (Cu), rojos (O) y verdes (Li). [15]

Se han reportado algunos trabajos que buscan estabilizar la estructura del cuprato de litio, entre los que destaca el trabajo de Ramos G. y colaboradores [24], en el cual para disminuir la degradación del material, decidieron delimitar la ventana de potencial a la cual están haciendo trabajar la batería, de 2 a 3.8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , cuando la ventana normalmente empleada en esta prueba es de: 1.5 a 4.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Además, se retuvo la capacidad específica a 100 mAh/g. Con esto consiguieron aumentar la ciclabilidad, manteniendo la carga por 60 ciclos.

Otro de los trabajos realizados para estabilizar la estructura de este material, lo efectuaron Wizen N. y colaboradores [17], al realizar una mezcla física del cuprato de litio con manganato de litio. Donde el manganato proporciona la ciclabilidad mientras que el cuprato la capacidad, trabajando de forma sinérgica. Aunque el comportamiento resultante es muy similar al del manganato solo.

Finalmente, otro trabajo bastante interesante es el propuesto por Li T. y colaboradores [32]. En este proyecto los autores buscaron sintetizar un nanocompuesto, entre varias fases de cuprato de litio, con el fin de evitar la degradación del mismo y facilitar la transición entre las fases. Obtuvieron resultados de 550 mAh/g, aunque cabe resaltar que la tasa de descarga es bastante baja, de alrededor C/30 (Ver C-rate en el glosario).

## 2 PROYECTO

### 2.1 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

Hoy en día con la evolución de los dispositivos móviles y dependencia de los mismos, se requieren baterías con mayor energía gravimétrica (energía almacenada por unidad de peso), con mayores tiempos de vida (ciclabilidad).

En la actualidad las baterías de ion litio comerciales, presentan desventajas significativas. Éstas abarcan la baja abundancia y toxicidad del material activo, la baja capacidad específica y por lo cual se han hecho distintos estudios. Esto con el fin de subsanar la mayor cantidad de deficiencias presentadas por este tipo de baterías.

Dentro de los materiales que se han estudiado recientemente, los que presentan una estructura tipo espinela y olivina, han mostrado una mejor ciclabilidad (estabilidad estructural), con una capacidad específica de alrededor de 100-150 mAh/g.

Sin embargo, los óxidos de tipo laminar han presentado una mayor capacidad específica en los primeros ciclos de carga y descarga. Como por ejemplo el cobaltato de litio, presenta una alta capacidad específica (274 mAh/g a una velocidad de C/10) en comparación con el  $\text{LiFePO}_4$  que es de 150 mAh/g. Aunque el material (cobaltato) es tóxico, lo que conlleva a tener extremas precauciones al ensamblar y desechar este tipo de baterías. Puede llegar a ser reactivo a algunos tipos de electrolito, provocando complicaciones en el funcionamiento de las baterías, que podría resultar en la explosión de las mismas. Así mismo la abundancia de este material en la corteza terrestre es de 20 ppm, siendo el 30<sup>º</sup> elemento con mayor abundancia.

Como consecuencia, este trabajo consiste en el estudio de óxidos laminares enriquecidos de litio (bismutatos y cupratos de litio), ya que son materiales que presentan una alta capacidad teórica, baja toxicidad y alta abundancia en la corteza terrestre (sin considerar el litio). México es el tercer y décimo productor a nivel mundial de bismuto (2017) [38] y cobre (2017) [39] respectivamente. Lo que vendría traducido en un aumento en la utilización de los recursos naturales producidos en nuestro país. Por lo cual los cupratos y bismutatos de litio son candidatos idóneos para su estudio como materiales catódicos.

## 2.2 HIPÓTESIS

Se propone incrementar la capacidad gravimétrica en baterías de ion litio, por medio de la síntesis por estado sólido de óxidos laminares enriquecidos en litio, que permita emplear materias primas de bajo costo, menor impacto ambiental y revalorización de recursos naturales a nivel nacional.

## 2.3 OBJETIVO GENERAL

Evaluar electroquímicamente óxidos laminares enriquecidos en litio (bismutatos y cupratos de litio), que presentan una baja toxicidad, así como alta capacidad teórica y abundancia en México, con potencial aplicación en baterías de ion litio.

### 2.3.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar los óxidos laminares basados en bismutatos de litio  $\text{Li}_x\text{BiO}_y$  ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ) y cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ).
- Caracterizar estructural y microestructuralmente los óxidos laminares sintetizados.
- Evaluar el comportamiento del titanio incorporado en la estructura de los óxidos laminares enriquecidos en litio, con posible aplicación en materiales catódicos en una batería de ion-litio.
- Caracterizar estructural y microestructuralmente los cupratos de litio con titanio impregnado en la estructura.
- Caracterizar electroquímicamente por las técnicas de voltamperometría cíclica y cronopotenciometría (curvas de carga y descarga) los cátodos obtenidos a partir de los óxidos laminares enriquecidos en litio.
- Realizar una caracterización superficial los bismutatos de litio, a través de la técnica de XPS.
- Caracterizar electroquímicamente los cátodos obtenidos a partir de los cupratos de litio, con titanio impregnado en la estructura.

### 3 METODOLOGÍA

En este capítulo abordaremos la metodología de síntesis, así como las técnicas de caracterización estructural y microestructural. La metodología para realizar el ensamble de una celda electroquímica tipo combi y las técnicas de caracterización electroquímicas.

#### 3.1 SÍNTESIS POR EL MÉTODO CERÁMICO

El método de síntesis empleado en este proyecto es el método por estado sólido o también llamada método cerámico. La síntesis por la técnica de estado sólido es la más utilizada para la obtención de materiales sólidos policristalinos. Primero, se mezclan mecánicamente los precursores que se encuentran en estado sólido. Estos precursores o materiales no reaccionan entre ellos a temperatura ambiente, por lo que es necesario someterlos a alta temperaturas incluso hasta los 1500 °C, para así favorecer una reacción química. Los factores que determinan la temperatura de síntesis son, las propiedades estructurales, el área superficial y la reactividad de los precursores, así como las condiciones y la energía libre asociada a la reacción.[40]

A continuación, se explican los pasos de síntesis:

##### Precursores

Los materiales precursores, son materiales sólidos (de grano fino si es posible), que contengan los elementos que conforman el material deseado. La selección de estos materiales depende de: su reactividad en las condiciones deseadas, de la naturaleza del material a obtener. Los precursores deben de estar completamente secos para su utilización.

##### Materiales:

A continuación, se enuncian los precursores empleados en este trabajo y sus propiedades fisicoquímicas más importantes: [41]

Óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), marca Meyer, con 98% de pureza.

- Masa molar: 465.96 g/mol.
- Apariencia: Cristales o polvo color amarillo.
- Densidad: 8.90 g/cm<sup>3</sup>, en sólido.
- Punto de fusión: 817 °C.
- Punto de ebullición: 1890 °C.
- Insoluble en agua.
- Soluble en ácidos.

Óxido de litio ( $\text{LiO}_2$ ), marca Aldrich, con 97% de pureza.

- Masa molar: 29.88 g/mol.
- Apariencia: Sólido blanco.
- Densidad: 2.013 g/cm<sup>3</sup>.
- Punto de fusión: 1438 °C.
- Punto de ebullición: 2600 °C
- Reacciona violentamente con agua, formando LiOH.

Óxido de cobre II ( $\text{CuO}$ ), marca Meyer, con 99% de pureza.

- Masa molecular: 79.545 g/mol.
- Apariencia: polvo negro.
- Densidad: 6.315 g/cm<sup>3</sup>.
- Punto de fusión: 1326 °C.
- Punto de ebullición: 2000 °C.
- Insoluble en agua.

## Mezclado

Después de que los materiales precursores han sido pesados, en la cantidad requerida para obtener el producto final, estos deben ser mezclados. Para pocas cantidades es posible hacer un mezclado manual, empleando un mortero. Para facilitar la homogenización del mezclado se emplean líquidos orgánicos volátiles, de preferencia acetona o alcohol. Durante el proceso de mezclado este líquido se evapora. Para cuando las cantidades de material a obtener son mayores a 20 gramos, se recomienda emplear la técnica de molienda mecánica o reactiva (ball milling).

Crisol para la reacción.

Cuando se requieren altas temperaturas para llevar a cabo la reacción, es necesario elegir un contenedor de un material que resista dicha temperatura y que además sea inerte a la reacción. Para este proyecto se empleó crisoles de porcelana, pudiendo soportar la temperatura de síntesis empleada, sin intervenir en el proceso de síntesis.

Temperatura.

La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción depende en gran medida de la reactividad de los precursores. Otros puntos a considerar son: el control de la temperatura (la temperatura debe ser exacta o se puede trabajar en un intervalo), control de la atmósfera, la naturaleza de la reacción química, entre otros.

En la figura 8. [42] se muestra el desarrollo experimental para la síntesis de estado sólido, empleada en esta tesis con el fin de obtener los óxidos laminares enriquecidos en litio y la cual se resume en los pasos siguientes:

- Pesar los precursores, tomando en cuenta la relación estequiométrica.

Para los bismutatos de litio:



Para el cuprato de litio:



- Estos precursores son llevados a un proceso de molienda mecánica, empleando un mortero, con el fin de obtener una mezcla homogénea.
- Posteriormente se coloca la mezcla a un crisol de porcelana, el cual será sometido a una temperatura y tiempo ideal para llevar a cabo la síntesis del material deseado.
- Al terminar el proceso de síntesis, se obtiene el material en forma de pastilla, la cual se pulveriza.

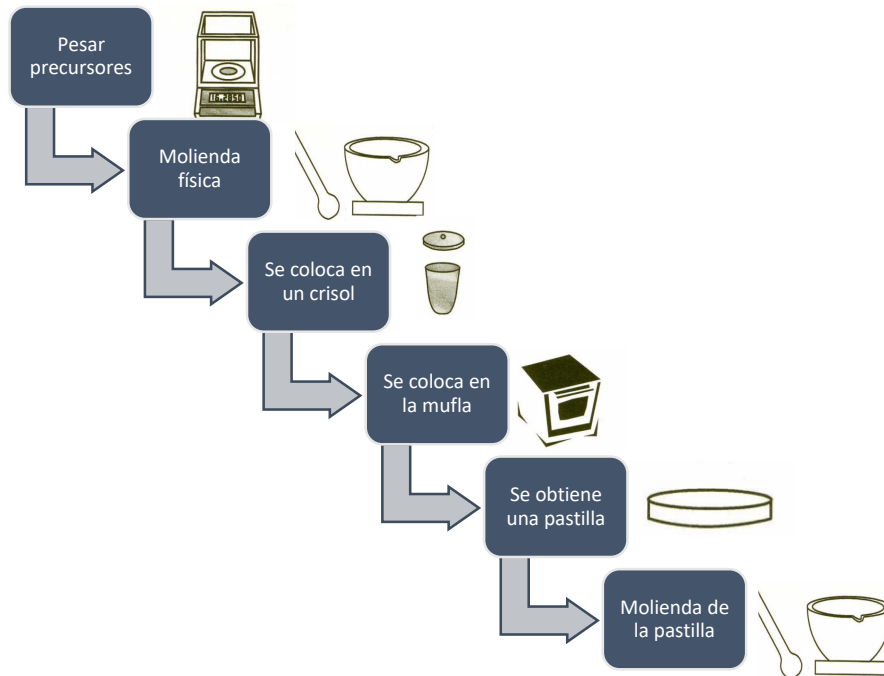


Fig. 8. Diagrama del método de síntesis por estado sólido

Este método es altamente empleado para la síntesis de materiales catódicos de baterías de ion litio[5], principalmente por su aplicación fácil. Asimismo, se obtienen materiales altamente cristalinos y los precursores tienden a ser más baratos. Por otro lado, presenta varias desventajas como: la ausencia de control en el tamaño de partícula y la morfología, además de largos tiempos de síntesis.

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

### 3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino, que tiene como fundamento la ley de Bragg.

La difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en esa dirección. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante; cuando la

diferencia de fase es de 180 grados, las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de un gran número celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X. [43], [44]

La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero  $n$  de la longitud de onda. En un cristal, la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es  $2d\sin\theta$  donde  $d$  es la distancia entre los planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina. Es decir, para que se observe interferencia constructiva de rayos X a un ángulo de observación  $2\theta$ , se debe cumplir la expresión conocida como Ley de Bragg:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . [43], [44]

Como en el caso de la dispersión elástica por un átomo, la difracción cristalina se puede interpretar como la reflexión especular de los rayos X por todos los planos del cristal a un ángulo  $\theta$  del haz incidente y separados entre sí por la distancia  $d$  que cumple la ley de Bragg. Por este motivo, los puntos del patrón de difracción se denominan “reflexiones”.

El patrón de difracción de los materiales contiene, características de la micro y macro estructura de la muestra a estudiar. Con la posición de los picos de difracción es posible estudiar: parámetros de red, grupo espacial, composición química, macrostres, así como la calidad de fases contenidas en la muestra. Así también con la intensidad del pico podemos obtener: información sobre la estructura cristalina, textura o la cantidad de fases en la muestra. Finalmente, el ancho de pico nos puede dar características como el tamaño de la cristalita [45]. En la figura 9 podemos observar un ejemplo de un difractograma o patrón de difracción de rayos X.

Para poder determinar que material está presente en la muestra es necesario realizar una comparativa con patrones obtenidos con anterioridad de distintos materiales de alta pureza. Estos patrones son conocidos como “cartas cristalográficas”.



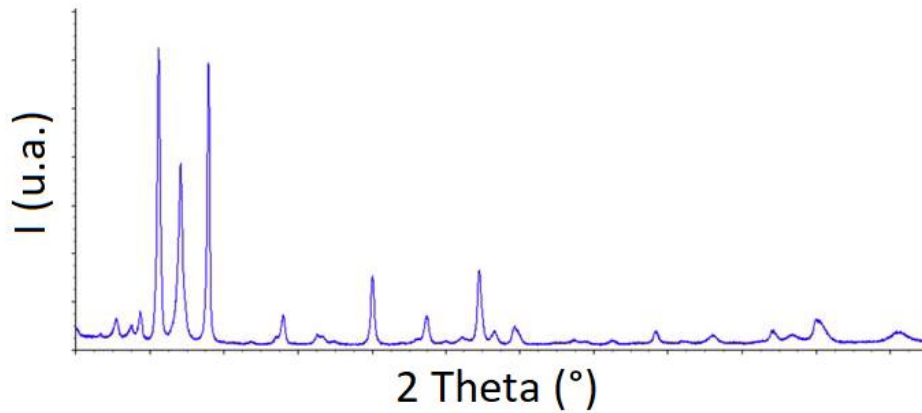


Fig. 9. Ejemplo de un patrón de difracción [43]

Para este estudio, se emplea esta técnica con el fin de comprobar la obtención de las fases deseadas, así como la pureza de las mismas (reacción de todo el precursor y la ausencia de fases secundarias).

### 3.2.1.1 Ecuación de Scherrer

Esta ecuación es empleada en difracción de rayos X y cristalografía. La cual nos da como resultado un aproximado del tamaño de cristalita del material que se está analizando. Esta ecuación se escribe de la siguiente manera: [45]

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(3)$$

Donde:

T= Tamaño de cristalita.

K= Factor de forma, este valor está muy cerca de la unidad y es adimensional. Es típicamente 0.9, pero varía según la forma cristalina del material.

$\lambda$ = Es la longitud de onda de los rayos X.

$\beta$ = Valor del ancho medio del pico a evaluar.

$\cos\theta$ = coseno del ángulo de Bragg del pico a evaluar.

En este escrito de tesis, se aplica esta ecuación, con el fin de obtener el tamaño aproximado de cristalita que presentan nuestros materiales. Así también el equipo utilizado fue un difractor D8 Advanced de la marca Bruker, que emplea cobre como fuente de rayos X ( $\text{Cu-K}\alpha$ ).

### 3.2.2 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen.[45]

Se empleará esta técnica para poder observar las características morfológicas de la muestra, densidad de esta, así como poder apreciar el tamaño promedio de las partículas que conforman la muestra.

En la figura 10 podemos observar un esquema de los componentes de un microscopio electrónico, el cual consta de una fuente de electrones, los electrones pasan a través de un ánodo y un condensador que sirven para que los electrones sigan una trayectoria determinada. Posteriormente el condensador ayuda a reducir el diámetro del haz de electrones inicial, finalmente los lentes objetivos que direccionan el haz. Los electrones desprendidos de la muestra son analizados por el detector y la información de los mismos es llevada a un amplificador de señal y finalmente a un generador de imagen. Pudiéndose observar en un ordenador la imagen resultante.

En la figura 11 se presentan unos ejemplos de imágenes obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido, donde podemos observar en la figura 11-a ortofosfato de hierro litio ( $\text{LiFePO}_4$ ), donde se aprecian clusters de tamaños de 200-500 nm y en la figura 11-b ortofosfato de hierro litio depositado sobre una estructura mesoporosa de carbón [12].

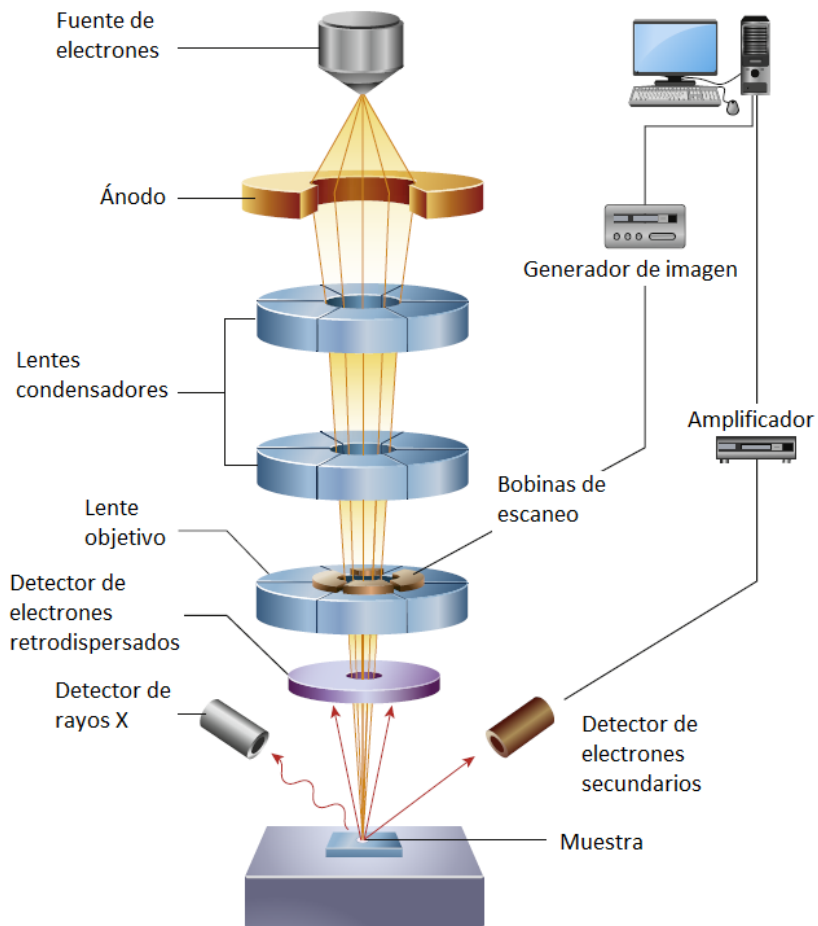


Fig. 10. Esquema de los componentes de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) [45], imagen modificada.

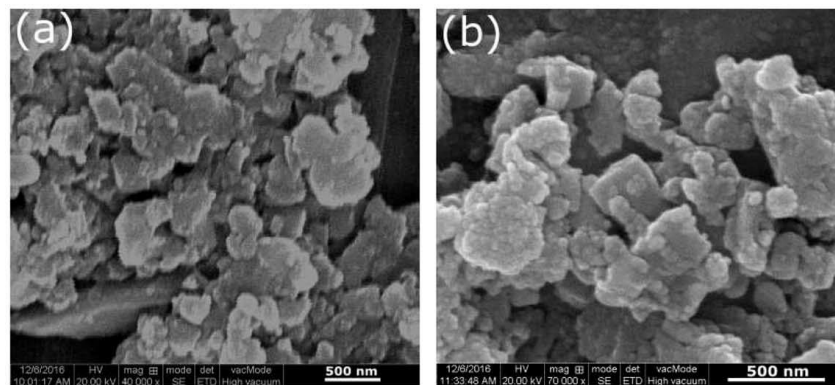


Fig. 11. Ejemplo de imágenes obtenidas por SEM. a) Ortofosfato de hierro litio ( $\text{LiFePO}_4$ ), b) ortofosfato de hierro litio sobre estructura mesoporosa de carbón ( $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ). [12]

El equipo de microscopia electrónica de barrido empleado para la caracterización de óxidos laminares enriquecidos de litio (bismutatos y cupratos de litio), fue el JEOL JSM-7600F, este cuenta con un cátodo de tungsteno.

### 3.3 ADSORCIÓN VOLUMÉTRICA DE NITRÓGENO (BET)

La técnica de adsorción volumétrica de nitrógeno o BET, es ampliamente utilizada para la caracterización de los sólidos, que tiene el acrónimo derivado por los autores de la ecuación particular (Brunauer, Emmett y Teller), que se utiliza para determinar el área específica superficial, este es un parámetro de gran importancia en el estudio de sólidos (por ejemplo, catalizadores). La ecuación se describe a continuación: [46]

Este parámetro expresa la relación entre el área total del catalizador y el peso de la misma y por lo general se expresa en m<sup>2</sup>/g (metros cuadrados de superficie sobre gramo de catalizador).

$$\frac{P}{V_a(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \dots\dots\dots(4)$$

Donde:

V<sub>a</sub>= cantidad de gas adsorbido a la presión P.

V<sub>m</sub>= cantidad de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una capa monomolecular del gas.

C= es una constante.

P<sub>0</sub>=presión de saturación del gas.

#### Principio

La técnica BET utiliza el principio de la adsorción física de gas inerte (nitrógeno), para variar la relación entre la presión parcial de nitrógeno y su presión de vapor a la temperatura del nitrógeno líquido. La técnica se puede realizar ya sea estática o dinámicamente. Procedimientos de cálculo apropiados también permiten determinar la distribución de los poros en el campo de la mesoporosidad.

#### Adsorción

El término adsorción parece haber sido introducido por Kaiser<sup>1</sup> en 1881 para connotar la condensación de gases sobre superficies libres, a diferencia de la absorción gaseosa en donde las moléculas del gas penetran dentro del sólido. La adsorción (estrictamente, adsorción física) ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento (es decir, adsorción

positiva o simplemente adsorción) o el vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interface.

El análisis BET

- El sólido es desgasificado, pesado en un tubo de muestra y enfriado a 77 K.
- El gas nitrógeno es introducido y adsorbido.
- Se utilizan relaciones progresivas de  $P/P_0$  del Nitrógeno (en los métodos volumétricos)

Transductores de presión miden los cambios y permiten el cálculo de los volúmenes de  $N_2$  (g) que fluyen sobre la muestra, en la técnica dinámica. Y la cantidad de  $N_2$  (g) adsorbido se determina con un TCD.

El equipo empleado en el desarrollo de este trabajo fue un Autosorb iQ de la marca Quantachrome.

Una vez sintetizados y caracterizados los óxidos laminares enriquecidos en litio se procedió a ensamblarlos usando la siguiente metodología.

### 3.4 ENSAMBLE DE LA CELDA TIPO COMBI

En la figura 12 se puede observar el esquema de la metodología. Para realizar el ensamble de la celda tipo combi, la cual se puede describir en los siguientes pasos:

- De manera general se realiza una mezcla homogénea (slurry, del inglés), empleando dimetil pirrolidona como disolvente, 80% en peso de material activo (bismutato o cuprato de litio sintetizado), 10% de carbón Super P (conductor electrónico, el cual es un material que tiene la función del transporte de electrones en el sistema) y 10% de fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglomerante (mantiene unido al material activo y al carbón super P). Cabe resaltar que estos valores en por ciento de los componentes del slurry, fueron obtenidos como resultado de trabajos previos de percolación.
- De manera específica para este trabajo, se coloca 2 ml de dimetil pirrolidona por cada 0.5 g de slurry a obtener. Posteriormente, se agrega el 10% en peso de PVDF, dejando en agitación constante durante 20 min. Tiempo suficiente para que se disuelva el PVDF. A continuación, se agrega el 10% de carbón super p, dejando en

agitación constante por 20 min. Finalmente, se agrega el 10% de material activo, bajo agitación constante por 12 horas, a temperatura ambiente.

- Después se coloca la mezcla sobre una hoja de aluminio recubierta de carbón y se hace una deposición de 10  $\mu\text{m}$  del slurry, sobre la hoja de aluminio.
- Posteriormente la lámina se coloca en una mufla a 120 °C a vacío, por 12 horas.
- Se hace pasar la lámina de aluminio por una máquina de calandrado con el fin de obtener un depósito homogéneo. Asegurando el espesor deseado (10  $\mu\text{m}$ ), los rodillos por los cuales se hace pasar la lámina deben girar a una velocidad de 20 rpm. Para evitar agrietamientos en el depósito, los rodillos deben tener una temperatura de 60 °C.
- Se corta la lámina en círculos de 18 mm de diámetro (Tamaño requerido para una celda tipo combi), para finalmente ser ensamblado.
- Posteriormente en una atmósfera inerte se procede a realizar el ensamble, donde se coloca el material catódico junto con el electrolito ( $\text{LiPF}_6$ ) y el material anódico (litio metálico).

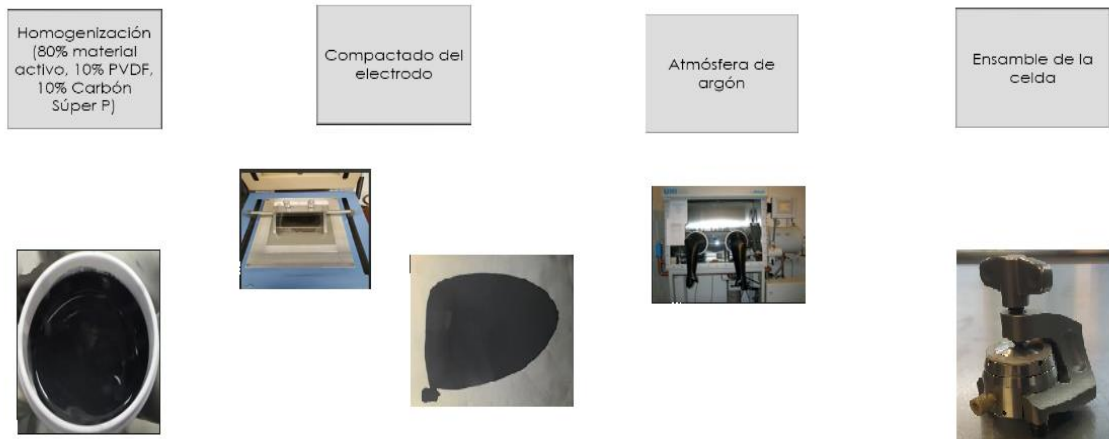


Fig. 12. Proceso de ensamble de la celda combi.

### 3.4.1 CELDA TIPO COMBI

La celda tipo combi, se emplea comúnmente en el análisis electroquímico de una batería, es un tipo de celda fácil de ensamblar. En este tipo de celda al no realizarse un prensado hidráulico, se pueden obtener resultados inferiores a los que se tendrían si se empleara una celda moneda. Su principal ventaja sobre las celdas moneda, es su fácil y rápida metodología de ensamble. Esta celda es ideal para una caracterización inicial de una batería.

En la figura 13, se pueden observar los componentes de una celda tipo combi modelo ECC-Std, de la marca EL-CELL, la cual fue empleada en este trabajo de investigación. Se coloca dentro de la base de la celda, el ánodo, que en este caso es litio metálico, seguido del separador junto con el electrolito que es hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ) y finalmente el cátodo. Posteriormente se emplea la manga, es la que mantiene correctamente alineados al ánodo, separador y cátodo. Se coloca el embolo para que este ayude a hacer presión sobre los materiales y estén lo más unidos posible. Se coloca el compresor, que es el que efectúa la presión al embolo. Después se coloca el sello hermético para después colocar la tapa y acomodar la base en el soporte. Finalmente, se da vuelta a la perrilla del soporte hasta presionar lo suficiente para evitar la entrada de aire al sistema.

Posteriormente al ensamble se procede a realizar el cálculo de la capacidad teórica de cada material con el fin de determinar la energía gravimétrica ideal del material catódico.

Finalmente, la celda es conectada a un potencióstato, para llevar a cabo las caracterizaciones electroquímicas.

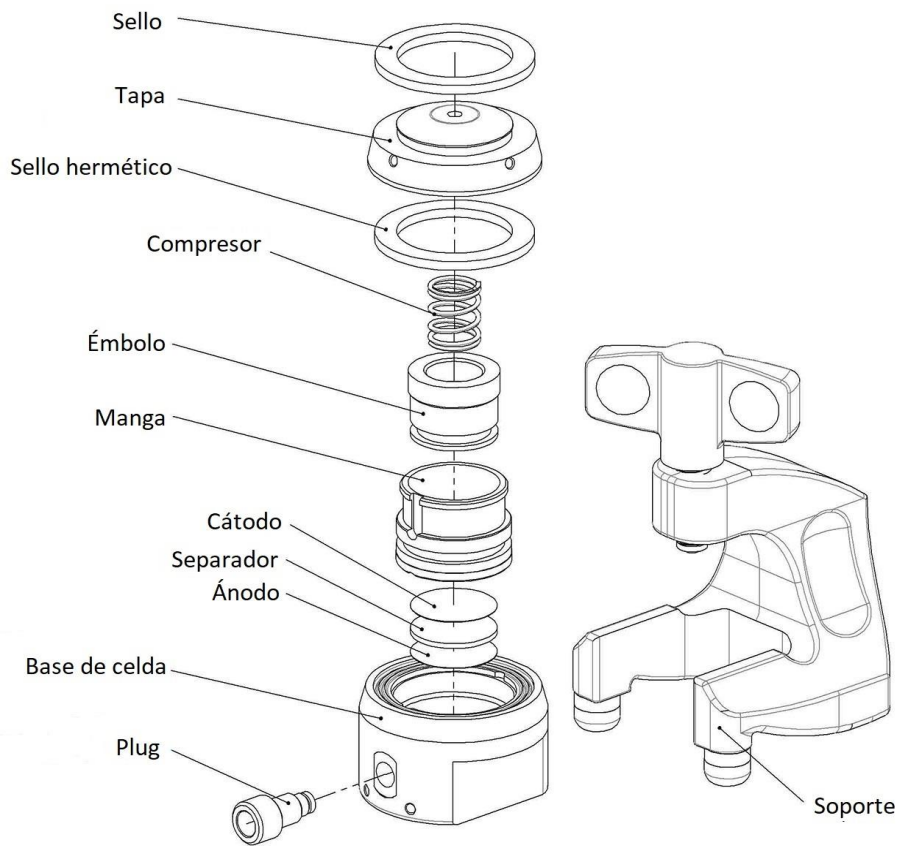


Fig. 13. Esquema que representa las partes de la celda tipo combi (ECC-Std), empleada durante este proyecto.[47]

### 3.5 CALCULO DE LA ENERGÍA GRAVIMÉTRICA Y CAPACIDAD TEÓRICA

La energía gravimétrica, es la cantidad de energía que se puede almacenar por unidad de peso. Este valor se calcula, a partir de la capacidad específica o teórica, según sea el caso. Se expresa en las unidades Wh/Kg.

Capacidad teórica:

$$C = \frac{nF}{m} \dots\dots\dots(5)$$



Energía gravimétrica:

$$E = C * Tensión\ nominal \dots\dots\dots(6)$$

Donde:

C= capacidad teórica

n= número de iones que son extraídos/incorporados en una reacción electroquímica.

F= constante de Faraday (96,485.332 C/mol).

m= peso molecular.

### 3.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

#### 3.6.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Esta técnica es quizás la técnica electroquímica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Consiste en aplicar un potencial cíclico a un electrodo, obteniéndose como resultado una corriente.[48] Es versátil en la forma de complementar y complementarse con ayuda de otras técnicas, lo cual llevó a un uso intensivo de esta técnica. La voltamperometría cíclica es normalmente la primera caracterización en el estudio de compuestos, materiales biológicos y electrodos superficiales.

La señal de excitación es un escaneo de potencial lineal, que, si se grafica en contra del tiempo, tiene una forma triangular, como se puede apreciar en la figura 14. Donde tenemos expresado 2 ciclos de escaneo. Comenzando en un potencial inicial (normalmente se emplea el potencial a circuito abierto), hasta un potencial final. Realizando un escaneo entre estos 2 potenciales y posteriormente se invierte el escaneo, comenzando por el potencial final hasta e inicial.

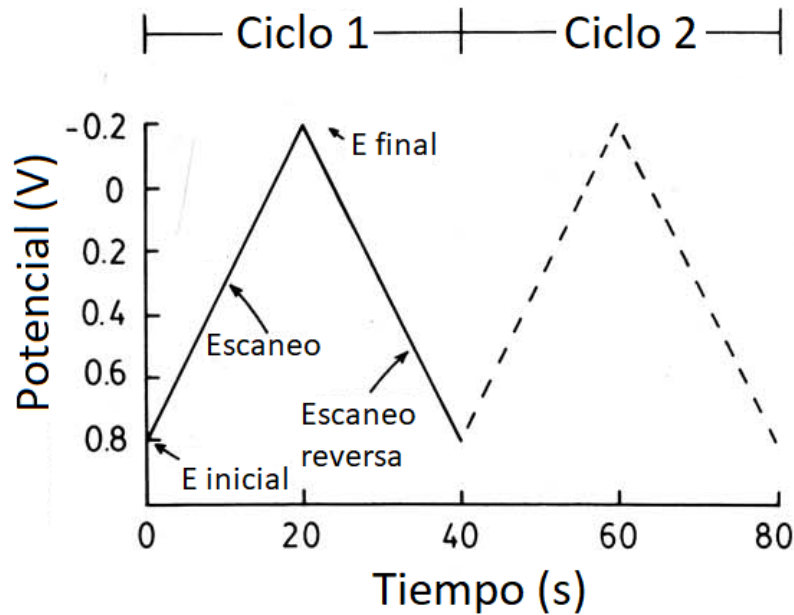


Fig. 14. Señal típica de excitación para la voltamperometría cíclica (0.8-0.2 V)[48]

Un voltamperograma cíclico es obtenido por la medición de la corriente a cierto voltaje de trabajo, suministrado durante el escaneo de potencial. La corriente se puede considerar la señal de respuesta a una señal de potencial de excitación. La voltamperometría cíclica se representa con una gráfica de corriente (eje vertical) contra potencial (eje horizontal). En la figura 15 se puede observar un ejemplo de la gráfica obtenida después de realizar la caracterización. Esta grafica muestra la curva característica de un proceso electroquímico, donde el pico positivo es el asociado a un proceso de oxidación y el pico negativo se asocia a un proceso de reducción. Dando información del voltaje al que se llevan a cabo estos procesos. Así como la corriente, que está relacionada con la velocidad a la que se da el proceso electroquímico.

En la caracterización de baterías de ion litio, este tipo de técnica se emplea con el fin de proporcionarnos información del proceso electroquímico que se lleva a cabo en el cátodo (para el caso de este trabajo). El comportamiento de los picos de óxido-reducción, alto, ancho y separación de estos, proporciona información de la reversibilidad del proceso electroquímico.

El equipo a utilizar en esta tesis es un potenciostato modelo VMP3 de la marca BioLogic. Donde se emplea un barrido de potencial de 1.5-4.2 V, que son los potenciales donde inicia la oxidación y reducción del electrolito ( $\text{LiPF}_6$ ).

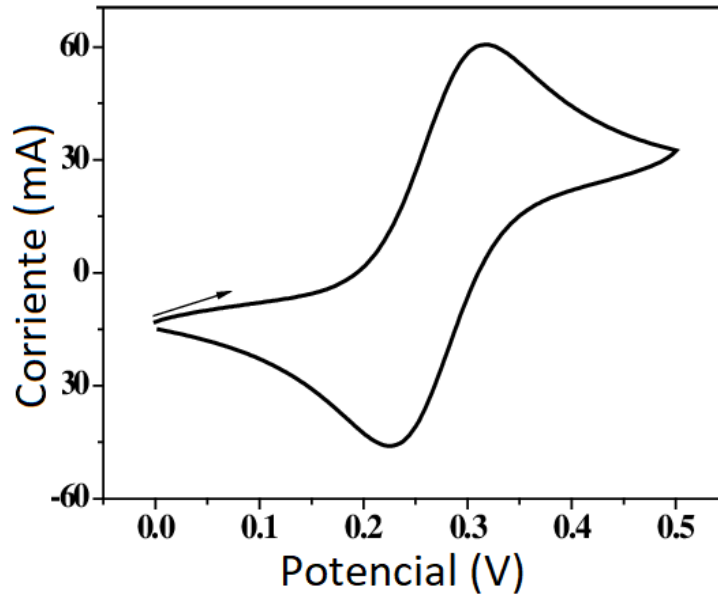


Fig. 15. Ejemplo de una gráfica obtenida de la técnica de voltamperometría cíclica. [48]

### 3.6.2 ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS)

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.[49]

Puesto que la energía del haz es  $h\nu$ , si el fotoelectrón sale con una energía cinética  $E_K$ , la diferencia entre ambas nos da la energía de enlace (EL) del átomo en particular, característica de cada elemento. Todo se resume a medir la velocidad de los electrones emitidos mediante el espectrómetro:

$$EL = h\nu - E_K \dots \dots \dots (7)$$

Para el correcto funcionamiento del equipo es necesario trabajar en condiciones de Ultra Alto Vacío UHV (presiones menores a  $10^{-10}$  Torr).

Esta técnica es empleada para hacer un análisis superficial de un material, puede medir hasta 1-2 nm de profundidad. El objetivo principal de esta técnica consiste en dar la composición porcentual de la capa superficial, así como el estado de oxidación de los elementos que la forman. Se pueden detectar todos los elementos, exceptuando el hidrógeno. La sensibilidad depende de cada elemento en particular. [50]

Esta técnica es empleada en este proyecto para determinar los elementos que se encuentran superficialmente en los bismutatos de litio sintetizados durante este trabajo. Con el fin de corroborar que existe una adsorción de CO<sub>2</sub> de estos materiales, que propicie la formación de carbonatos en la estructura.

El equipo empleado para este trabajo fue el que se encuentra en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional (CNMN-IPN), el cual es un Thermo Scientific K-alpha.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados más sobresalientes de la síntesis y caracterización de los óxidos laminares enriquecidos de litio (bismutatos y cupratos de litio), así como su discusión. Para posteriormente, ensamblar celdas tipo combi empleando como cátodo, los materiales sintetizados. Con la finalidad de evaluarlos electroquímicamente para determinar su potencial aplicación como materiales catódicos en baterías de ion litio.

### 4.1 BISMUTATOS DE LITIO

#### 4.1.1 SÍNTESIS DE BISMUTATO DE LITIO

En este trabajo se sintetizaron los óxidos enriquecidos en litio (bismutatos y cupratos de litio), por medio de la técnica de estado sólido. Primeramente, se explica los resultados obtenidos de los bismutatos de litio, para posteriormente presentar lo obtenido de cuprato de litio.

Como reactivos precursores se emplearon el óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) marca Sigma-Aldrich con 98% de pureza y óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) marca Meyer con 97% de pureza, realizando un mezclado mecánico entre los precursores. El polvo obtenido fue colocado en un crisol y posteriormente en una mufla a las condiciones propuestas en la metodología experimental. De acuerdo a la ecuación de reacción 1.

De esta manera se obtuvo exitosamente la síntesis de las fases,  $\text{Li}_3\text{BiO}_4$ ,  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ ,  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  y una mezcla entre estas últimas 2 fases, por medio de la técnica de síntesis por estado sólido.

Cabe resaltar que se realizaron 2 propuestas para la síntesis de los bismutatos de litio. La primera consiste en una síntesis convencional por estado sólido (descrita en la metodología) y una síntesis donde se adiciona un proceso de prensado, efectuado sobre la mezcla resultante de los precursores. Este paso se adiciona para facilitar la transformación de reactivos a productos, también para prevenir la adsorción de  $\text{CO}_2$  superficial. La presión propuesta se determinó con base a trabajos previos [51], [52], donde se emplea este paso extra a la síntesis.

En la tabla 3, se describe brevemente las condiciones ideales para la síntesis de cada fase, precursores empleados, así como su relación de composición nominal en peso (es decir la cantidad en gramos empleado para la síntesis de la fase de bismutato de litio), presión del prensado (en caso de ser necesario), temperatura de síntesis y el tiempo requerido para la obtención de la fase deseada. Cabe resaltar que la temperatura se determinó en base a un trabajo reportado en la literatura [20], donde efectuaron un análisis por la técnica de termogravimetría.

Tabla 3. Parámetros de síntesis de distintas fases de bismuto de litio.

	$\text{Li}_3\text{BiO}_4$	$\text{Li}_5\text{BiO}_5$	$\text{Li}_5\text{BiO}_5$ Pastilla	$\text{Li}_7\text{BiO}_6$	$\text{Li}_7\text{BiO}_6$ Pastilla	$\text{Li}_7\text{BiO}_6+\text{Li}_7\text{BiO}_6$
<b>Precursores Composición nominal en peso Bi:Li (g)</b>	0.793: 0.153	0.72: 0.231	0.72: 0.231	0.659: 0.296	0.659: 0.296	0.659: 0.296
<b>Presión de prensado (ton/cm<sup>2</sup>)</b>	—	—	5	—	5	5
<b>Temperatura (°C)</b>	525	600	615	615	603	580
<b>Tiempo (h)</b>	15	15	15	15	15	15

Para la síntesis de  $\text{Li}_3\text{BiO}_4$  se propone emplear el método convencional de estado sólido. Los parámetros de síntesis se pueden observar en la tabla 3. Donde se emplea  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Li}_2\text{O}$  en una relación nominal en peso (g) de 0.793:0.153, no se realizó el proceso de prensado. La reacción se llevó a cabo a 525 °C por un tiempo de 15 horas. La ecuación de la reacción de síntesis es la siguiente:



Para el caso de la fase  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ , se realizó las 2 propuestas de síntesis (sin y con el proceso de prensado de la mezcla de los precursores). Los parámetros de la síntesis se pueden observar en la tabla 3. Donde se emplea  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Li}_2\text{O}$  en una relación nominal en peso (g) de 0.72:0.231.

Para la síntesis convencional se emplea una temperatura de síntesis de 600 °C por 15 horas. En el caso de la síntesis modificada (adicionando el proceso de prensado), se empleó una presión de prensado de 5 ton/cm<sup>2</sup>, por 10 minutos, obteniéndose esta condición con base

en un trabajo previo [52]. Se lleva a cabo a una temperatura de 615 °C por 15 horas. La ecuación de la reacción de síntesis es la siguiente:



Para la fase  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ , al igual que en el caso anterior se realizaron 2 propuestas de síntesis. Los parámetros de la síntesis se pueden observar en la tabla 3. Donde se emplea  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Li}_2\text{O}$  en una relación nominal en peso (g) de 0.659:0.296.

Para la síntesis convencional se emplea una temperatura de síntesis de 615 °C por 15 horas. En el caso de la síntesis modificada (adicionando el proceso de prensado), se empleó una presión de prensado de 5 ton/cm<sup>2</sup>, por 10 minutos [52]. Se lleva a cabo a una temperatura de 603 °C por 15 horas. La ecuación de la reacción de síntesis es la siguiente:



Por último, para la síntesis de la mezcla de los materiales solo se realizó la propuesta de síntesis modificada, que consiste en realizar un prensado con los materiales precursores ya mezclados. Los parámetros de la síntesis se pueden observar en la tabla 3. Donde se emplea  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Li}_2\text{O}$  en una relación nominal en peso (g) de 0.659:0.296, se realiza un proceso de prensado de 5 ton/cm<sup>2</sup>, por 10 minutos [52]. La reacción se llevó a cabo a 580 °C por un tiempo de 15 horas. La ecuación de la reacción de síntesis es la siguiente:



Uno de los principales retos en el parte de la síntesis de los materiales, fue el encontrar la temperatura de síntesis ideal para cada una de las fases. Una vez sintetizados las fases deseadas de bismutato de litio, se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

#### 4.1.2 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Posterior a la síntesis de cada una de las fases de bismutato de litio, se llevó acabo la caracterización de difracción de rayos X, con el fin de corroborar la obtención de la fase deseada, sin la presencia de fases secundarias.

Solo se señalaron los picos más intensos de los diferentes patrones de difracción, la carta cristalográfica completa de las fases se encuentra en la sección de anexos.

#### 4.1.2.1 $\text{Li}_3\text{BiO}_4$ (SÍNTESIS CONVENCIONAL)

Para el caso de  $\text{Li}_3\text{BiO}_4$ , se obtuvo una sola fase de bismutato de litio, como se puede observar en la figura 16. En este caso se trata de la fase deseada comparada con la carta cristalográfica ICSD 98-010-9087. Sin embargo, se observan picos característicos de los precursores ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Li}_2\text{O}$ ). El tipo de estructura que posee este material es tetragonal. Teniendo un parámetro de red de  $a = 8.75 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.75 \text{ \AA}$  y  $c = 4.22 \text{ \AA}$ . Se calculó el tamaño aproximado de cristalita, empleando la ecuación de Scherrer utilizando el pico más intenso, obteniendo un tamaño aproximado de 54.8 nm.

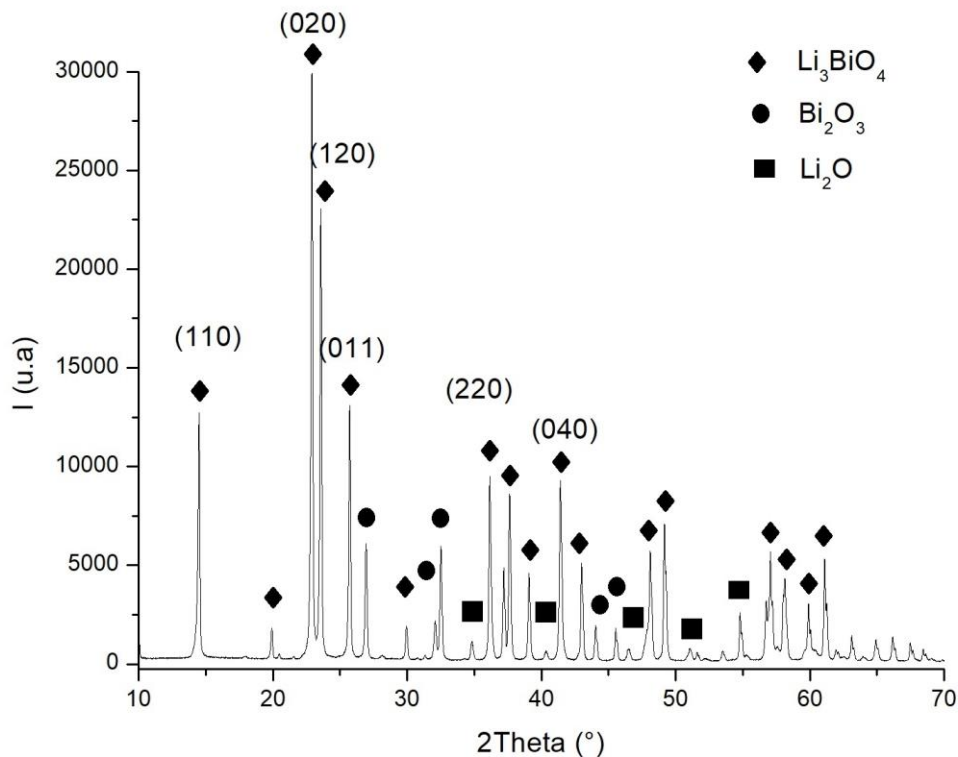


Fig. 16. Patrón de difracción de bismutato de litio, fase de  $\text{Li}_3\text{BiO}_4$  (ICSD 98-010-9087) señalada con rombos, así como los precursores  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ICSD 98-016-8806) señalado con círculos y  $\text{Li}_2\text{O}$  (ICSD 98-018-055) señalado con cuadrados.



#### 4.1.2.2 $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ (SÍNTESIS CONVENCIONAL)

En la figura 17 se observa el difractograma de la muestra de  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  sintetizado a 615 °C, empleando la metodología convencional de estado sólido, se obtuvieron 3 fases ( $\text{Li}_3\text{BiO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{BiO}_4$ ,  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ ). El objetivo dentro de este proyecto es obtener la fase pura de los materiales a sintetizar.

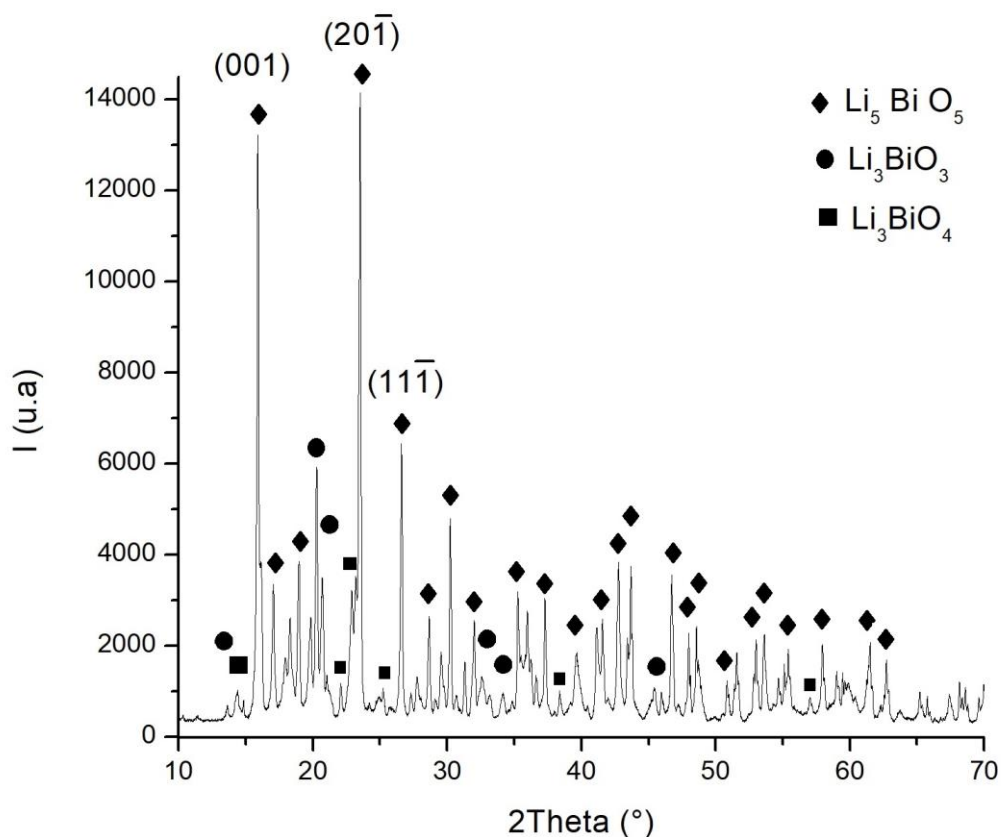


Fig. 17. Patrón de difracción de bismutato de litio, se puede apreciar la fase de  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  (ICSD 98-020-3031) señalada con rombos, así como los precursores  $\text{Li}_3\text{BiO}_3$  (ICSD 98-010-9090) señalado con círculos y  $\text{Li}_3\text{BiO}_4$  (ICSD 98-010-9087) señalado con cuadrados.

Al no haber obtenido la fase pura de  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ , se optó por hacer un cambio en la temperatura de síntesis de esta fase, donde se realizó una variación de 15 °C por encima y por debajo de la temperatura de síntesis. Posteriormente se caracterizó la nueva muestra por XRD con el fin de corroborar si esta muestra presenta la fase deseada de forma pura. Como podemos observar en la figura 18, se obtuvo la fase deseada, este difractograma fue comparado con la carta cristalográfica ICSD 98-020-3031, con lo cual podemos concluir que la fase de  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$

se obtuvo exitosamente, sin presencia de fases secundarias. Con una estructura de tipo monoclinica y unos parámetros de red:  $a=9.96 \text{ \AA}$ ,  $b=4.14 \text{ \AA}$  y  $c=5.94 \text{ \AA}$ .

Posteriormente empleando la ecuación de Scherrer, se obtuvieron los tamaños aproximados de cristalita. Para este caso el tamaño aproximado es de  $55.4 \text{ nm}$ . Empleando el pico más intenso.

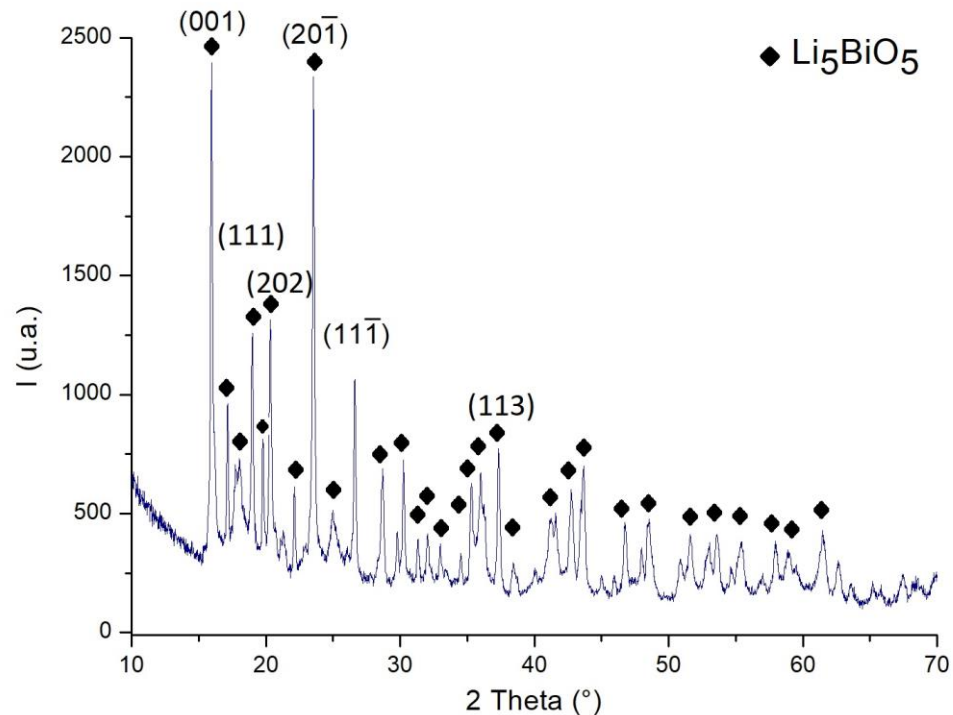


Fig. 18. Patrón de difracción de bismutato de litio, fase pura  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  (ICSD 98-020-3031)

#### 4.1.2.3 $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ (SÍNTESIS MODIFICADA)

Una vez terminada la síntesis de  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ , por medio de la metodología de síntesis modificada (agregando un paso de prensado de los precursores), se caracterizó el material por difracción de rayos X, con el fin de corroborar la pureza de la fase obtenida. Obteniéndose la fase deseada, sin presencia de precursores u otras fases. En la figura 19 podemos observar el patrón de difracción de la muestra, el cual fue comparada con la carta

cristalográfica ICSD 98-020-3031. Con una estructura de tipo monoclinica y unos parámetros de red:  $a=9.98 \text{ \AA}$ ,  $b=4.16 \text{ \AA}$  y  $c=5.96 \text{ \AA}$ .

Posteriormente empleando la ecuación de Scherrer, se obtuvieron los tamaños aproximados de cristalita. Para este caso el tamaño aproximado es de  $56.2 \text{ nm}$ . Empleando el pico más intenso.

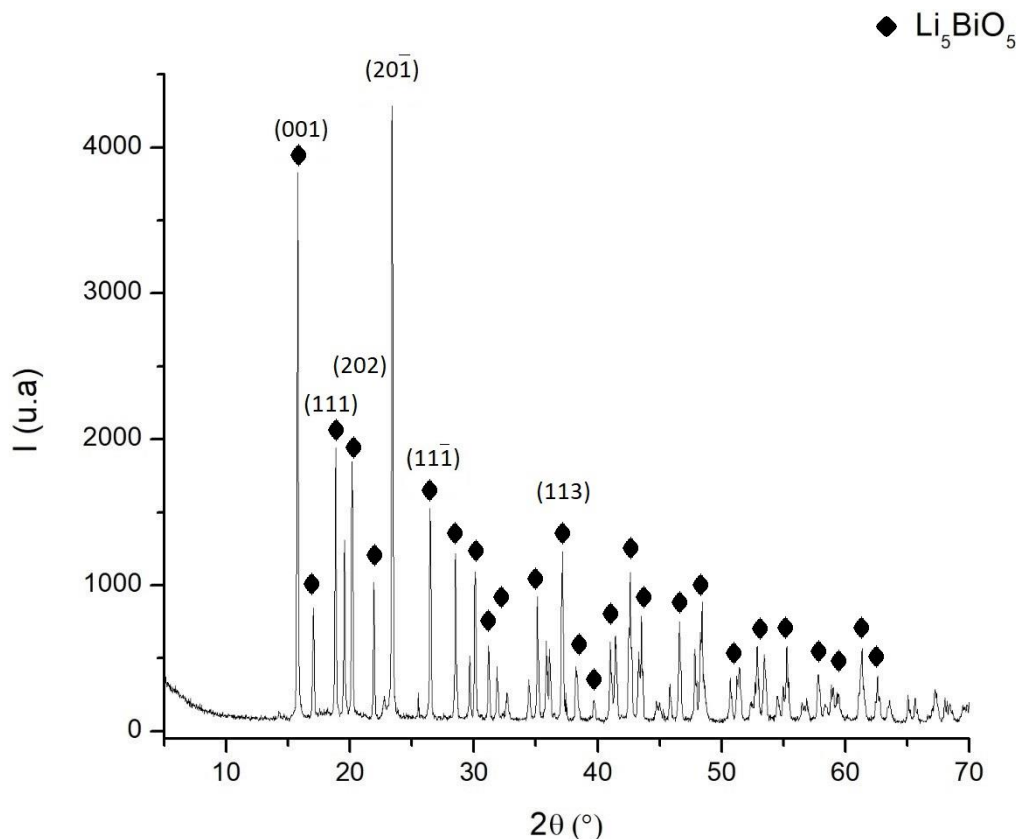


Fig. 19. Patrón de difracción de bismutato de litio, fase pura  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  (ICSD 98-020-3031)

#### 4.1.2.4 $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ (SÍNTESIS CONVENCIONAL)

En la figura 20 se presenta el patrón de difracción de rayos X de la fase de  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (sintetizada por la metodología convencional de estado sólido). En este difractograma se observa la fase deseada de forma pura, comparada con la carta cristalográfica ICSD 98-015-5950, no hay presencia de fases secundarias o precursores. Con una estructura de tipo triclinica y unos parámetros de red:  $a=5.44 \text{ \AA}$ ,  $b=5.50 \text{ \AA}$  y  $c=5.98 \text{ \AA}$ .

Posteriormente empleando la ecuación de Scherrer, se obtuvieron los tamaños aproximados de cristalita. Para este caso el tamaño aproximado es de 56.6 nm. Empleando el pico más intenso.

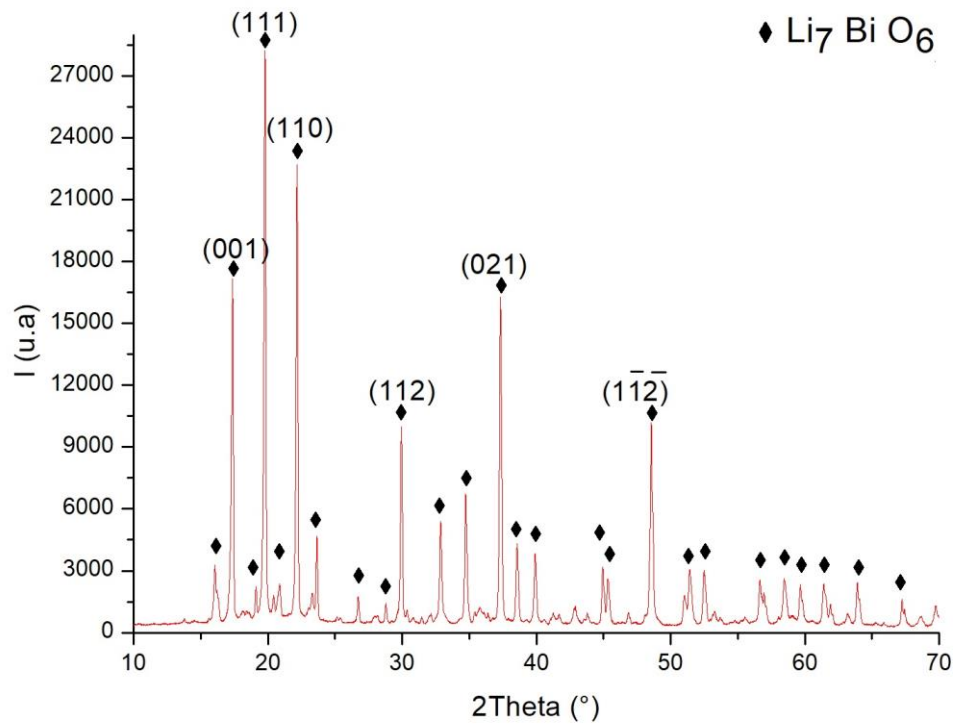


Fig. 20. Patrón de difracción de bismutato de litio, fase pura  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (ICSD 98-015-5950)

#### 4.1.2.5 $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ (SÍNTESIS MODIFICADA)

Una vez terminada la síntesis de  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ , por medio de la metodología modificada de estado sólido (empleando un prensado de los precursores), se caracterizó el material por difracción de rayos X, con el fin de corroborar la pureza de la fase obtenida. Obteniéndose la fase deseada, sin presencia de precursores u otras fases. En la figura 21 podemos observar el patrón de difracción de la muestra, el cual fue comparada con la carta cristalográfica ICSD 98-015-5950. Con una estructura de tipo triclinica y unos parámetros de red:  $a=5.46 \text{ \AA}$ ,  $b=5.52 \text{ \AA}$  y  $c=6.00 \text{ \AA}$ .

Posteriormente empleando la ecuación de Sherrer, se obtuvieron los tamaños aproximados de cristalita. Para este caso el tamaño aproximado es de 57.8 nm. Empleando el pico más intenso.

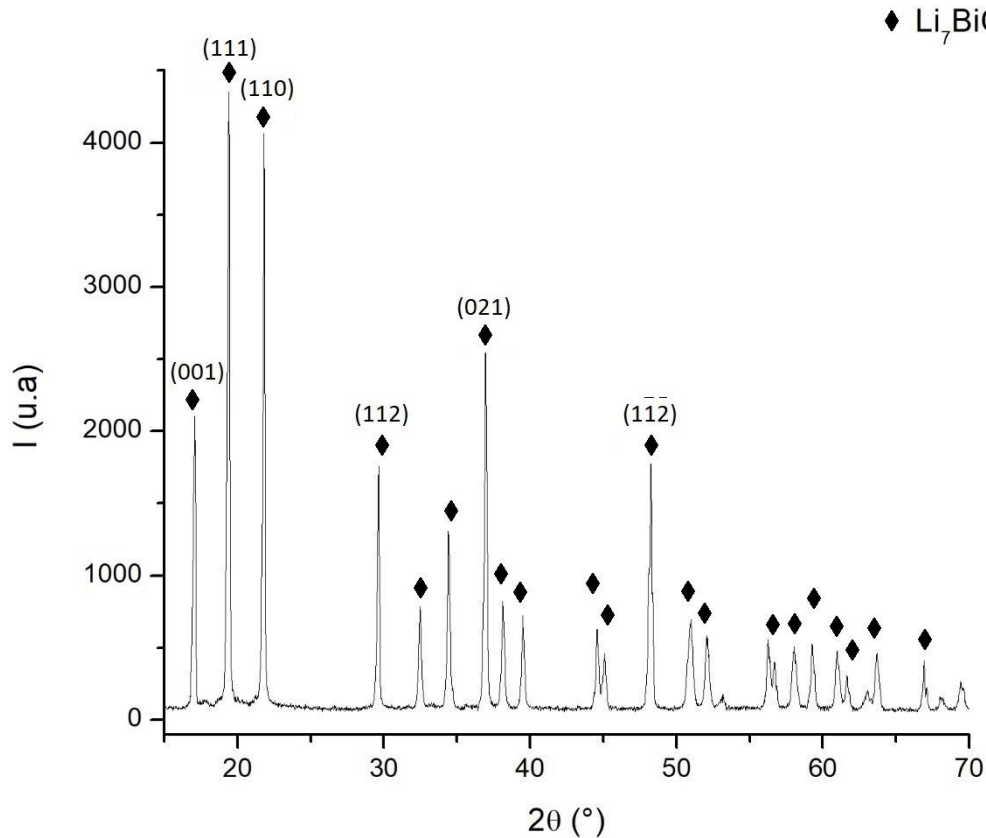


Fig. 21. Patrón de difracción de bismutato de litio, fase pura  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (98-015-5950)

Con base a esta técnica de caracterización, se puede concluir que se obtuvieron las fases deseadas de bismutato de litio, sin presencia de fases secundarias. Se determinó el tamaño aproximado de cristalita, donde este tamaño vario entre las 2 metodologías de síntesis propuestas, siendo de mayor tamaño las muestras sintetizadas por la metodología modificada de estado sólido.

Posteriormente se procedió a realizar una caracterización por medio de la técnica de microscopia electrónica de barrido. Con el fin de hacer un análisis de su morfología.

#### 4.1.3 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Después de caracterizar el material por DRX, se procedió a realizar la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), para realizar un análisis morfológico y topológico de las distintas fases de bismutato de litio.

La técnica empleada fue la de electrones secundarios, la cual nos sirve principalmente para hacer análisis morfológico de la muestra.

Así también se empleó la técnica de análisis elemental, con el fin de identificar la presencia de la segregación de fases de los compuestos del material en bulto.

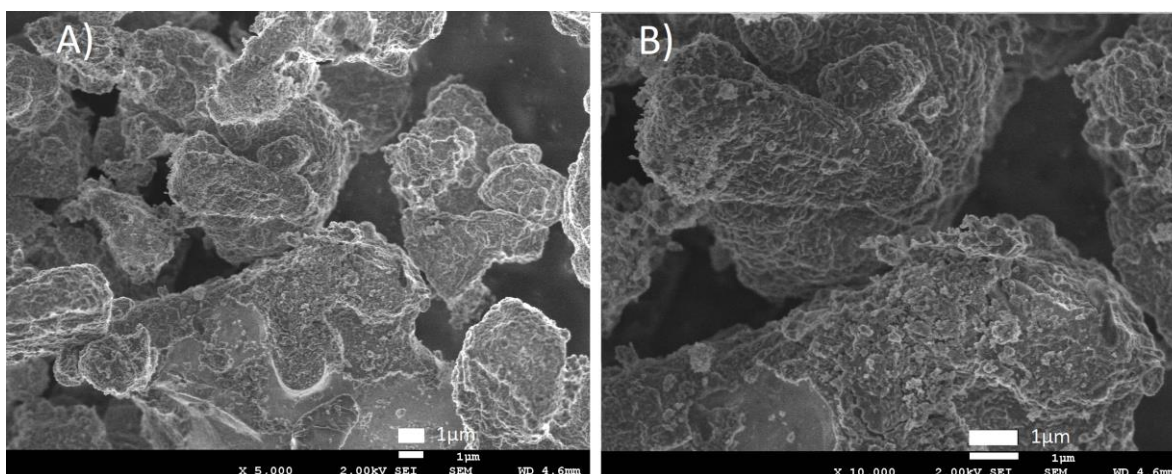


Fig. 22. Micrografía de una muestra de  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ , por medio del detector de electrones secundarios, a una distancia de trabajo de 4.6 mm y una energía de 2.00 Kv. A) 5,000 aumentos y B) 10,000 aumentos.

En la fase  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  no se puede observar una morfología determinada. Así también los tamaños de partícula varían entre varias micras. En la figura 23 podemos ver la micrografía del material obtenido por el detector de electrones secundarios, a una distancia de trabajo de 4.6 mm y una energía de 2.00 Kv. A) 5,000 aumentos y B) 10,000 aumentos. Donde se aprecian partículas de entre 3 a 10 micras de tamaño. Si comparamos con el tamaño de cristalita aproximado que se obtuvo de XRD, podemos concluir que estas partículas son policristalinas. También podemos observar que se tratan de partículas densas, que es lo esperado en partículas sintetizadas por el método de estado sólido.

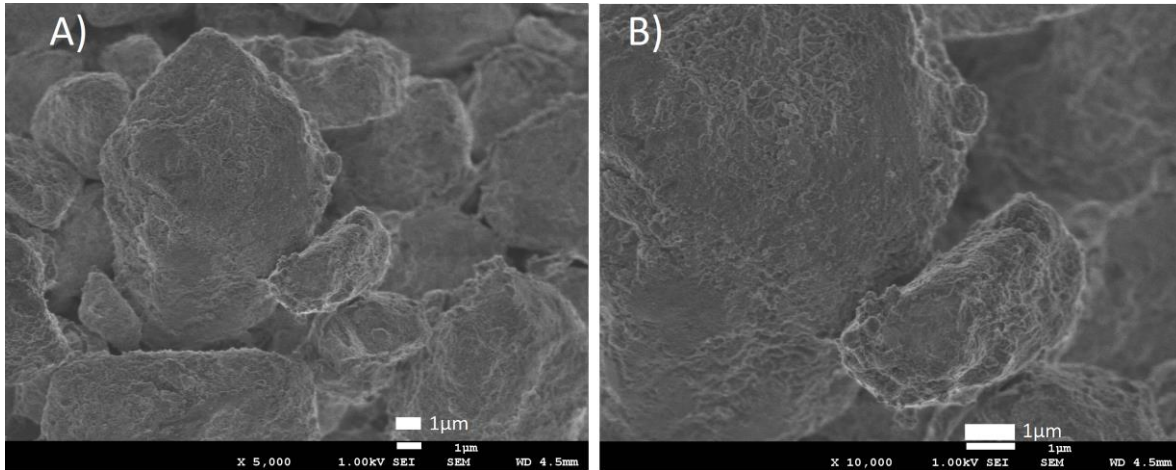


Fig. 23. Micrografía de una muestra de  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ , por el detector de electrones secundarios, a una distancia de trabajo de 4.6 mm y una energía de 2.00 Kv. A) 5,000 aumentos y B) 10,000 aumentos.

Posteriormente se llevó a cabo la caracterización por la técnica de adsorción volumétrica de nitrógeno, con el fin de obtener el área superficial de los bismutatos de litio.

#### 4.1.4 ADSORCIÓN VOLUMÉTRICA DE NITRÓGENO

Se realizó la técnica de adsorción volumétrica de nitrógeno, a las muestras de bismutato de litio, con el fin de obtener el valor del área superficial de estos materiales. En la figura 24 se observa la isoterma de adsorción y desorción para la fase  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ , es una isoterma tipo 2 (IUPAC) que es propio de los materiales sólidos no porosos. El área superficial resultante de la caracterización fue de  $6.174 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esta baja área superficial, así como el comportamiento de la isoterma, eran resultados esperados ya que, son característicos del método de síntesis empleado (síntesis por estado sólido). De igual forma en las figuras 25 y 26, se observa los resultados obtenidos por la técnica de adsorción volumétrica de nitrógeno, para  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  y  $\text{Li}_5\text{BiO}_5+\text{Li}_7\text{BiO}_6$ . Se obtuvo para la fase con 7 litios un área de  $6.595 \text{ m}^2/\text{g}$  y para de  $2.424 \text{ g}^2/\text{g}$  para la mezcla de fases.

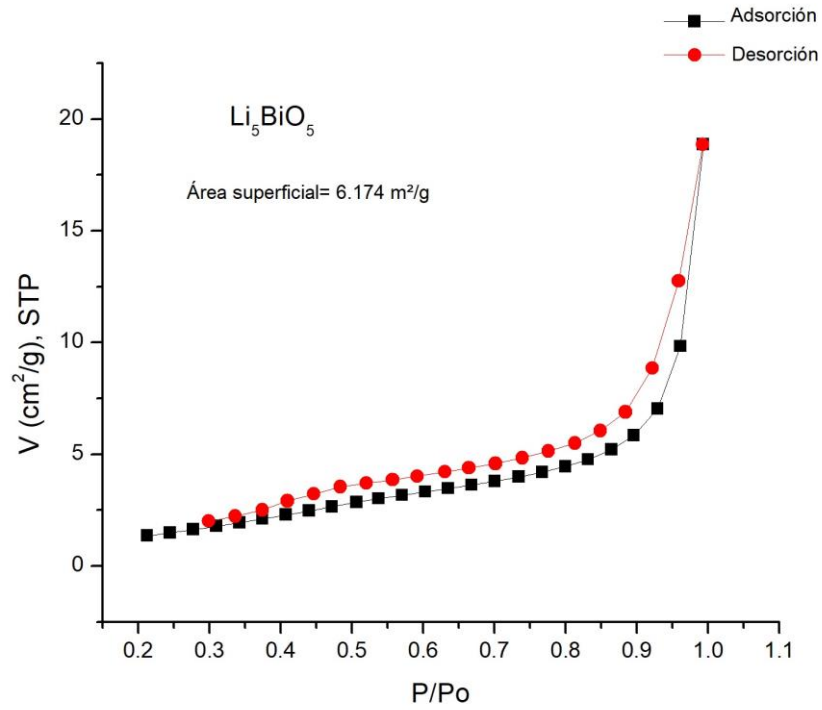


Fig. 24. Isotherma de adsorción y desorción de nitrógeno, para una muestra de  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ . El proceso de adsorción está marcado con los cuadrados y el proceso de desorción con los círculos.

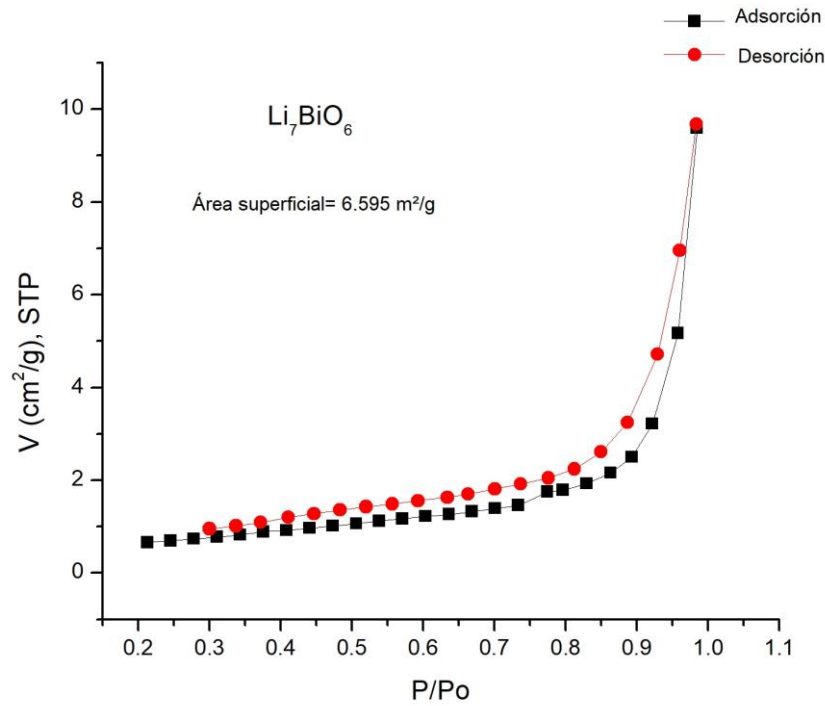


Fig. 25. Isotherma de adsorción y desorción de nitrógeno, para una muestra de  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ . El proceso de adsorción está marcado con los cuadrados y el proceso de desorción con los círculos.



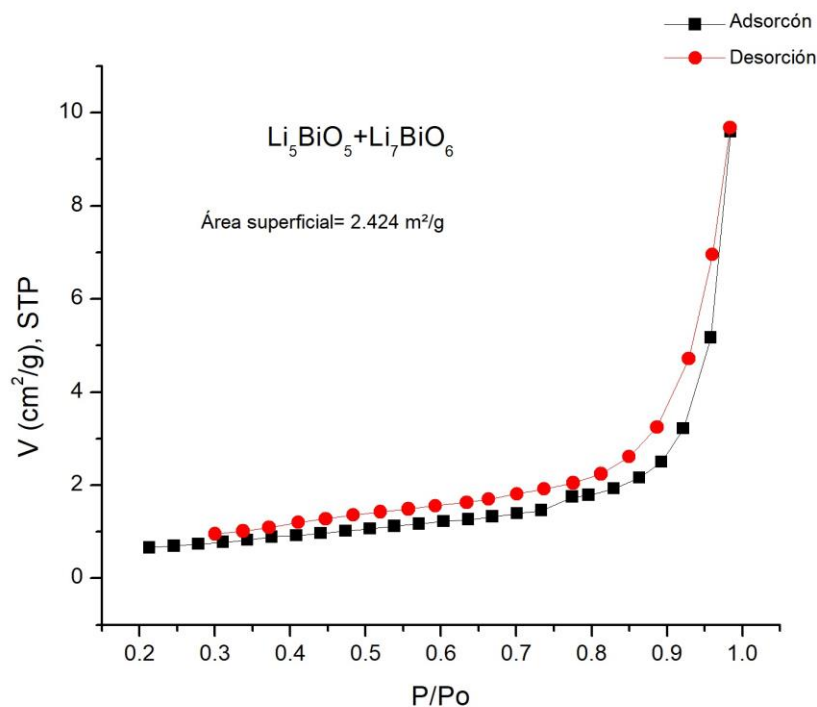


Fig. 26. Isotherma de adsorción y desorción de nitrógeno, para una muestra de Li<sub>5</sub>BiO<sub>5</sub>+Li<sub>7</sub>BiO<sub>6</sub>. El proceso de adsorción está marcado con los cuadrados y el proceso de desorción con los círculos.

Concluida la caracterización estructural y microestructural de los materiales sintetizados, se procedió a realizar el ensamble de la celda tipo combi, como se describe en la metodología. Para posteriormente realizar la caracterización electroquímica del material, empleado como cátodo.

#### 4.1.5 ENSAMBLE DE CELDA TIPO COMBI

Se realizó el ensamble de una batería tipo combi (utilizando las fases de bismutato de litio como material catódico), empleando la metodología descrita en el capítulo 3.4. Se produjeron varios inconvenientes durante el ensamble de este tipo de celda electroquímica, los cuales fueron: problemas en el nivel de oxígeno y agua en la caja de guante (provocado por fallas en la instalación eléctrica). Gracias a caracterizaciones que se describirán más adelante, observamos que para usar los bismutatos como material catódico, es necesario contar con niveles de oxígeno y agua inferiores a los que se alcanza con la instrumentación actual.

#### 4.1.6 CARACTERIZACIÓN DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

En este apartado se describe la caracterización electroquímica de las fases de bismutato de litio, sintetizadas por medio de la técnica de estado sólido.

La primera prueba a realizar fue la técnica de voltamperometría cíclica, empleada para identificar los procesos de óxido-reducción del material, así también los valores de voltaje a la que dichos procesos se están llevando a cabo. Empleando una ventana de potencial de 1.5-4.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. Los resultados obtenidos en este trabajo se observan más adelante en graficas de voltaje (V) contra corriente (mA).

##### 4.1.6.1 $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ (Síntesis convencional)

En la figura 27 se presenta una gráfica de corriente contra voltaje obtenida de la técnica de voltamperometría cíclica, durante 5 ciclos. Este voltamperograma fue realizado para el cátodo de  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  sintetizado por la metodología convencional de estado sólido, a una velocidad de 0.1 mV/s, iniciando en el sentido de oxidación (proceso de carga). El proceso de oxidación presenta un pico alrededor de 2.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , indicando un proceso de litiado de la fase  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  para oxidarse ( $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ ) hacia  $\text{Li}_3\text{BiO}_3$ . No estamos asegurando la veracidad de este mecanismo de reacción estequiométrico para este proceso, dado que se requiere un estudio de difracción de rayos X "in-operando", para conocer las fases formadas y sus intermediarios. Un segundo pico iniciando aproximadamente a 4.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  involucra una segunda transformación del material catódico o un proceso de degradación del electrolito (ya que en ese voltaje comienza la oxidación el electrolito empleado). Aunque como podemos observar este pico es superior en intensidad al que se observa en 2.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , en cada uno de los ciclos representados se observa el mismo comportamiento. La altura de este pico (4.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ) nos dice que es una reacción que se da con mayor velocidad que el presente en 2.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Por lo cual consideramos que se podría tratar de una reacción donde el oxígeno de la estructura está implicado, o sea, una reacción de evolución de oxígeno.

Cuando el barrido de potencial se invierte en el sentido de la reducción, se observa el primer pico hasta aproximadamente 1.8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , lo cual indica una clara pérdida de la reversibilidad electroquímica en el ciclado del material, dado que se esperaría que los procesos de reducción no estuvieran separados por más de  $(60/[\text{número electrones}] [\text{mV}])$  de la oxidación; de acuerdo al concepto de separación de picos entre proceso anódico y catódico en voltamperogramas cíclicos describiendo procesos electroquímicos [53]. En los

siguientes ciclos aplicados a este electrodo, claramente se puede apreciar una caída considerable de corriente, y un desplazamiento de los picos, lo cual es una prueba de cambios estructurales del material, mejor apreciados en los picos de reducción.

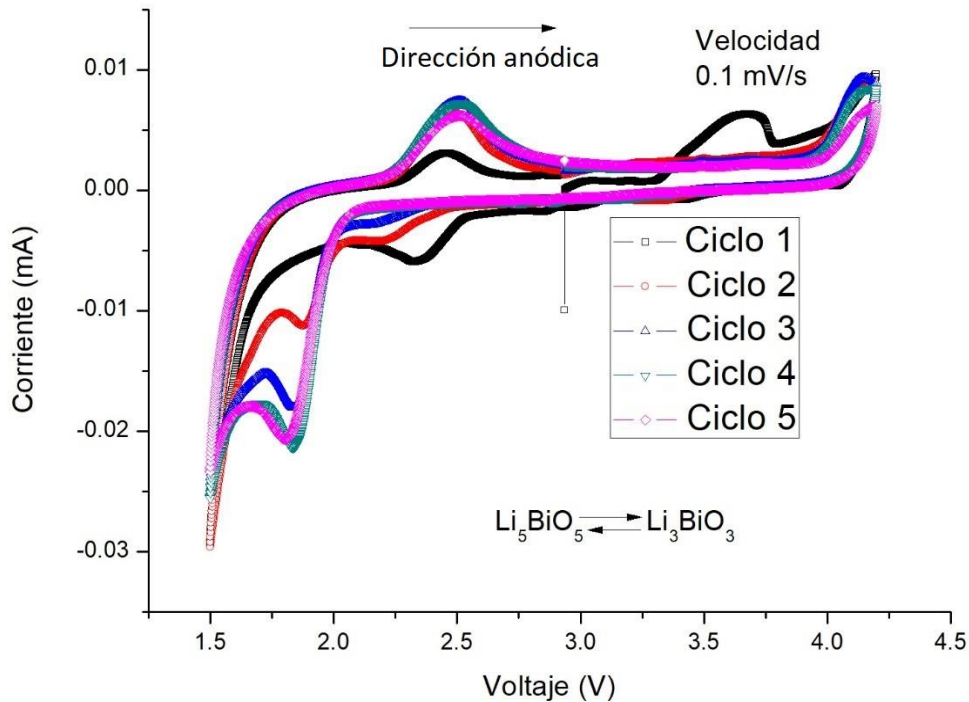


Fig. 27. Voltamperometría de  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  (Síntesis convencional) como material catódico. Proceso que inicia en la carga a una velocidad de 0.1 mV/s

#### 4.1.6.2 $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ (SÍNTESIS CONVENCIONAL)

La figura 28 presenta un voltamperograma realizado para el cátodo de bismutato de litio  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ , sintetizado por el método convencional de estado sólido, a una velocidad de 0.1 mV/s, iniciado en el sentido de oxidación (proceso de carga). El proceso de oxidación presenta un pico alrededor de 2.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , indicando un proceso de litiado de la fase  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  para oxidarse ( $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ ) hacia  $\text{Li}_5\text{BiO}_4$ . No estamos asegurando la veracidad de este mecanismo de reacción estequiométrico para estos procesos, dado que se requiere un estudio de difracción de rayos X "in-operando". Mientras que en un segundo pico iniciando aproximadamente a 4.2 V involucra una segunda transformación o un proceso de degradación del electrolito. Aunque como se puede observar en la figura 26 el pico en 4.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  es superior en intensidad al que se observa en 2.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , en cada uno de los ciclos representados se observa el mismo comportamiento. La altura de este pico (4.2 V vs

$\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ) nos dice que es una reacción que se da con mayor velocidad que el presente en 2.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Con lo cual deducimos que se podría tratar de una reacción de evolución de oxígeno.

Cuando el barrido de potencial se invierte en el sentido de la reducción, no se observan procesos de reducción hasta aproximadamente 1.8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , lo cual indica una clara pérdida de la reversibilidad electroquímica en el ciclado del material, dado que se esperaría que los procesos de reducción no estuvieran separados por más de  $(60/[\text{número electrones}] [\text{mV}])$ ; de acuerdo al concepto de separación de picos entre proceso anódico y catódico en voltamperogramas cíclicos describiendo procesos electroquímicos [53].

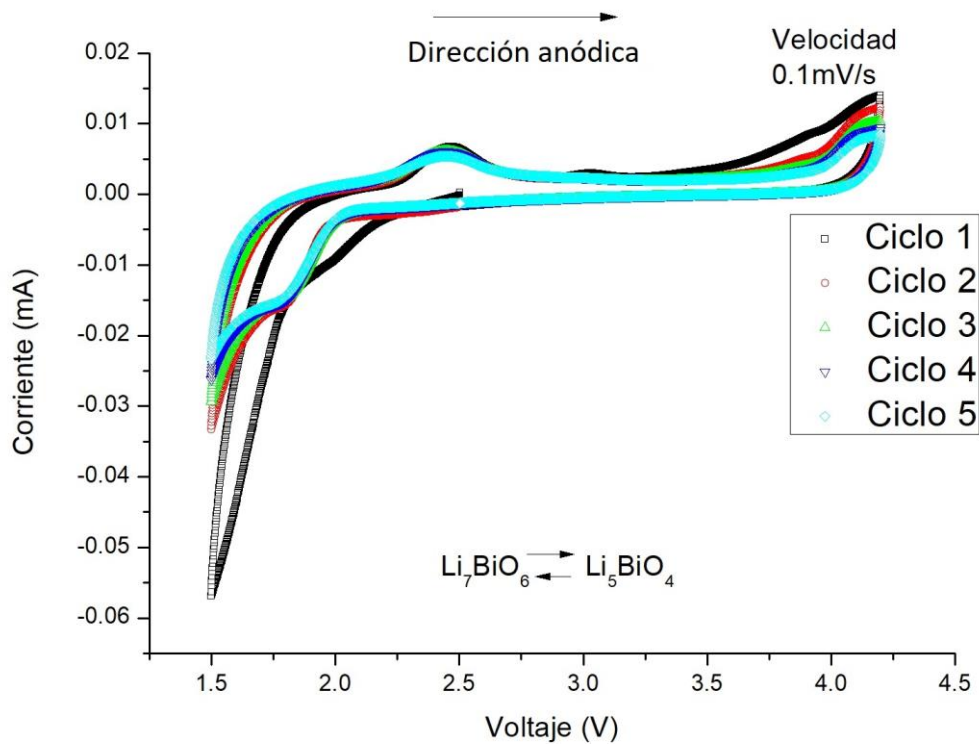


Fig.28. Voltamperometría  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (Síntesis convencional). Proceso que inicia en la carga a una velocidad de 0.1 mV/s

En la figura 29 se puede apreciar el quinto ciclo de la voltamperometría cíclica presentada en la figura 28, donde se pueden observar de mejor manera los picos del proceso de óxido-reducción.

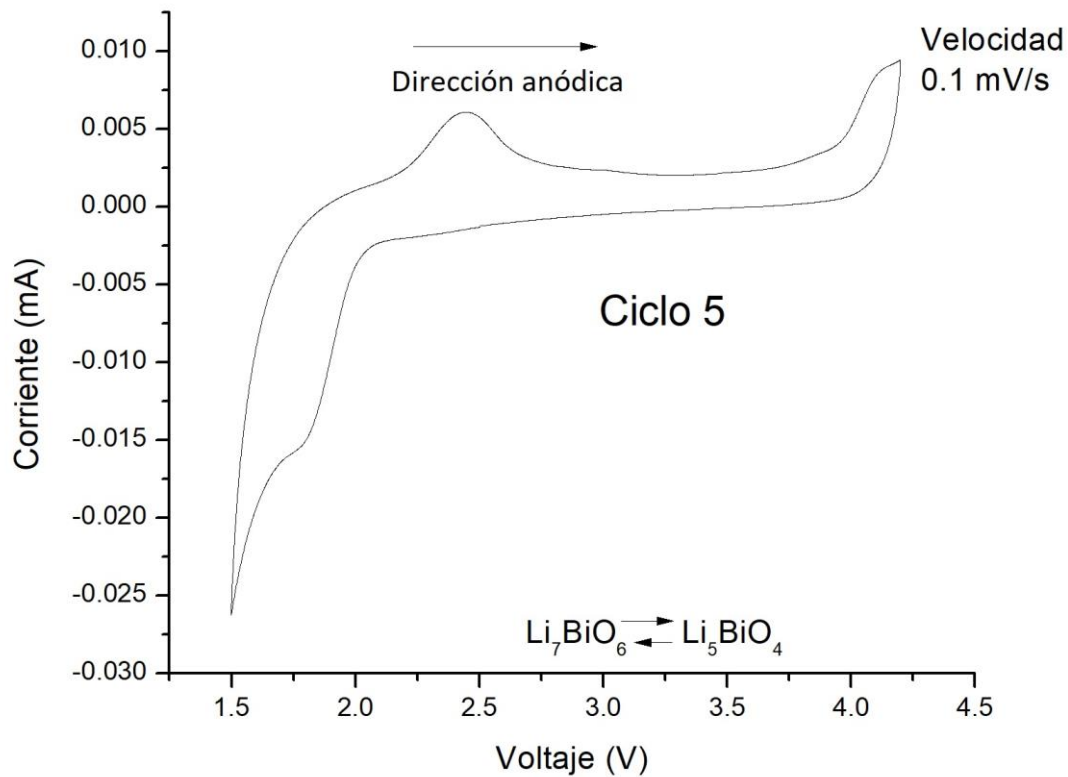


Fig. 29. Voltamperometría cíclica de  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (Síntesis convencional) como material catódico. Proceso de descarga al ciclo 5 a una velocidad de 0.1 mV/s

Posteriormente se realizó una nueva voltamperometría cíclica a este material ( $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ ), comenzando por el sentido de reducción. La figura 30 presenta el voltamperograma con las condiciones antes mencionadas, presenta un pico alrededor de 1.8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , de menor intensidad en corriente en comparación con la voltamperometría iniciada en sentido de la oxidación. Cuando el barrido de potencial se invierte en el sentido de la oxidación, no se observan procesos de oxidación hasta aproximadamente 2.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ .

El pico observado a un voltaje de 4.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  en la figura 30, lo asociamos a la evolución de oxígeno. Podemos observar que este pico es superior en intensidad, en cada uno de los ciclos representados se observa el mismo comportamiento. La altura de este pico (4.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ) nos dice que es una reacción que se da con mayor velocidad que el presente en 2.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ .

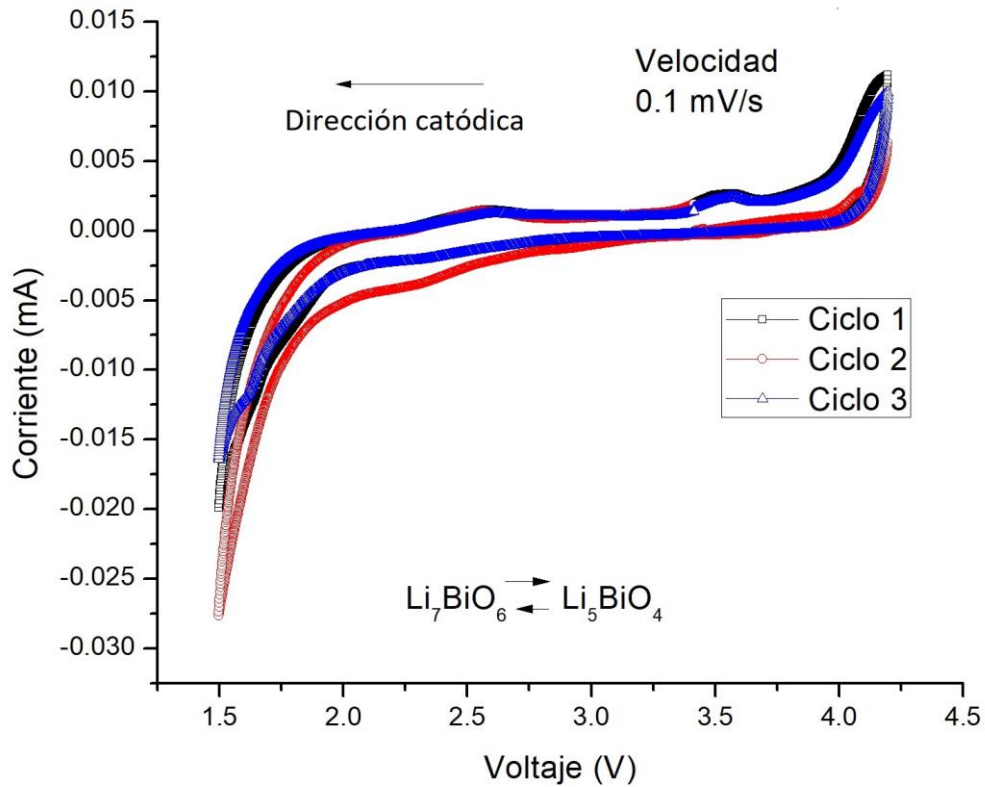


Fig. 30. Voltamperometría  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (Síntesis convencional). Proceso que inicia en la descarga a una velocidad de 0.1 mV/s

El voltamperograma anterior nos ayudó a concluir que estos materiales deben comenzar el proceso de esta caracterización, en sentido de la oxidación. En este sentido se obtiene una mayor intensidad en la corriente de respuesta.

#### 4.1.6.3 $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ (SÍNTESIS MODIFICADA)

En la figura 31 se presenta un voltamperograma realizado al cátodo de bismutato de litio de la fase  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  sintetizada por medio de la metodología modificada de estado sólido (implementando un prensado de los precursores), a una velocidad de 0.1 mV/s, iniciado en el sentido de oxidación (proceso de carga). El proceso de oxidación presenta un pico alrededor de 2.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , indicando un proceso de litiado de la fase  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  para oxidarse ( $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ ) hacia  $\text{Li}_5\text{BiO}_4$ . No estamos asegurando la veracidad de este mecanismo de reacción estequiométrico para estos procesos. Mientras que en un segundo pico iniciando aproximadamente a 4.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ .

El pico observado a un voltaje de 4.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  en la figura 31, lo asociamos a la evolución de oxígeno. Ya que como podemos observar este pico es superior en intensidad al que se observa en 2.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , en cada uno de los ciclos representados se observa el mismo comportamiento. La altura de este pico (4.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ) nos dice que es una reacción que se da con mayor velocidad que el presente en 2.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Con lo cual deducimos que se podría tratar de una reacción de evolución de oxígeno.

Cuando el barrido de potencial se invierte en el sentido de la reducción, no se observan procesos de reducción hasta aproximadamente 1.8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , lo cual indica una clara pérdida de la reversibilidad electroquímica en el ciclado del material, dado que se esperaría que los procesos de reducción no estuvieran separados por más de  $(60/[\text{número electrones}] [\text{mV}])$  de la oxidación; de acuerdo al concepto de separación de picos entre proceso anódico y catódico en voltamperogramas cíclicos describiendo procesos electroquímicos [53]. En los siguientes ciclos aplicados a este electrodo, claramente se puede apreciar una caída considerable de corriente, y la región de potencial se modificó para cada uno de los procesos.

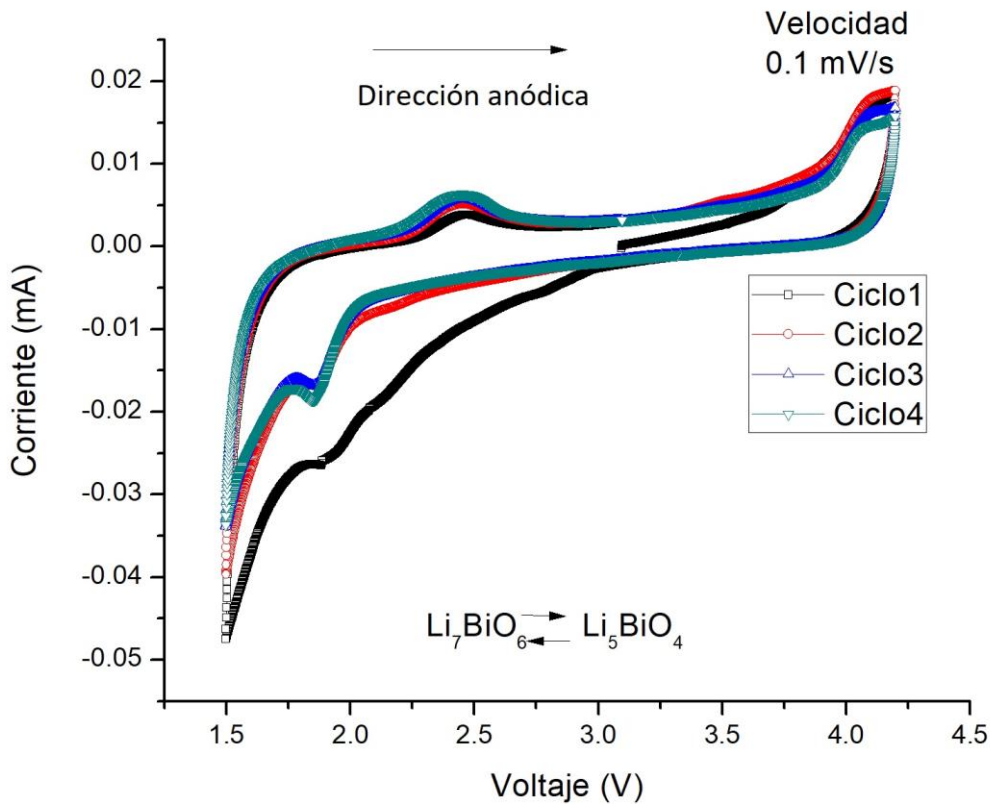


Fig. 31. Voltamperometría cíclica  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (Síntesis modificada). Proceso que inicia en la carga a una velocidad de  $0.1 \text{ mV/s}$

Podemos observar que en las diferentes fases de bismutatos de litio existe un proceso reversible de óxido reducción, aunque al haber cambios en la intensidad de los picos y los corrimientos de los mismo, la reversibilidad se reduce con el paso de los ciclos. La presencia de los picos en  $4.2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$ , por la intensidad de los mismo, se asocian a un proceso de oxidación que se lleva a cabo con mayor velocidad que el proceso de oxidación del bismuto. Se deduce, aun a falta de corroborar, la presencia de una reacción de evolución de oxígeno.

La siguiente sección describe la caracterización electroquímica de las fases de bismutato de litio. Cabe mencionar, que un estudio previo reportado en la literatura empleando fases de bismutato de litio [20], han descrito su comportamiento electroquímico con una máxima retención de la capacidad de  $15 \text{ mAh/g}$  durante 5 ciclos realizados a  $C/30$ , en una ventana de potencial de  $1.5$  a  $4.2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$ .



#### 4.1.7 CARACTERIZACIÓN DE CURVAS DE CARGA Y DESCARGA

Posterior a las pruebas de voltamperometría (barrido de potencial lineal) que se discutieron en la sección anterior, se realizaron experimentos a corriente constante (curvas de carga/descarga) empleando la celda de ion Li ensamblada con los cátodos de bismutato de litio. Para llevar a cabo esta caracterización es necesario conocer el peso neto del material activo, con el fin de obtener los resultados expresados en mAh/g, por lo cual cada electrodo fue pesado antes realizar en ensamble de la celda combi. Los resultados obtenidos en este trabajo se observan en graficas de capacidad (mAh/g) contra voltaje (V).

La caracterización se realizó empleando velocidades de descarga de C/30, donde C es la capacidad teórica del material empleado como cátodo por unidad de hora. Lo que significa que la batería debería tardar una hora en cargarse y una hora en descargarse, para este caso, la batería tardaría, 30 horas en cargarse y 30 horas en descargarse.

##### 4.1.7.1 $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ (SÍNTESIS CONVENCIONAL)

En la figura 32 se presentan los resultados de la prueba de curvas de carga y descarga efectuadas el electrodo compuesto de bismutato de litio, fase  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  sintetizada por la metodología convencional de estado sólido. Se puede observar que el voltaje de la celda se grafica en función de su capacidad. Las curvas se iniciaron con el proceso de carga a una velocidad de C/30 (ej. implicando que la celda se cargó durante un tiempo total de 30 horas), seguido por el proceso de descarga para completar un ciclo; de forma repetida por 10 veces. Como se puede observar, durante la primera descarga se obtiene una capacidad de 10 mAh/g, la cual decae para ciclos posteriores a valores de aproximadamente 4.5 mAh/g, perdiendo un 55% de la capacidad inicial. Esto pudiera deberse a dos factores: una evolución de oxígeno y un reacomodo de los componentes (aglomerante, carbón superconductor, material activo) del composito que integran el cátodo de la celda durante los primeros ciclos. Pruebas similares que se llevaron a cabo con bismutatos revelan que después de 10 ciclos se obtiene una capacidad de 14 mAh/g [20].

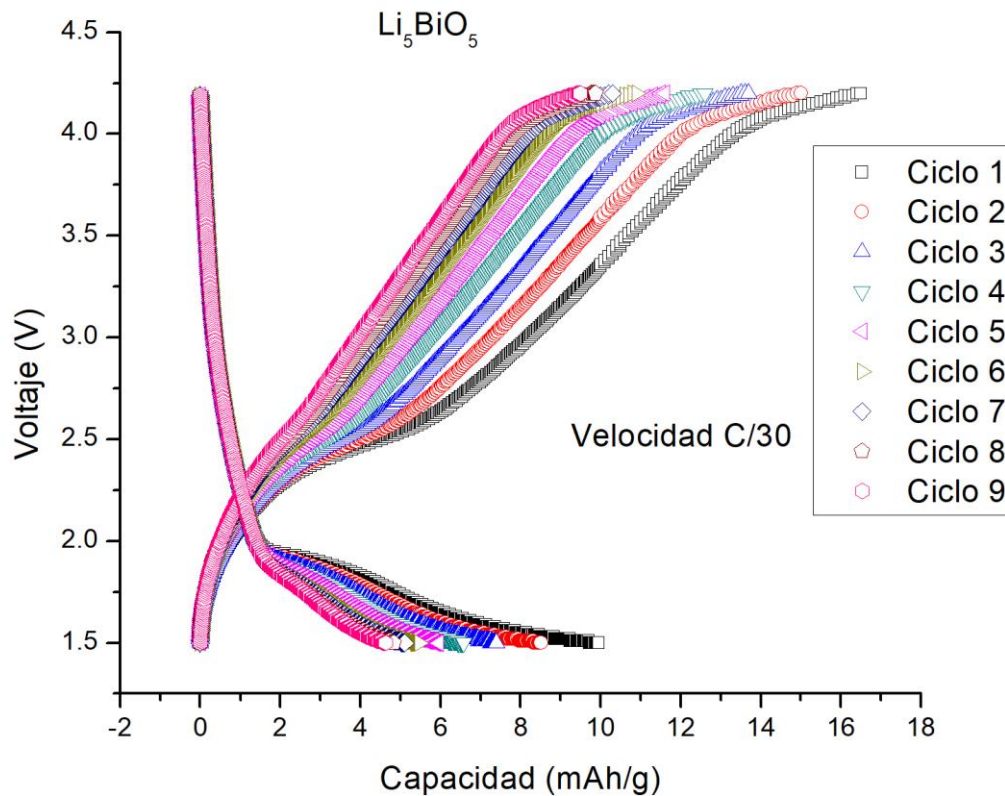


Fig. 32. Curvas de carga y descarga para  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  (síntesis convencional por estado sólido), comenzando por el proceso de carga, a una velocidad de C/30.

#### 4.1.7.2 $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ (SÍNTESIS MODIFICADA)

Las pruebas realizadas en la fase  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ , sintetizado por la metodología modificada de estado sólido (adicionando un proceso de prensado de los precursores), se muestran en la figura 33, y como se puede observar el voltaje de la celda se grafica en función de su capacidad. Las curvas se iniciaron con el proceso de carga a una velocidad de C/30 (ej. implicando que la celda se cargó durante un tiempo total de 30 horas), seguido por el proceso de descarga para completar un ciclo; de forma repetida por 10 veces. Como se puede observar, durante la primera descarga se obtiene una capacidad de 26 mAh/g, la cual decae para ciclos posteriores a valores de aproximadamente 5.5 mAh/g, perdiendo un 81% de la capacidad inicial. Pruebas similares que se llevaron a cabo con bismutatos revelan que después de 10 ciclos se obtiene una capacidad de 14 mAh/g [20].

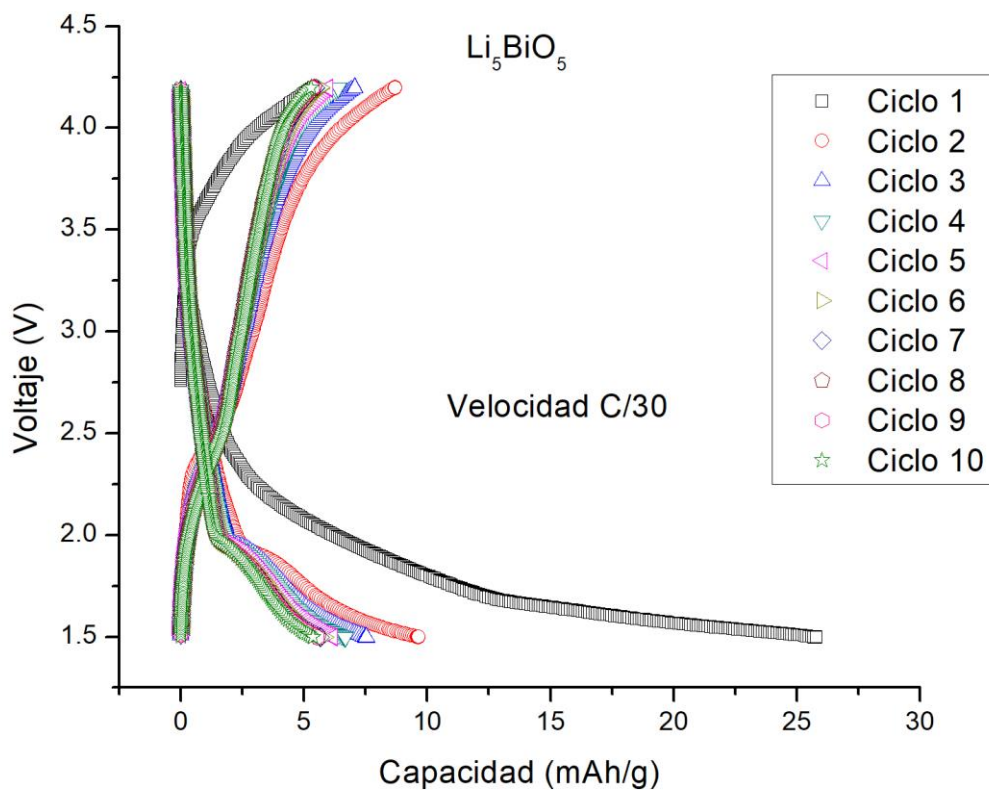


Fig. 33. Curvas de carga y descarga  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  (síntesis por estado sólido modificada), comenzando por el proceso de carga, a una velocidad de C/30.

Se concluye que los mejores resultados obtenidos para esta fase de bismutato de litio ( $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ ), fueron en donde se empleó los materiales sintetizados por la metodología modificada de estado sólido. Obteniendo una capacidad de 26 mAh/g durante el primer ciclo. Los resultados no son los esperados, ya que esta fase cuenta con una capacidad teórica de 414 mAh/g.

#### 4.1.7.3 $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ (SÍNTESIS CONVENCIONAL POR ESTADO SÓLIDO)

Para el caso de  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (síntesis convencional por estado sólido), se logró extraer del material un máximo de 0.75 mAh/g a una velocidad de 1C, siendo un resultado muy pobre comparado con la capacidad teórica de este material (530 mAh/g). La grafica de estas curvas se puede observar en la figura 34. La baja capacidad obtenida la asociamos a la velocidad de descarga que se aplicó en este caso particular. Ya que no se le da el tiempo suficiente al ion litio de realizar un proceso óptimo de intercalación.

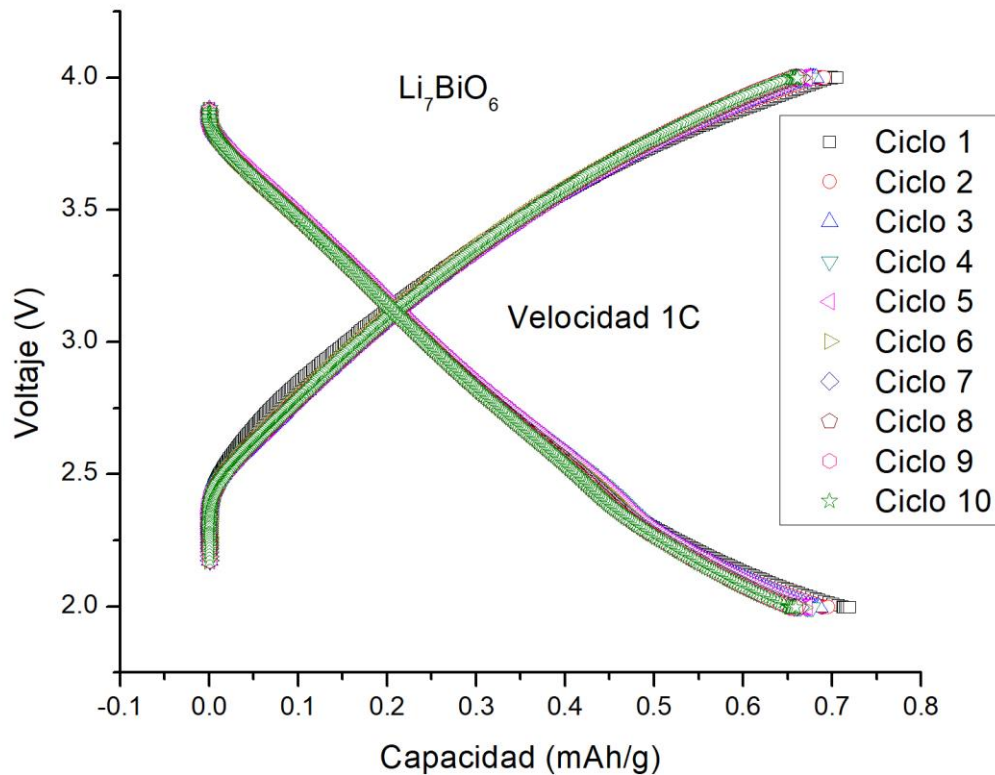


Fig. 34. Curvas de carga y descarga  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (síntesis convencional por estado sólido), comenzando por el proceso de carga, a una velocidad de 1C.

Estos resultados se deben principalmente a la velocidad que se efectúa la carga y descarga de la celda combi. Si se reduce el C-rate (ver glosario), se incrementaría la capacidad resultante.

#### 4.1.7.4 $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ (SÍNTESIS MODIFICADA)

Para el caso de  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (síntesis modificada por estado sólido) los resultados de estas pruebas se muestran en la figura 35, y como se puede observar el voltaje de la celda se grafica en función de su capacidad. Las curvas se iniciaron con el proceso de carga a una velocidad de C/30 (ej. implicando que la celda se cargó durante un tiempo total de 30 horas), seguido por el proceso de descarga para completar un ciclo; de forma repetida por 10 veces. Como se puede observar, durante la primera descarga se obtiene una capacidad de 22.5 mAh/g, la cual decae para ciclos posteriores a valores de aproximadamente 6 mAh/g, perdiendo un 74% de la capacidad inicial. Esto pudiera deberse a dos factores: una

evolución de oxígeno y un reacomodo de los componentes (aglomerante, carbón superconductor, material activo) del composito que integran el cátodo de la celda durante los primeros ciclos. Pruebas similares que se llevaron a cabo con bismutatos revelan que después de 10 ciclos se obtiene una capacidad de 15 mAh/g [20].

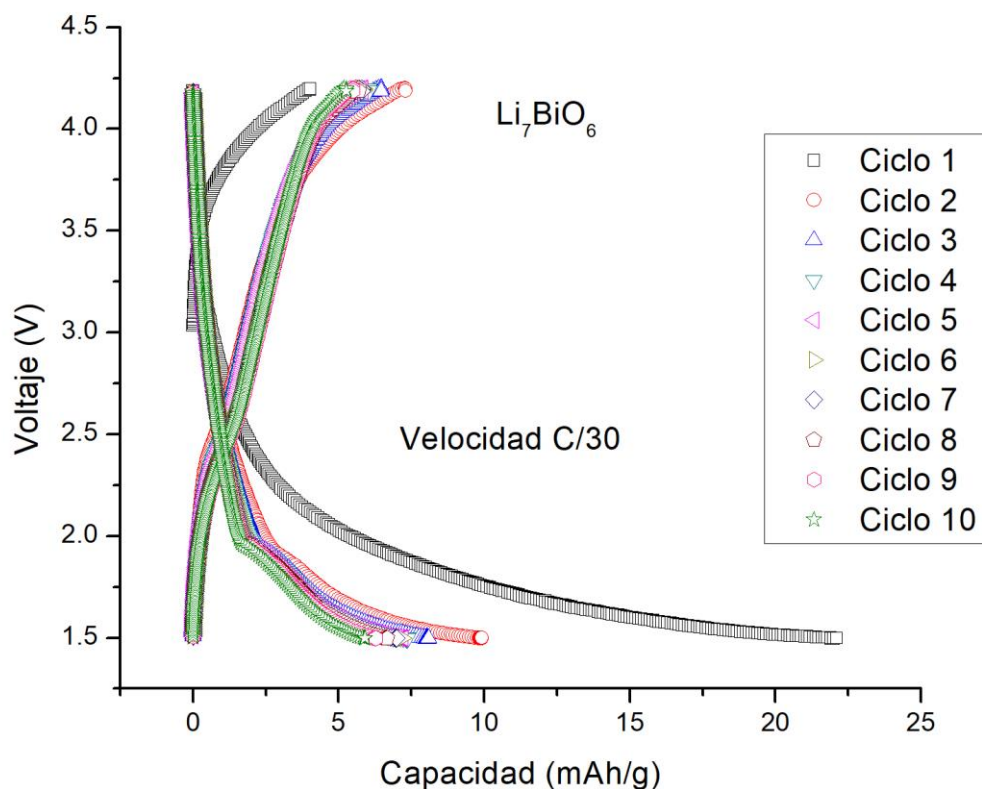


Fig. 35. Curvas de carga y descarga  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (síntesis por estado sólido modificada), comenzando por el proceso de carga, a una velocidad de C/30.

Los resultados obtenidos para esta fase de bismutato de litio ( $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ ), no son los esperados ya que el material posee una capacidad teórica de 530 mAh/g. Siendo 23 mAh/g la capacidad máxima que se extrajo de esta fase. Presentando una baja estabilidad que podemos observar en la brusca caída de capacidad de se observa del primer al segundo ciclo.

#### 4.1.7.5 Mezcla $\text{Li}_7\text{BiO}_6 + \text{Li}_5\text{BiO}_5$ (SÍNTESIS MODIFICADA)

Finalmente se caracterizó por medio de la técnica de curvas de carga y descarga, la mezcla de fases de bismutato ( $\text{Li}_7\text{BiO}_6 + \text{Li}_5\text{BiO}_5$ ). Estas pruebas se muestran en la figura 36, y como se puede observar el voltaje de la celda se grafica en función de su capacidad. Las curvas se iniciaron con el proceso de carga a una velocidad de  $C/30$  (ej. implicando que la celda se cargó durante un tiempo total de 30 horas), seguido por el proceso de descarga para completar un ciclo; de forma repetida por 10 veces. Como se puede observar, durante la primera descarga se obtiene una capacidad de 44 mAh/g, la cual decae para ciclos posteriores a valores de aproximadamente 12 mAh/g, perdiendo un 73% de la capacidad inicial. Esto pudiera deberse a dos factores: una evolución de oxígeno y un reacomodo de los componentes (aglomerante, carbón superconductor, material activo) del composito que integran el cátodo de la celda durante los primeros ciclos. Pruebas similares que se llevaron a cabo con bismutatos revelan que después de 10 ciclos se obtiene una capacidad de 14 mAh/g [20].

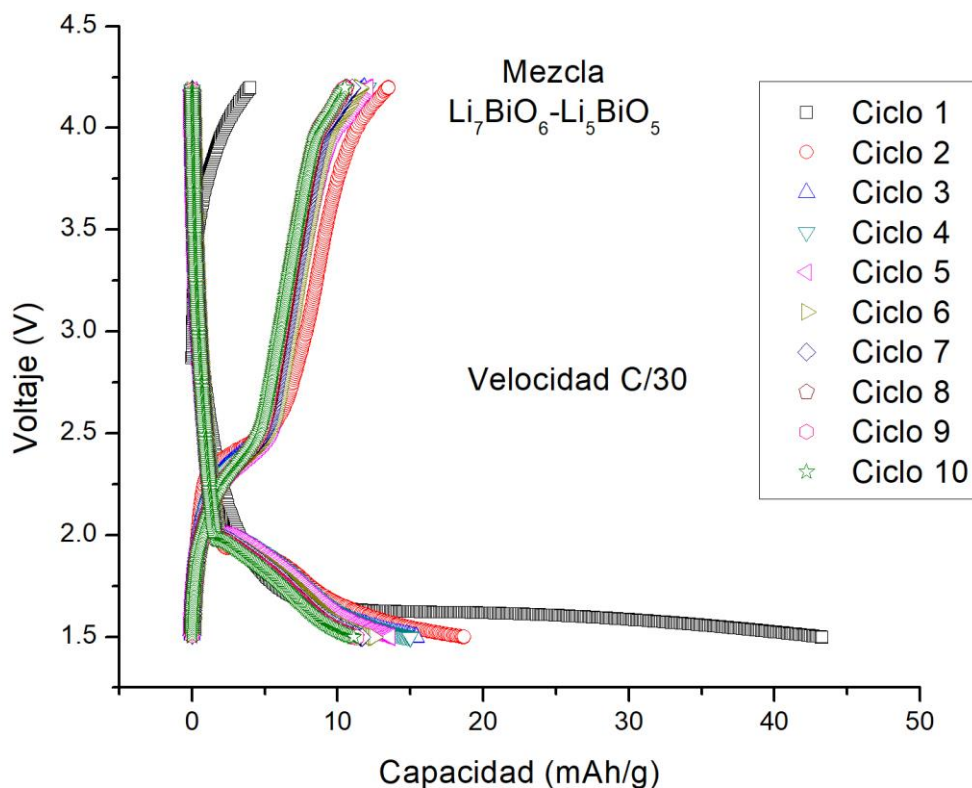


Fig. 36. Curvas de carga y descarga de la mezcla química entre  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  y  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ , comenzando el proceso por la carga, a una velocidad de  $C/30$ .

En esta mezcla de fases, se obtuvieron mejores resultados en comparación con lo obtenido de las fases caracterizadas por separado. Logrando extraer una capacidad máxima de 44 mAh/g, aunque sigue siendo un resultado fuera de los valores esperados para estos materiales. También mostrando una baja estabilidad que se observa en el decaimiento de la capacidad entre el primer y segundo ciclo. La baja estabilidad la asociamos a la evolución de oxígeno dentro del sistema, pero la baja capacidad inicial la asociamos a un proceso de degradación del material.

Por lo cual se realizaron las caracterizaciones de difracción de rayos X y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x. Para evaluar la posible degradación de las fases de bismutato de litio.

#### 4.1.8 DEGRADACIÓN DEL MATERIAL

Al ver que el material se estabilizaba por debajo de 15 mAh/g, sería muy poco viable emplearlo como cátodo en baterías de ion litio, todo esto nos llevó a discutir qué es lo que realmente está sucediendo con estos materiales y elucidar por qué no es posible obtener mayor capacidad específica de ellos. La hipótesis más sólida que se propuso fue la degradación del material a través de la absorción de CO<sub>2</sub>. Ya que estos materiales son a fines de absorber dicho gas [52] [51]. Con lo cual se decidió emplear la técnica de DRX, con el fin de comprobar la aparición de fases secundarias en el material, después de haber estado expuesto al ambiente. Así también se empleó la técnica de XPS con el fin de identificar las especies que se estaban generando superficialmente, durante el proceso de degradación.

##### 4.1.8.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Posteriormente, los materiales fueron expuestos al medio ambiente, por un tiempo de 3 días (es la misma cantidad de días que toma realizar el electrodo), con el fin de volver a realizar la caracterización de difracción de rayos X y determinar si existe la formación de carbonatos.

A primera vista se puede observar por la forma del difractograma que el material presenta fases amorfas, por lo cual nos da una señal de que se está adsorbiendo CO<sub>2</sub>.

Tras realizar el análisis de los difractogramas se pudieron detectar picos característicos de carbonato de litio, es las 3 fases de bismutato de litio. Aunque aún se puede observar las fases iniciales de cada una de las muestras.

En los difractogramas mostrados a continuación, solo se señalaron los picos más intensos del carbonato de litio. La carta cristalográfica completa puede ser consultada en la sección de anexos.

En la figura 37 se muestra el patrón de difracción obtenido de la muestra de  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ , donde se pueden observar los 2 picos más intensos de la fase de carbonato de litio, comparado con la carta cristalográfica ICSD 98-0055493, así como la fase inicial ( $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ ), carta cristalográfica ICSD 98-020-3031.

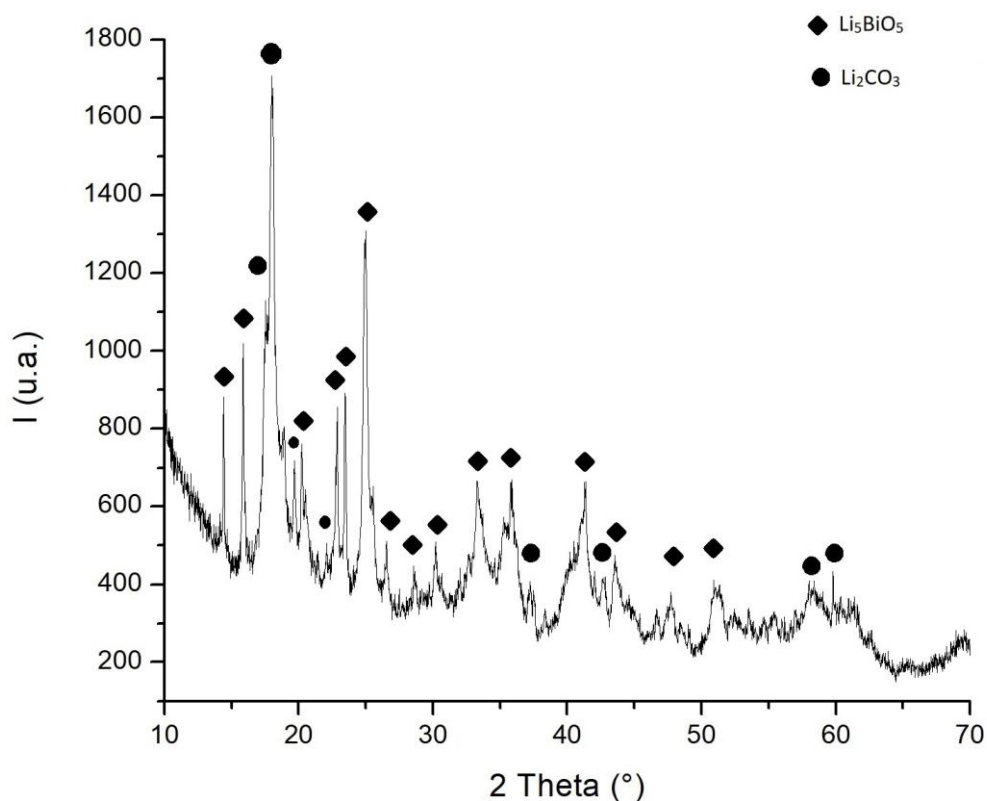


Fig. 37. Patrón de difracción de bismutato de litio al estar varios días expuesto al medio ambiente, fase  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  (ICSD 98-020-3031) marcada con rombos y carbonato de litio (ICSD 98-0055493) marcada con círculos.



En la figura 38 se muestra el patrón de difracción obtenido de la muestra de  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ , donde se pueden observar los 2 picos más intensos de la fase de carbonato de litio, así como la fase inicial ( $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ ). Aunque cabe resaltar que esta es la muestra que presenta una mayor cantidad de fase amorfa.

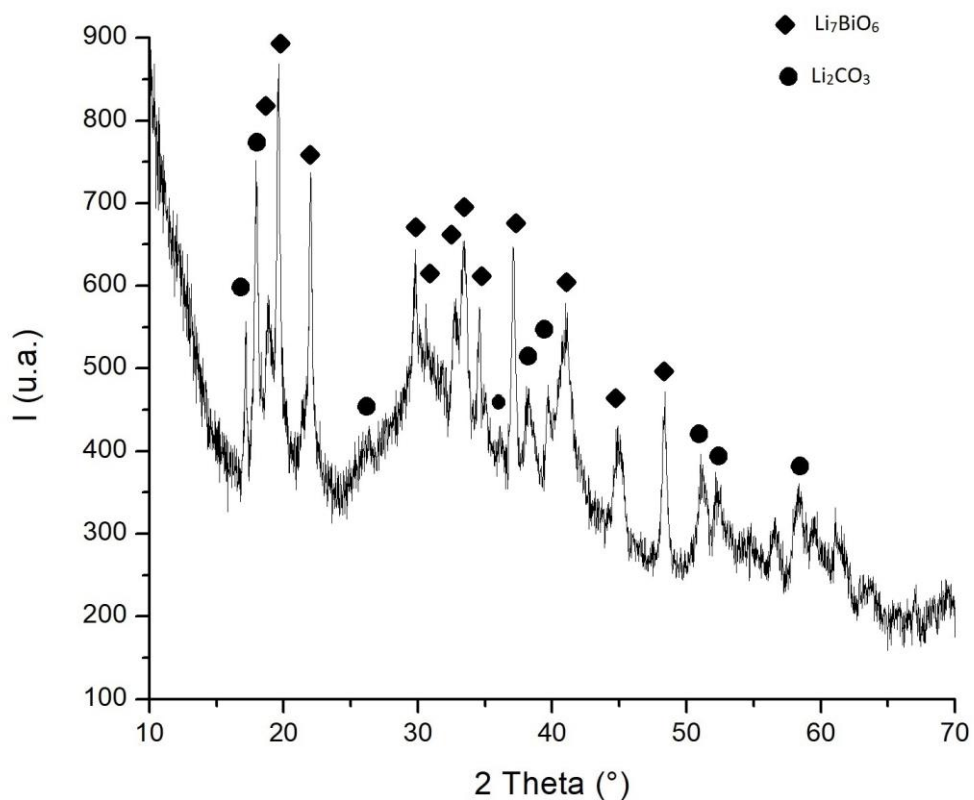


Fig. 38. Patrón de difracción de bismutato de litio al estar varios días expuesto al medio ambiente, fase  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (ICSD 98-015-5950) marcada con rombos y carbonato de litio (ICSD 98-0055493) marcada con círculos.

En la figura 39 se muestra el patrón de difracción obtenido de la mezcla de  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ - $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ , donde se pueden observar fácilmente uno de los picos más intensos de la fase de carbonato de litio que corresponde a la carta cristalográfica ICSD 98-0055493 (rombo).

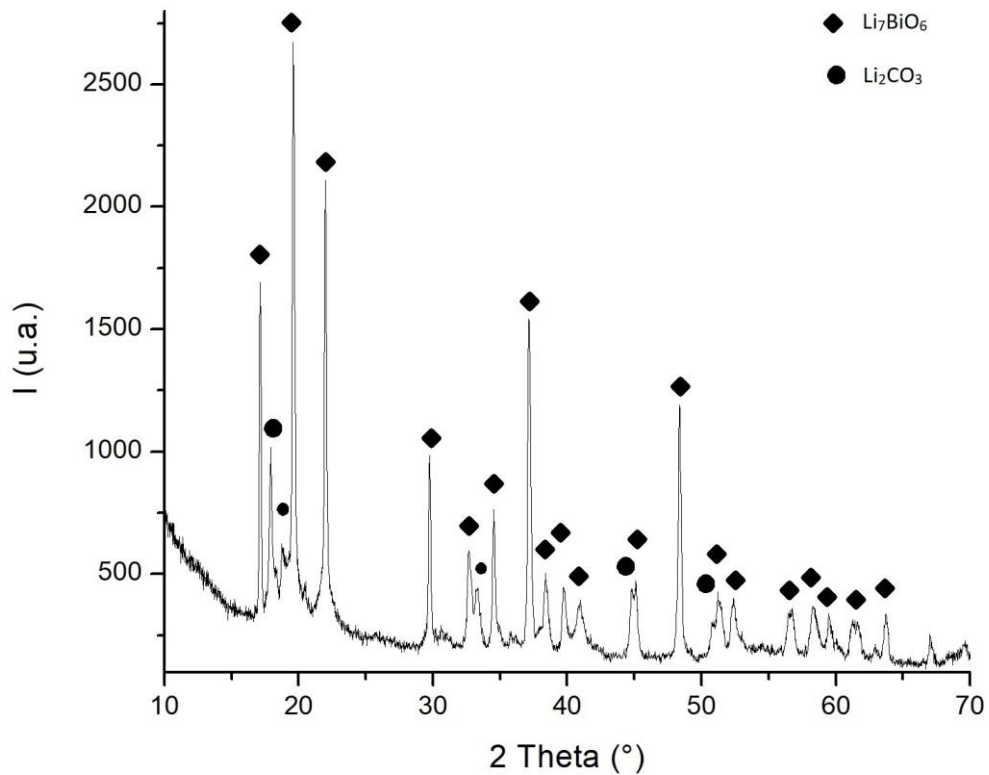


Fig. 39. Patrón de difracción de bismutato de litio al estar varios días expuesto al medio ambiente, mezcla  $\text{Li}_7\text{BiO}_6\text{-Li}_5\text{BiO}_5$ , solo se aprecia la fase  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (ICSD 98-015-5950) marcada con rombos y carbonato de litio (ICSD 98-0055493) marcada con círculos.

Con base en la caracterización de difracción de rayos X, podemos resumir que las distintas fases de bismutato de litio adsorben  $\text{CO}_2$  del ambiente. Este material adsorbido propicia la formación de carbonato de litio, el cual degrada el material sintetizado, reduciendo por consiguiente su potencial aplicación como cátodo en baterías de ion litio.

#### 4.1.8.2 ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS)

Se llevó a cabo la caracterización por medio de la técnica de XPS, con el fin de identificar las especies que se están adsorbiendo en la superficie del material. De cada una de las fases de bismutato de litio ( $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ ,  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  y  $\text{Li}_7\text{BiO}_6+\text{Li}_5\text{BiO}_5$ ), se tomaron 3 muestras y cada una fue expuesta a un ambiente diferente por 3 días. Una muestra de las anteriores fue guardada en una caja de guantes, otra en un desecador y la última estuvo expuesta al medio ambiente por 3 días.

La hipótesis de la degradación del material, se sustenta en la adsorción de  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, se consideraba que en la muestra que estuvo en la caja de guantes no existiera la señal de carbón o en su defecto que no estuviera presente en una cantidad significativa. En el segundo caso (la muestra que estuvo en el desecador) el carbón debería aparecer en pocas cantidades y finalmente en la muestra expuesta al ambiente, una cantidad elevada de carbón.

Sin embargo, los resultados no fueron los esperados, en la figura 40 podemos observar el espectro de la muestra  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$  que se mantuvo bajo atmósfera inerte y se aprecia el pico característico de litio (energía de enlace del orbital 1s) en 58 eV, el bismuto (energía de enlace del orbital 4f) en 132 eV, el oxígeno (energía de enlace del orbital 1s) en 534 y finalmente el pico característico de carbón (energía de enlace del orbital 1s) en 286 eV. En la tabla 4 se exponen los contenidos elementales que componen el material. Donde podemos ver una alta cantidad de carbón, pese que en nuestra hipótesis determinaba lo contrario. Otra evidencia de la adsorción de  $\text{CO}_2$  superficial, es la cantidad de bismuto que muestra los resultados de la técnica, ya que no hay una relación estequiométrica con la cantidad de litio. Por lo que se deduce que se está formando carbonato de litio en la superficie, dejando al bismuto en capas más profundas del nuevo compuesto, lo cual es congruente con los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos X.

El mismo comportamiento se observó en las otras dos fases. Como se puede apreciar en la figura 41 para la fase de  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  con un contenido elemental que se puede observar en la tabla 5; Para la mezcla  $\text{Li}_7\text{BiO}_6-\text{Li}_5\text{BiO}_5$  se observa su difractograma en la figura 42 y así también los contenidos elementales del material en la tabla 6.

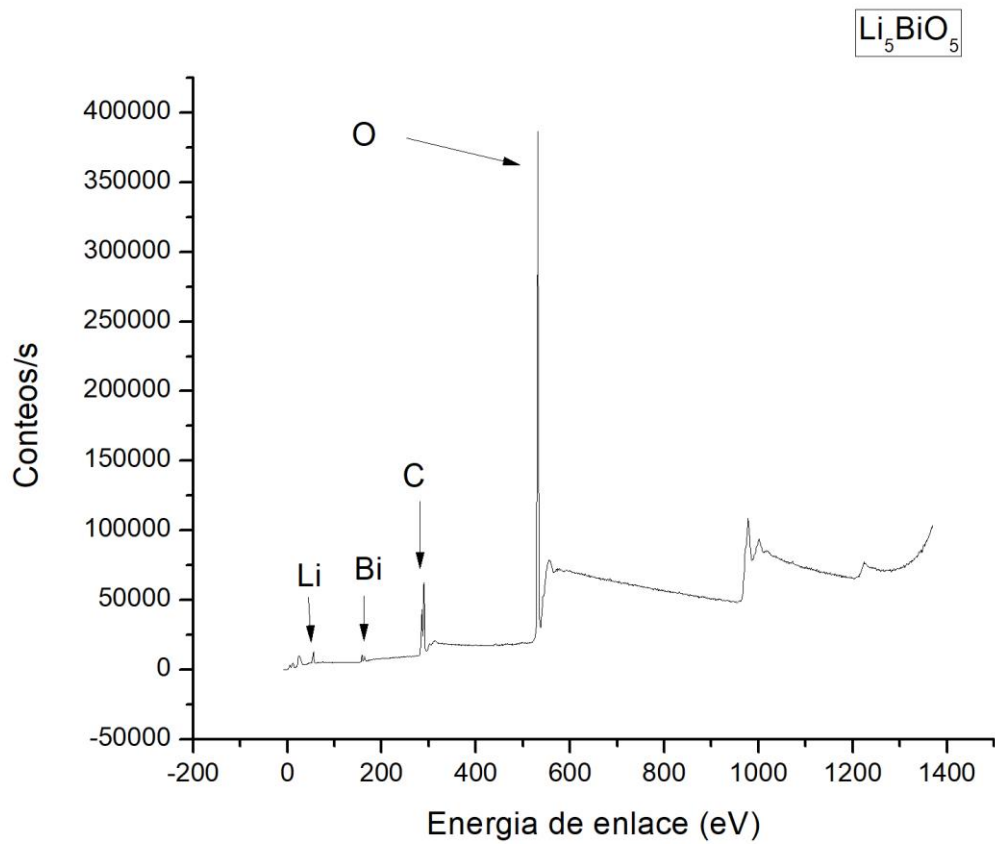


Fig. 40. Espectro obtenido por XPS para la muestra  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$

Tabla 4. Contenido elemental de la muestra  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ , en porcentaje en peso y atómico.

Elemento	% en peso	% atómico
<b>Bi</b>	3.2	0.2
<b>Li</b>	16.1	29.1
<b>O</b>	52.4	41.1
<b>C</b>	28.4	29.6

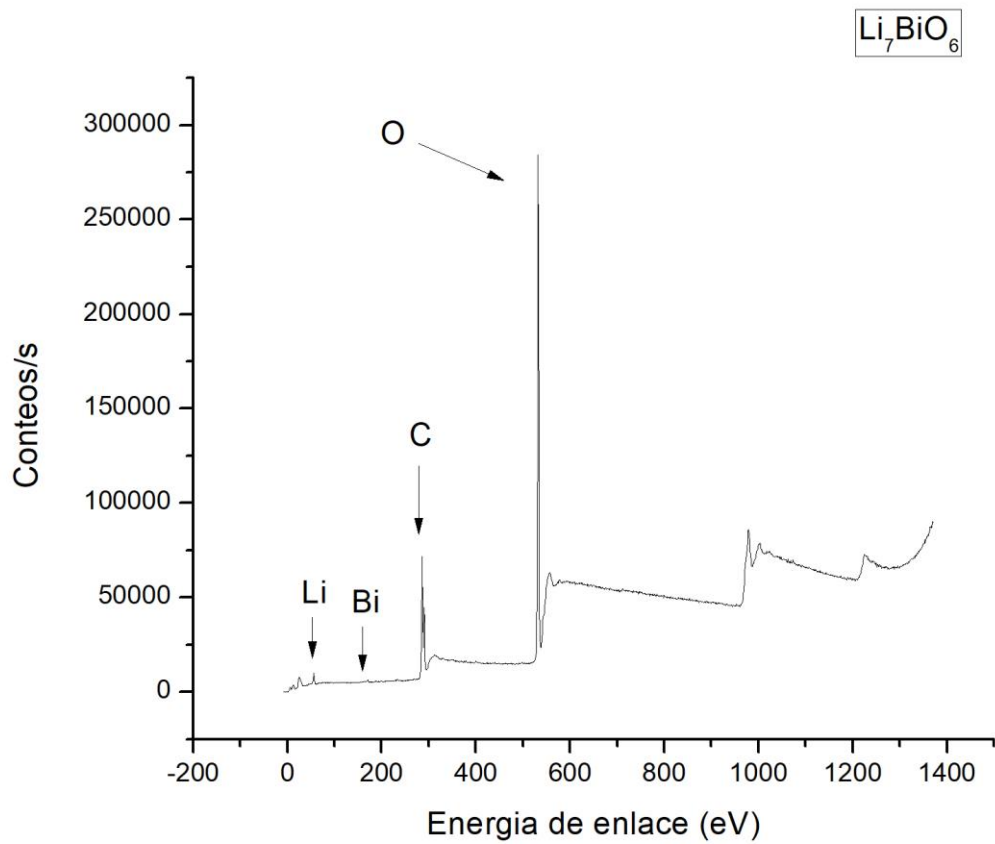


Fig. 41. Espectro obtenido por XPS para la muestra  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$

Tabla 5. Contenido elemental de la muestra  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$ , en porcentaje en peso y atómico.

Elemento	% en peso	% atómico
<b>Bi</b>	2.5	0.2
<b>Li</b>	16.3	29.6
<b>O</b>	57.2	45.1
<b>C</b>	24.0	25.1

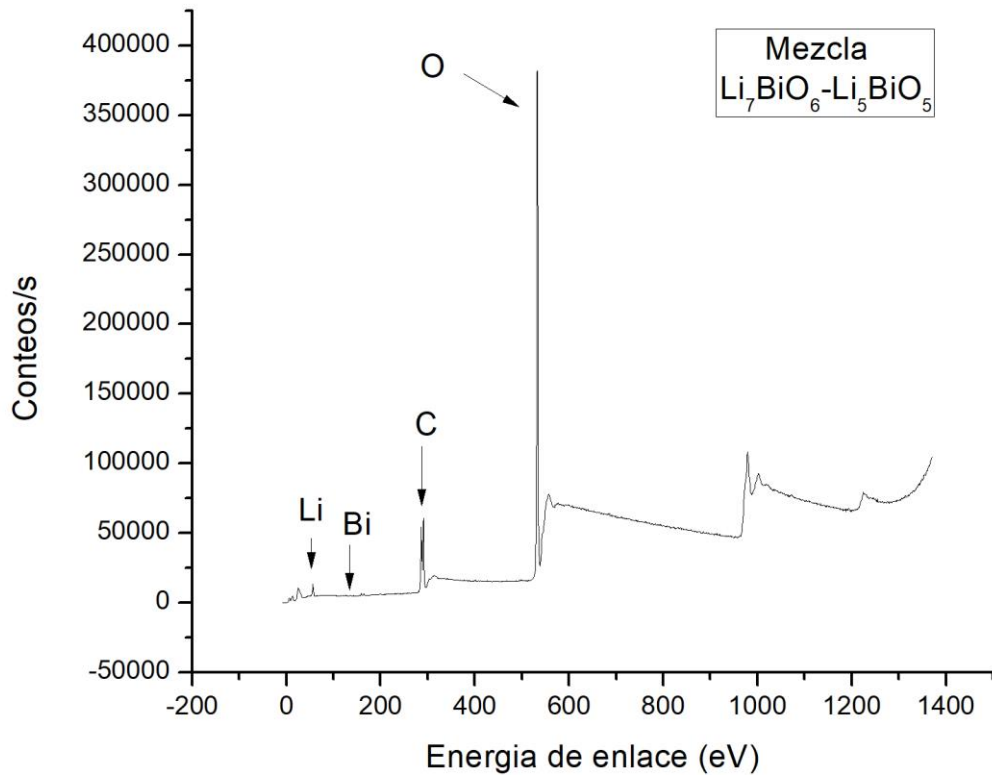


Fig. 42. Espectro obtenido por XPS para la muestra  $\text{Li}_7\text{BiO}_6\text{-Li}_5\text{BiO}_5$

Tabla 6. Contenido elemental de la mezcla  $\text{Li}_7\text{BiO}_6\text{-Li}_5\text{BiO}_5$ , en porcentaje en peso y atómico.

Elemento	% en peso	% atómico
<b>Bi</b>	1.0	0.1
<b>Li</b>	16.9	29.9
<b>O</b>	55.0	42.2
<b>C</b>	27.2	27.9

Cabe mencionar que los demás espectros obtenidos, no fueron añadidos en este escrito, ya que su comportamiento es exactamente el mismo que en las gráficas mostradas. Lo cual nos hace pensar que el problema de la adsorción se está llevando a cabo una vez concluida la síntesis. Una vez obtenida la fase de bismutato de litio, esta es expuesta al medio ambiente por un lapso de tiempo antes de poder ser almacenada en una caja de guantes.

En resumen, los bismutatos no son estables a las condiciones de manipulación (temperatura y ambiente) del ensamble de una celda tipo combi, ya que la preparación del slurry se realiza

en condiciones ambiente, propiciando la adsorción de CO<sub>2</sub>, con lo cual se favorece la formación de carbonato de litio[52]. También la evolución de oxígeno es una limitante en la aplicación de este material. Por lo que se dificulta su aplicación como cátodo en baterías de ion litio.

En la tabla 7 se realiza una comparación entre las capacidades teóricas y específicas, de las distintas fases de bismutatos de litio. Donde se aprecia de forma fácil, la poca capacidad obtenida durante el primer ciclo de carga y descarga.

Tabla 7. Comparación entre la capacidad teórica y específica de las distintas fases de bismutato sometidas a la caracterización de curvas de carga y descarga.

	Capacidad teórica (mAh/g)	Capacidad específica (mAh/g)
<b>Li<sub>5</sub>BiO<sub>5</sub> (Síntesis convencional)</b>	414	10
<b>Li<sub>5</sub>BiO<sub>5</sub> (Síntesis modificada)</b>	414	26
<b>Li<sub>7</sub>BiO<sub>6</sub> (Síntesis convencional)</b>	530	0.7
<b>Li<sub>7</sub>BiO<sub>6</sub> (Síntesis modificada)</b>	530	22
<b>Li<sub>5</sub>BiO<sub>5</sub>+Li<sub>7</sub>BiO<sub>6</sub></b>	530	44

Lo que nos lleva a pensar que sería imposible para nosotros realizar un mejor ensamblado de este tipo de material. Ya que requiere contar con un sistema complejo de preparación del slurry, como lo es una atmósfera inerte (argón o nitrógeno), control minucioso de la humedad (por debajo de 0.5 ppm). La infraestructura con la contamos no está al nivel de lo requerido para tratar de mejor manera este material. También es necesario mayores estudios a los bismutatos, para determinar todos los fenómenos y transformaciones que sufre durante la caracterización electroquímica.

Con base a lo descrito anteriormente, se decidió probar un material similar a las bismutatos de litio, siendo esta propuesta: cuprato de lito, ya que es un material con una capacidad teórica de 490 mAh/g, intentando estabilizar su estructura, incorporando un elemento en su estructura.

## 4.2 CUPRATO DE LITIO

El cuprato de litio es un óxido laminar, igual que los bismutatos de litio. Se propone emplearlo como material de estudio principalmente basados en la capacidad teórica que presenta (490 mAh/g), buscando aumentar el tiempo de vida que presenta. La razón principal de la baja estabilidad de este material, es la evolución de oxígeno, lo que promueve la formación de óxidos no deseados en la estructura.

La estrategia de trabajo que se propone es: buscar realizar una impregnación de titanio en una base de cuprato de litio. Con el fin de disminuir la evolución de oxígeno, ya que en estas estructuras el oxígeno tiene una mayor densidad de estados, lo que promueve que la carga se dirija a este elemento. [23], [24], [37]

Por lo tanto, se propone emplear titanio para realizar la síntesis de cuprato de litio con diferentes porcentajes de titanio en composición nominal en peso, ya que este elemento presenta una mayor densidad de estados que el oxígeno. Esto nos hace tener la hipótesis de que aumentaría la estabilidad del material base (cuprato de litio). Aunque cabe destacar que es probable que el titanio pueda disminuir la evolución de oxígeno, inclusive si este no llegara a incorporarse por completo en la estructura. Pero es muy factible que se pueda sustituir átomos de cobre por los de titanio por su tamaño, ya que el radio iónico del titanio es de 0.68 Å y el del cobre es de 0.69 Å.

Para comenzar se sintetizó cuprato de litio, empleando el método de síntesis por estado sólido descrita en la metodología; buscando obtener las condiciones ideales de síntesis, para posteriormente emplear estos parámetros en el proceso de adicionar titanio. Los parámetros de esta síntesis se pueden observar en la tabla 7.

### 4.2.1 SÍNTESIS FASES DE CUPRATO DE LITIO

La adición de titanio en composición nominal en peso en cuprato de litio, fueron sintetizadas por el método de estado sólido, la única diferencia entre las cuatro muestras realizadas fue la concentración de los precursores ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Todos los demás parámetros quedaron sin modificación (temperatura 600 °C, tiempo 6 h). Los porcentos en peso de precursor de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) fueron 5, 10, 25, 30 y 50 %. En la tabla 8 se puede observar las condiciones de síntesis del cuprato de litio.



Tabla 8. Condiciones de síntesis para obtener cuprato de litio, propuestas de dopado (5 y 10 % en peso) y soluciones solidas (30 y 50 % en peso)

	$\text{Li}_2\text{CuO}_2$	$\text{Li}_2\text{Cu}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{Cu}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{Cu}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$
<b>Precusores</b>	1:0:	0.95:0.05:	0.9:0.1:	0.75:0.25:	0.7:0.3:	0.5:0.5:
<b>Composición nominal en peso Cu:Ti:Li (g)</b>	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
<b>Temperatura (°C)</b>	600	600	600	600	600	600
<b>Tiempo (h)</b>	6	6	6	6	6	6

#### 4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Posterior a la síntesis de cada una de las fases de cuprato de litio, se llevó acabo la caracterización por difracción de rayos X, con el fin de corroborar la obtención de la fase deseada.

La primera estrategia que se buscó para realizar la impregnación de titanio, fue sintetizar  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  de forma pura e incorporar un precursor ( $\text{TiO}_2$ ) durante la síntesis de cuprato de litio. Se propuso como material dopante al titanio (Ti). En la figura 43 podemos observar el patrón de difracción y podemos observar la síntesis exitosa del material buscado, este difractograma fue comparado con la carta cristalográfica ICSD 98-006-7150. Con una estructura de tipo ortorrómbica y unos parámetros de red:  $a=2.85 \text{ \AA}$ ,  $b=3.65 \text{ \AA}$  y  $c=9.37 \text{ \AA}$ . Empleando la ecuación de Scherrer, se obtuvo el tamaño aproximado de cristalita que es de 52.7 nm.

Solo se identificaron los picos más intensos, la lista completa de los picos de difracción del cuprato de litio se encuentra en el anexo 4.

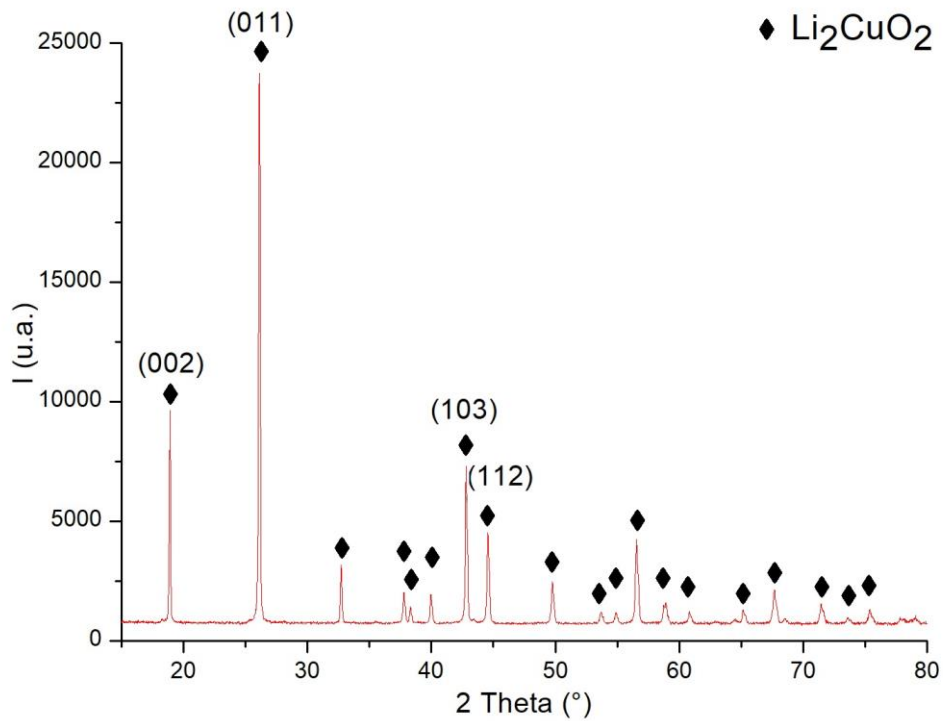


Fig. 43. Difractograma de cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ), comparada con la carta cristalográfica ICSD 98-006-7150

#### 4.2.2.1 Cupratos de litio con composición nominal $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$

En la figura 44 se observa el patrón de difracción realizado a las 4 muestras sintetizadas, en los cuales se pueden identificar la formación de 3 fases,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  que fue comparada con la carta cristalográfica ICSD 98-004-7106,  $\text{LiTiO}_2$  comparada con la carta cristalográfica ICSD 98-016-4158 y finalmente  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  comparada con la carta cristalográfica ICSD 98-026-1239.

Se propuso la síntesis de estos materiales, respetando una composición nominal en peso. Esto quiere decir, que se agrega un precursor que contiene en este caso titanio ( $\text{TiO}_2$ ), en una cantidad porcentual al precursor  $\text{CuO}$  siguiendo el código:  $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$  ( $\text{CuO}:\text{Ti}_2\text{O}_3$  X:Y) donde “x” y “y” son el porcentaje en peso de los precursores  $\text{CuO}$  y  $\text{TiO}_2$  respectivamente, siendo  $X+Y=100\%$ .

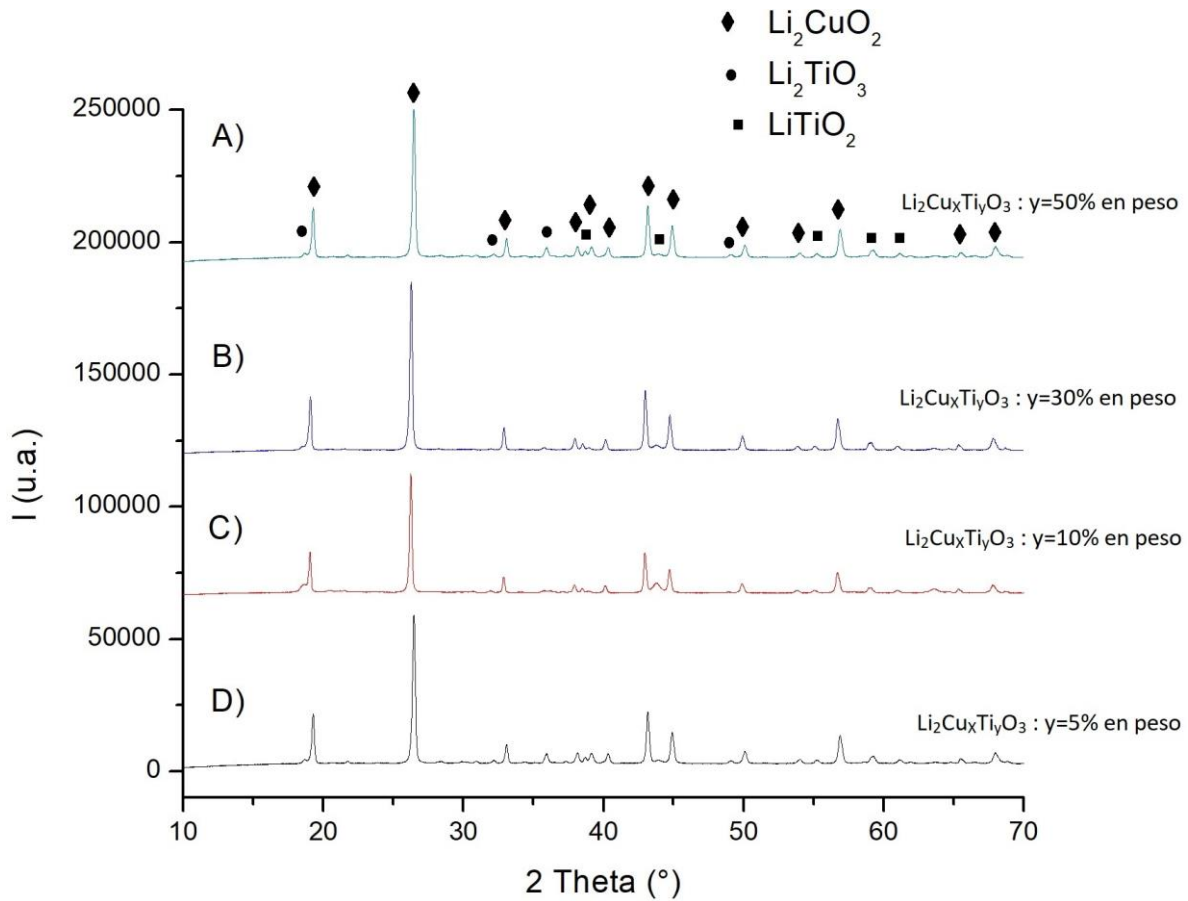


Fig. 44. Difractograma de cuprato de litio y titanio, con diferente composición nominal. A) Ti al 50% en peso. B) Ti al 30% en peso. C) Ti al 10% en peso. D) Ti al 5% en peso. Se pueden apreciar 3 fases distintas,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ICSD 98-004-7106 (rombo),  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ICSD 98-026-1239 (circulo) y  $\text{LiTiO}_2$  ICSD 98-016-4158 (cuadrado)

Posteriormente se volvieron a sintetizar las propuestas correspondientes al 5 y 10 % en peso de titanio en la matriz de cuprato de litio, con el fin de reducir la cantidad de fases secundarias, buscando una impregnación de Ti como para  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . En la figura 45A podemos observar los patrones de difracción para estas propuestas de 5 y 10% en peso (composición nominal). Podemos observar que estos difractogramas corresponden al patrón de difracción del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  (ICSD 98-004-7106), con ligeros corrimientos que se observan de mejor manera en la figura 45B, así como cambio en las intensidades, esto sucede principalmente si hay estrés dentro de la estructura, lo cual podría indicarnos la incorporación del titanio en la estructura; aunque aún se puede observar la fase de titanato de litio ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) que se coteja con la carta cristalográfica ICSD 98-026-1239.

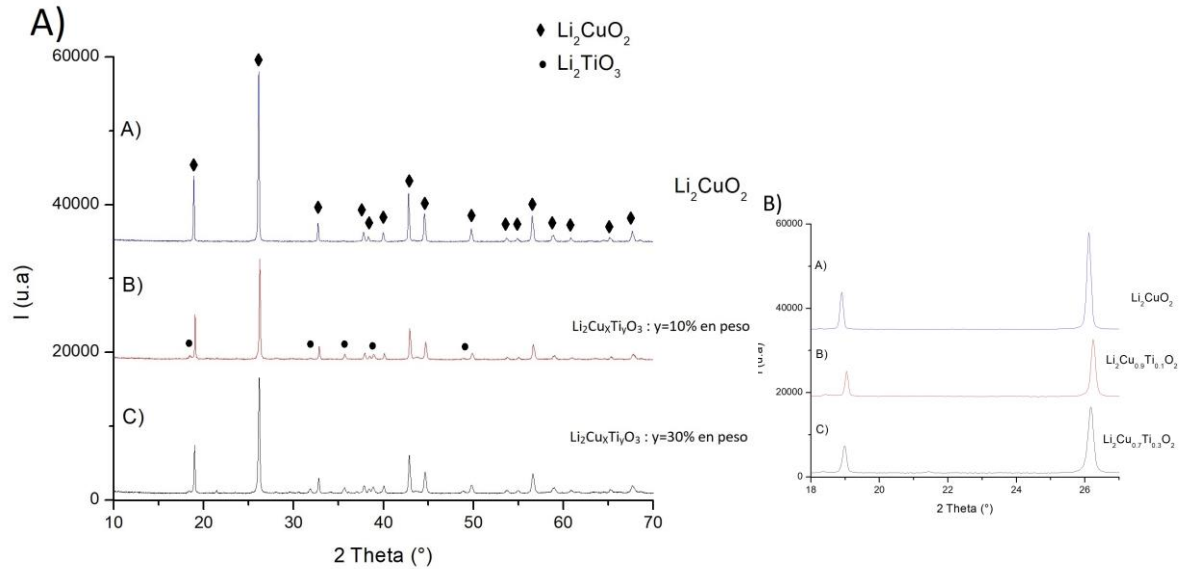


Fig. 45.A) Difractograma de cuprato de litio y titanio, con diferente composición nominal. A) Cuprato de litio puro B) Ti al 10% en peso. C) Ti al 5% en peso. Se pueden apreciar 2 fases distintas,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  ICSD 98-004-7106 (rombo) y  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ICSD 98-026-1239 (circulo). B) Corrimiento en los picos más intensos, entre cuprato de litio puro y los impregnados con titanio.

En resumen, se logró sintetizar el cuprato de litio en una composición nominal  $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$  ( $\text{CuO}:\text{Ti}_2\text{O}_3$  X:Y), de 5, 10, 30 y 50 % en peso de titanio. Con base a los resultados obtenidos, podemos deducir que: Se observan ligeros corrimientos y cambios de intensidades de los picos de difracción, como prueba de que el titanio se está incorporando en cierta medida a la estructura base ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ). Así también decimos que formo una fase de titanato de litio, esto al ver los picos característicos de dicho material.

#### 4.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Después de caracterizar el material por DRX, se procedió a realizar la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), para realizar un análisis morfológico y topológico de las distintas fases de bismutato de litio. La técnica empleada fue la de electrones secundarios, la cual nos sirve principalmente para hacer análisis morfológico de la muestra.

En la figura 46 podemos ver la micrografía del material  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  por medio del detector de electrones secundarios, a una distancia de trabajo de 4.3 mm y una energía de 5.00 Kv. A) 5,000 aumentos, B) 10,000 y C) 25,000 aumentos. En este material (cuprato de litio) no se puede observar una morfología determinada. En la figura 46-A se puede apreciar fácilmente la presencia de conglomerados de partículas, estas aglomeraciones tienen un tamaño de unas 20 micras. Así también en la figura 46-C se observan las partículas que forman estas

aglomeraciones, donde se aprecian partículas de entre 3 a 10 micras de tamaño. Si comparamos con el tamaño de cristalita aproximado que se obtuvo de XRD, podemos concluir que estas partículas son policristalinas, ya que la diferencia de tamaños entre la cristalita y la partícula es del orden de una magnitud. También podemos observar que se tratan de partículas densas, que es lo esperado en partículas sintetizadas por el método de estado sólido.

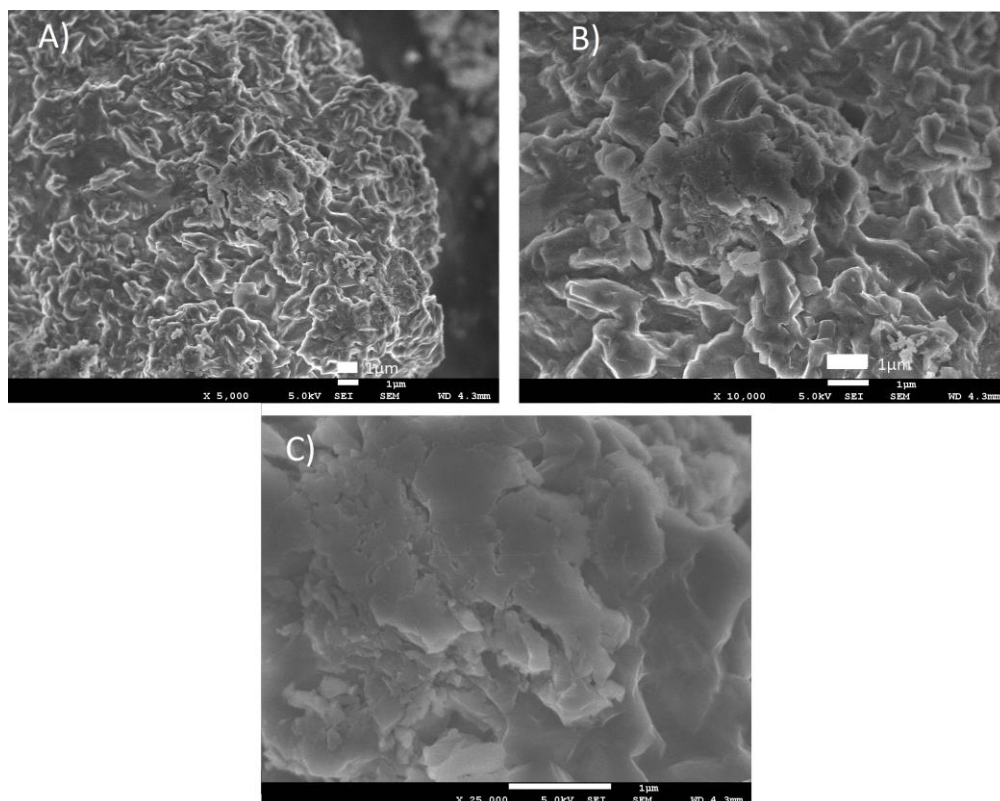


Fig. 46. Micrografía de una muestra de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , por el detector de electrones secundarios, a una distancia de trabajo de 4.3 mm y una energía de 5.0 Kv. A) 5,000 aumentos, B) 10,000 aumentos y C) 25,000 aumentos.

En la figura 47A, se observa la micrografía obtenida por medio de detector de electrones secundarios, donde se observan partículas de un tamaño superior a las 10 micras. En la figura 47B y 47C podemos apreciar los resultados obtenidos por la técnica de EDS (Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva). La figura 47B corresponde al cobre y la figura 47C corresponde al titanio, en estas imágenes podemos observar cómo están acomodados estos elementos en el material.

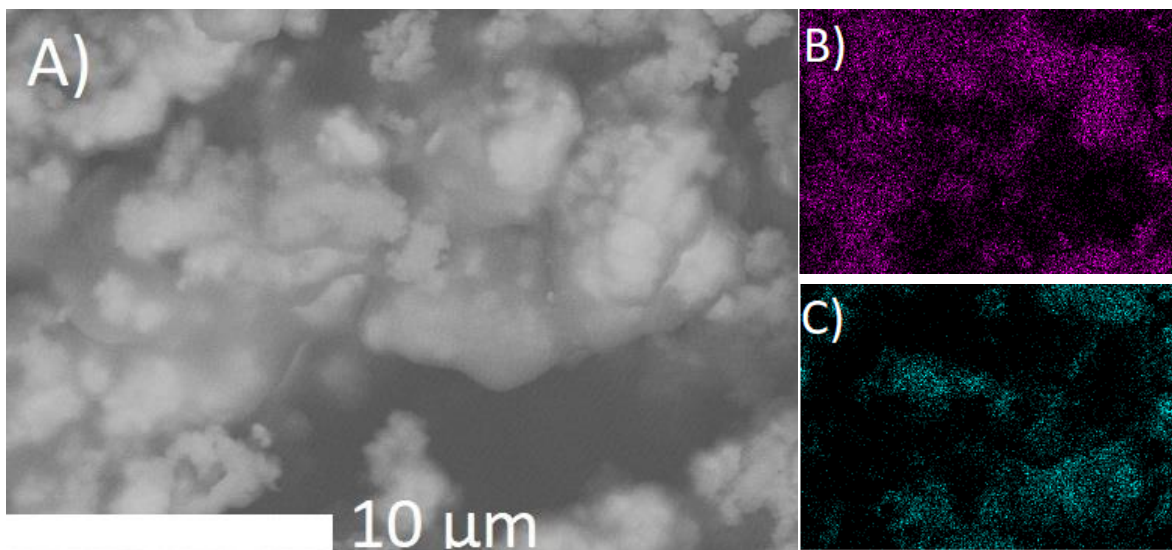


Fig. 47. A) Micrografía de una muestra de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  impregnado con titanio, por la técnica de electrones secundarios. Se realizó un análisis elemental donde se observa, B)  $\text{Cu K}\alpha$  y C)  $\text{Ti K}\alpha$

Se realizó el ensamble de una celda tipo combi, siguiendo la metodología (sección 3.4), con el fin de evaluar todos los materiales sintetizados como potenciales cátodos por medio de las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y curvas de carga y descarga.

#### 4.2.4 ENSAMBLE DE CELDA TIPO COMBI

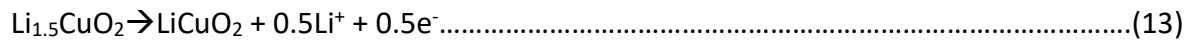
Se realizó el ensamble de una batería tipo combi (utilizando la fase de cuprato de litio al 10% en peso de titanio, en composición nominal, como material catódico), empleando la metodología descrita en el capítulo 3.4. Se produjeron varios inconvenientes durante el ensamble de este tipo de celda electroquímica, los cuales fueron: problemas en el nivel de oxígeno y agua en la caja de guante (provocado por fallas en la instalación eléctrica).

#### 4.2.5 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La siguiente sección describe la caracterización electroquímica de las fases de cuprato de litio, que como se describió anteriormente se sintetizaron como a una alternativa a los bismutatos de litio, para los cuales no fue posible obtener un comportamiento electroquímico estable que pudiera garantizar su potencial aplicación como cátodo en celdas de ion litio.

#### 4.2.5.1 CUPRATO DE LITIO DOPADO $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ (COMPOSICIÓN NOMINAL)

Cabe mencionar, que estudios previos reportados en la literatura empleando fases de cupratos de litio sin impregnar [24], han descrito su comportamiento electroquímico con una máxima retención de la capacidad de 140 mAh/g durante 10 ciclos realizados a C/15, en una ventana de potencial de 1.5 a 4.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . La pérdida de la capacidad durante el ciclado extendido se debió a la formación de la fase  $\text{LiCuO}_2$ , la cual estuvo acompañada de óxidos de cobre y la evolución de oxígeno durante el proceso de carga, de acuerdo al mecanismo siguiente [24]:



Es evidente que los procesos redox de formación de oxígeno generan una irreversibilidad estructural en la transformación topotáctica de la red de oxígeno que afecta los procesos de descarga durante los procesos de ciclado, para lo cual se sugirió una restricción en la ventana de potencial de ciclado de 2 a 3.8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , lo cual permitió una retención de la capacidad de hasta 100 mAh/g durante 60 ciclos. Conceptualmente, es evidente que la limitación del potencial permite una menor asignación de carga electrónica a los oxígenos del material catódico en comparación con los átomos de cobre, a diferencia de lo que ocurre a un ciclado más positivo (4.2 V), y tal como se ha descrito teóricamente [54]. Bajo esta idea, en la investigación presente se propuso realizar un proceso de dopado con titanio a los cupratos de litio, considerando que estos átomos pudieran tener un efecto favorable en reversibilidad de la capacidad de cátodos conteniendo este material, tal y como se ha discutido anteriormente. De esta forma, se procedió a ensamblar esta fase (cuprato de litio con una composición nominal al 10 % de Ti) en una celda tipo combi, de acuerdo a los pasos descritos en la metodología.

La Figura 48 describe un voltamperograma realizado para el cátodo de cuprato de litio impregnado con Ti al 10% en peso, a una velocidad de 0.1 mV/s, e iniciado en el sentido de oxidación (proceso de carga). En la ausencia de material dopante, el proceso de oxidación presenta un pico alrededor de 3.6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , indicando el primer proceso de litiado de la fase  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  para oxidarse ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ ) hacia  $\text{LiCuO}_2$ , tal y como se describe por las reacciones 12 y 13. Mientras que en un segundo pico iniciando aproximadamente a 4.2 V involucra una segunda transformación como se describe en la reacción 14. De forma similar, estos procesos aparecen para el cuprato impregnado con Ti en la figura 48, pero de forma adicional se obtiene la formación de un pico alrededor de 3 V, que se infiere ha sido

generado por la presencia de los átomos de titanio dentro de la red de cupratos. Ciertamente, no se propone un mecanismo de reacción estequiométrica para estos procesos, dado que se requiere un estudio de difracción de rayos X “in-operando”, lo cual está más allá de los objetivos del estudio. Cuando el barrido de potencial se invierte en el sentido de la reducción, no se observan procesos de reducción hasta aproximadamente 2.9 V en la ausencia de átomos de Ti [24], lo cual indica una clara pérdida de la reversibilidad electroquímica en el ciclado del material, dado que se esperaría que los procesos de reducción no estuvieran separados por más de  $(60/[\text{número electrones}][\text{mV}])$  de la oxidación; de acuerdo al concepto de separación de picos entre proceso anódico y catódico en voltamperogramas cíclicos describiendo procesos electroquímicos [53]. Sin embargo, cuando el cuprato se encuentra impregnado (figura 48) es notorio un proceso de reducción inmediato a la inversión de potencial, con pico alrededor de 3.75 V, indicando que el sistema presenta una cierta reversibilidad asociada probablemente con la reducción de la última fase formada en el proceso de oxidación,  $\text{LiCuO}_2$ . De igual forma, en el cátodo impregnado no se forman varios picos de reducción como sucede en ausencia del Ti, lo cual indica que no se generaron una gran cantidad de fases irreversibles debido al proceso de evolución de oxígeno. De hecho, el siguiente pico de reducción se forma alrededor de 2.5 V, lo cual pudiera estar conectado con el enriquecimiento de la red del material en dos litios, proceso que se encuentra influenciado por la presencia de Ti. Interesantes son los rasgos que se presentan en el segundo ciclo, definiendo que las formas de este voltamperograma son virtualmente similares a las del primer ciclo. Esta característica no fue observada en la caracterización electroquímica de cupratos sin impregnar, donde claramente la corriente del segundo experimento cayó considerablemente, y la región de potencial se modificó para cada uno de los procesos (cambios topotáticos irreversibles), particularmente para los procesos de reducción [24]. De acuerdo a la figura 48, existe un proceso de pseudo-estabilización en los valores de corriente y la región de potencial de las reacciones electroquímicas que ocurren a partir del tercer ciclo, lo cual mejora hasta cierto punto la estabilidad del material catódico dopado y mitiga la evolución de oxígeno que directamente genera pérdidas de la capacidad específica de la celda con el ciclado.



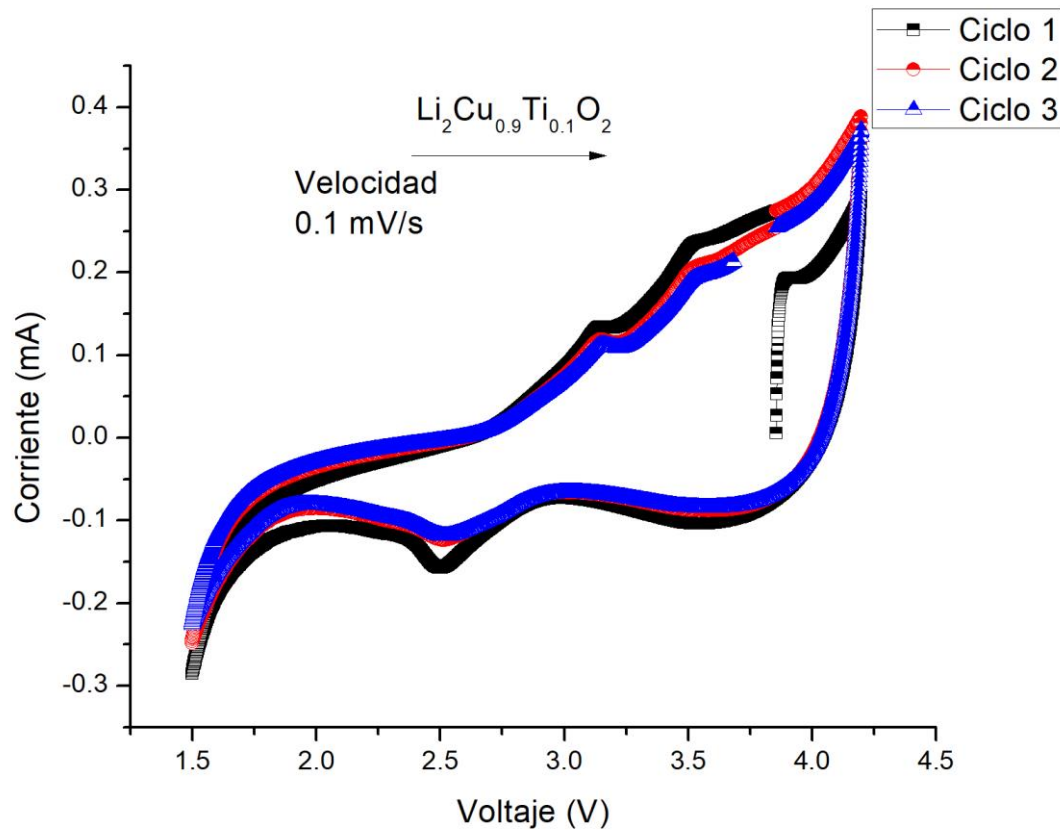


Fig. 48. Voltamperometría cíclica de cuprato dopado al 10% en peso de titanio ( $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ ).

#### 4.2.6 CURVAS DE CARGA Y DESCARGA

##### 4.2.6.1 CUPRATO DE LITIO $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ (COMPOSICIÓN NOMINAL)

Posterior a las pruebas de voltamperometría (barrido de potencial lineal) que se discutieron en la sección anterior, se realizaron experimentos a corriente constante (curvas de carga/descarga) empleando la celda de ion litio ensamblada con un cátodo de cuprato impregnado con Ti. Estas pruebas se muestran en la figura 49, y como se puede observar el voltaje de la celda se grafica en función de su capacidad; por lo que al final del proceso de carga es posible conocer la capacidad específica del material. Las curvas se iniciaron con el proceso de carga a una velocidad de 1C (ej. implicando que la celda se cargó durante un tiempo total de 1 hora), seguido por el proceso de descarga para completar un ciclo; de forma repetida por 10 veces. Como se puede observar, durante la primera descarga se obtiene una capacidad de 75 mAh/g, la cual decae para ciclos posteriores a valores de aproximadamente 40 mAh/g. Esto pudiera deberse a dos factores: una mitigada evolución

de oxígeno y un reacomodo de los componentes (aglomerante, carbón superconductor, material activo) del composito que integran el cátodo de la celda durante los primeros ciclos. En términos de la inhibición de la evolución de oxígeno, es claro que este proceso se reduce considerablemente en el cuprato impregnado, dado que la capacidad específica se estabiliza durante estos diez ciclos, tanto para la prueba de carga, como para la descarga. Además, las capacidades que se obtienen para estos procesos son casi similares, indicando una buena reversibilidad entre estos procesos. Pruebas similares que se llevaron a cabo con cupratos sin Ti revelan que después de 10 ciclos se obtiene una capacidad de 125 mAh/g [24], sin embargo a una tasa de descarga 10 veces más lenta (C/10), por lo cual se dificulta una comparación con el experimento mostrado en la figura 49 a 1C. No obstante, en la prueba realizada con el material sin Ti, nunca se alcanza una estabilización de la capacidad con el ciclado, cayendo así este valor hasta aproximadamente 12 mAh/g después de 50 ciclos. En esta misma dirección, cuando el ciclado se restringió a un voltaje de ciclado entre 2.1 y 3.8 V [24], la capacidad no disminuyó tan drásticamente entre cada ciclo, como cuando se realizaron las pruebas entre 1.5 y 4.2 V, pero siguió disminuyendo hasta un valor aproximado de 80 mAh/g a C/10. Lo anterior denota que la impregnación de los cupratos con Ti (en composición nominal de 10 % en peso) es una medida que inhibe considerablemente la evolución de oxígeno, que ocurre en los óxidos laminares enriquecidos de litio, durante el proceso de carga de la celda. En primera instancia, permite emplear un voltaje extendido de ciclado entre 1.5 y 4.2 que maximiza la capacidad específica obtenida del material, por otra parte, permite estabilizar esta propiedad a tasas moderadas de carga/descarga (1C).

Para el caso del material impregnado al 25% en peso de titanio a una tasa de descarga de C/10, como se puede apreciar en la figura 50, el material presentó una capacidad específica máxima de 60 mAh/g para posteriormente estabilizarse en 20 mAh/g. El material que presentó una mayor capacidad específica durante el primer ciclo de descarga fue el cuprato de litio impregnado al 50 % en peso de titanio a una tasa de descarga de C/10, pudiendo observar la caracterización de curvas de carga y descarga en la figura 51, alcanzando una capacidad máxima de 250 mAh/g, aunque decayendo a 20 mAh/g en el segundo ciclo y estabilizándose en esta misma capacidad.

Finalmente podemos concluir que la incorporación de titanio (en composición nominal) dentro de la estructura base de un óxido laminar como lo es cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ), incrementa la estabilidad del mismo comparado con lo reportado en la literatura. Por lo cual sería altamente recomendable el implementar titanio como dopante dentro de otras estructuras base de óxidos laminares.

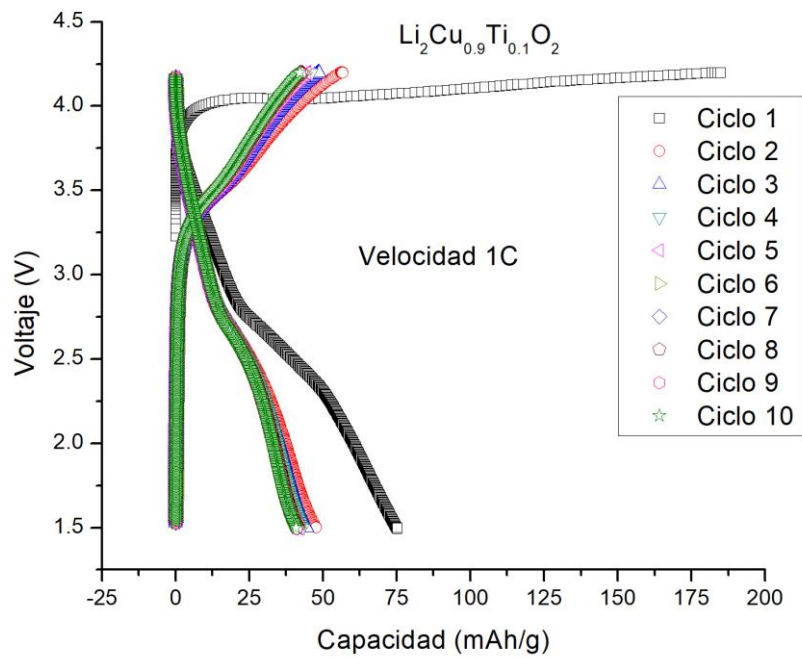


Fig. 49. Curvas de carga y descarga de cuprato con 10% en peso de titanio ( $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ ).

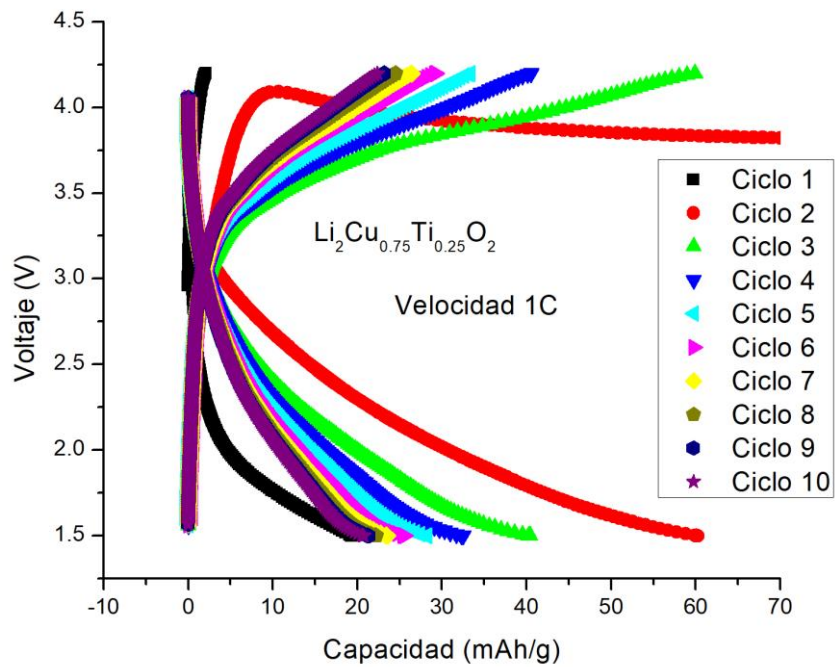


Fig. 50. Curvas de carga y descarga de cuprato con 25% en peso de titanio ( $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ ).

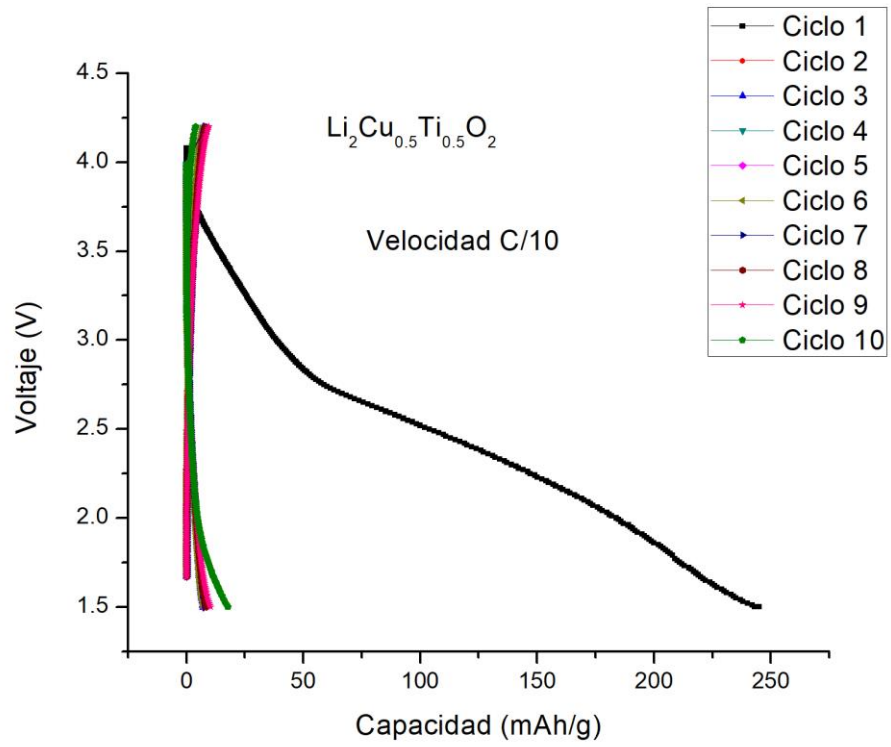


Fig. 51. Curvas de carga y descarga de cuprato con 10% en peso de titanio ( $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ ).

## 5 CONCLUSIONES

- Con base en los objetivos se sintetizaron las fases puras de bismutato de litio y cupratos de litio en composición nominal  $\text{Li}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ , con 5, 10, 25, 30 y 50 % en peso de titanio, a través de la técnica de síntesis por estado sólido.
- Las caracterizaciones realizadas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, nos comprobaron que estos materiales, fueron obtenidos de forma pura, teniendo un tamaño en el intervalo de las micras (entre 3 a 15 micras), son materiales densos y poseen una morfología irregular, son características esperadas por el método de síntesis empleado.
- Los materiales catódicos basados en bismutato de litio presentan una baja estabilidad intrínseca de los óxidos laminares, resultado de su degradación generada por la formación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  debido a la adsorción de  $\text{CO}_2$ . La destrucción topotáctica del material de intercalación se confirmó por el análisis de XPS (porcentajes elementales), de las fases analizadas  $\text{Li}_5\text{BiO}_5$ ,  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  y la mezcla  $\text{Li}_5\text{BiO}_5 + \text{Li}_7\text{BiO}_6$ . Nos llevó a deducir que la baja capacidad específica mostrada por estos materiales es debido a la adsorción de  $\text{CO}_2$ , formando carbonato de litio superficial. Dificultando la intercalación del ion litio.
- De forma adicional el análisis de la voltamperometría cíclica de la fase de bismutatos de litio revela la presencia de la evolución de oxígeno durante el proceso de carga, lo cual produce una pérdida irreversible de la estructura cristalina, limitando la ciclabilidad electroquímica.
- Las caracterizaciones realizadas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, nos comprobaron que estos materiales, fueron obtenidos de forma pura, teniendo un tamaño de partícula en el intervalo de las micras (superiores a las 10 micras), así como clusters de 500 micras, son materiales densos y poseen una morfología irregular, son características esperadas por el método de síntesis empleado.
- La caracterización electroquímica efectuada en la muestra de cuprato de litio con una composición nominal de 10 % en peso de titanio, presentaron resultados superiores a lo ya reportado en la bibliografía. Presentando una capacidad de 75 mAh/g y estabilizándose en 40 mAh/g, a una tasa de descarga de 1C.
- La caracterización electroquímica efectuada en la muestra de cuprato de litio con una composición nominal de 25 % en peso de titanio, presentaron una capacidad de 60 mAh/g y estabilizándose en 20 mAh/g, a una tasa de descarga de C/10. Así también en el cuprato impregnado al 50% en peso de titanio, se obtuvo una capacidad de 250 mAh/g en el primer ciclo de descarga, decayendo hasta 20 mAh/g durante el segundo ciclo.

## REFERENCIAS

- [1] R. M. Dell and D. A. J. Rand, *Understanding Batteries*. RSC Paperbacks, 2001.
- [2] M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4269, 2004.
- [3] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*. Springer, 2009.
- [4] M. S. Whittingham, R. F. Savinell, and T. Zawodzinski, "Introduction: Batteries and fuel cells," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4243–4244, 2004.
- [5] K. E. Aifantis, S. a Hackney, and R. V. Kumar, *High Energy Density Lithium Batteries*. 2010.
- [6] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition*. 2005.
- [7] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, " $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density," *Solid State Ionics*, vol. 3–4, no. C, pp. 171–174, 1981.
- [8] P. P. Prosini, *Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries*. Springer, 2011.
- [9] H. Ben Yahia, M. Shikano, and Y. Yamaguchi, " $\text{Li}_2\text{CuVO}_4$ : A high capacity positive electrode material for Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 320, no. July, pp. 43–48, 2016.
- [10] W. van Schalkwijk and B. Scrosati, *Advances in lithium-ion batteries*. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2007.
- [11] X. Li, Z. Shao, K. Liu, Q. Zhao, G. Liu, and B. Xu, "Influence of synthesis method on the performance of the  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 529, no. May, pp. 850–855, 2017.
- [12] J. Xia, F. Zhu, G. Wang, L. Wang, Y. Meng, and Y. Zhang, "Synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  using ionic liquid as carbon source for lithium ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 308, no. June, pp. 133–138, 2017.
- [13] D. Y. Karpenkov *et al.*, "Infrared heating mediated synthesis and characterization of  $\text{FeCo}/\text{C}$  nanocomposites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 429, no. January, pp. 94–101, 2017.
- [14] G. Vitins, E. A. Raekelboom, M. T. Weller, and J. R. Owen, " $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  as an additive for capacity enhancement of lithium ion cells," *J. Power Sources*, vol. 119–121, pp. 938–942, 2003.

- [15] K. Persson, "Materials Project." [Online]. Available: <https://materialsproject.org/>.
- [16] M. Sun *et al.*, "Li<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: A possible electrode for sustainable li-based batteries showing a 4.7 V redox activity vs Li<sup>+</sup> Li<sup>0</sup>," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 8, pp. 3077–3087, 2015.
- [17] N. Wizent, G. Behr, W. Löser, B. Büchner, and R. Klingeler, "Challenges in the crystal growth of Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> and LiMnPO<sub>4</sub>," *J. Cryst. Growth*, vol. 318, no. 1, pp. 995–999, 2011.
- [18] Y. Arachi, Y. Nakata, K. Hinoshita, and T. Setsu, "Changes in electronic structure of Li<sub>2-x</sub>CuO<sub>2</sub>," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 16, pp. 6939–6942, 2011.
- [19] A. S. Prakash, D. Larcher, M. Morcrette, M. S. Hegde, J. B. Leriche, and C. Masquelier, "Synthesis, phase stability, and electrochemically driven transformations in the LiCuO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> system," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 17, pp. 4406–4415, 2005.
- [20] C. V. Subban, G. Rouse, R. N. Vannier, C. Laberty-Robert, P. Barboux, and J. M. Tarascon, "Search for Li-electrochemical activity and Li-ion conductivity among lithium bismuth oxides," *Solid State Ionics*, vol. 283, pp. 68–74, 2015.
- [21] K. Nakamura, K. Shimokita, H. Hirano, Y. Michihiro, T. Moriga, and K. Yamada, "Li<sup>+</sup> ionic diffusion in LiCuO<sub>2</sub> exposed to heating-cooling cycles," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 79, no. SUPPL. A, pp. 80–83, 2010.
- [22] L.-C. Duda and K. Edström, "Oxygen redox reactions in Li ion battery electrodes studied by resonant inelastic X-ray scattering," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 2017.
- [23] C. T. Love, W. Dmowski, M. D. Johannes, and K. E. Swider-Lyons, "Structural originations of irreversible capacity loss from highly lithiated copper oxides," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 9, pp. 2412–2419, 2011.
- [24] G. Ramos-Sanchez, I. C. Romero-Ibarra, J. Vazquez-Arenas, C. Tapia, N. Aguilar-Eseiza, and I. Gonzalez, "Controlling Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> single phase transition to preserve cathode capacity and cyclability in Li-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 303, pp. 89–96, 2017.
- [25] R. E. Ruther *et al.*, "Synthesis, Structure, and Electrochemical Performance of High Capacity Li<sub>2</sub>Cu<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Cathodes," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 19, pp. 6746–6754, 2015.
- [26] E. Setiawati, M. Hayashi, M. Tsuda, K. Hayashi, and R. Kobayashi, "Structural changes and electrochemical properties of Li<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> for lithium secondary batteries," *Solid State Ionics*, vol. 262, pp. 115–119, 2014.
- [27] H. Kobayashi *et al.*, "Synthesis of Cu-doped Li<sub>2</sub>O and its cathode properties for lithium-ion batteries based on oxide/peroxide redox reactions," *J. Power Sources*, vol. 340, pp. 365–372, 2017.

- [28] T. Kazda, J. Vondrák, A. Visintin, M. Sedlaříková, J. Tichý, and P. Čudek, "Electrochemical performance of Mo doped high voltage spinel cathode material for lithium-ion battery," *J. Energy Storage*, vol. 15, pp. 329–335, 2018.
- [29] G. Wang *et al.*, "Mesoporous LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposite cathode materials for high power lithium ion batteries with superior performance," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 44, pp. 4944–4948, 2010.
- [30] Z. Wang, H. Guo, and P. Yan, "A rapid microwave heating route to synthesize graphene modified LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposite for rechargeable lithium-ion batteries," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 10, pp. 15801–15806, 2014.
- [31] D. Ni, W. Sun, L. Xie, Q. Fan, Z. Wang, and K. Sun, "Bismuth oxyfluoride @ CMK-3 nanocomposite as cathode for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 374, no. July 2017, pp. 166–174, 2018.
- [32] T. Li, X. P. Ai, and H. X. Yang, "Reversible electrochemical conversion reaction of Li<sub>2</sub>O/CuO nanocomposites and their application as high-capacity cathode materials for li-ion batteries," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 13, pp. 6167–6174, 2011.
- [33] S. L. Drechsler *et al.*, "Intersite Coulomb interactions in edge-shared CuO<sub>2</sub> chains: Optics and EELS," *Phys. C Supercond. its Appl.*, vol. 470, no. SUPPL.1, pp. S84–S85, 2010.
- [34] F. Sapiña, J. Rodríguez-Carvajal, M. J. Sanchis, R. Ibáñez, A. Beltrán, and D. Beltrán, "Crystal and magnetic structure of Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>," *Solid State Commun.*, vol. 74, no. 8, pp. 779–784, 1990.
- [35] K. Suba, O. G. Singh, B. Padalia, O. Prakash, D. Chandrasekharam, and M. Udupa, "On the substitution of lithium in copper oxide," *Mater. Res. Bull.*, vol. 29, no. 4, pp. 443–450, 1994.
- [36] H. Rosner, R. Hayn, and S. Drechsler, "The electronic structure of Li CuO," vol. 261, pp. 1001–1002, 1999.
- [37] L. Cuo, A. Kordatos, N. Kuganathan, N. Kelaidis, P. Iyngaran, and A. Chroneos, "Defects and lithium migration in Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>," *Sci. Rep.*, pp. 1–7, 2018.
- [38] U. National Minerals Information Center, "Mineral Commodity Summaries 2017," no. 703, pp. 54, 55, 2017.
- [39] T. K. Friedrich Schwandt, "statista." [Online]. Available: <https://es.statista.com>. [Accessed: 01-May-2018].
- [40] A. R. West, *Solid State Chemistry And Its Applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2014.
- [41] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill, 2003.



- [42] P. Hagenmuller, *Preparative methods in solid state chemistry*, 1st ed. Academic Press, 1972.
- [43] C. M. Lewandowski, *X-Ray Diffraction Crystallography*, vol. 1. Springer, 2015.
- [44] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography; Introduction, examples and solved problems*. 2011.
- [45] G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, and H.-G. Herrmann, *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Woodhead Publishing, 2016.
- [46] C. O. Paul Webb, *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross, 1997.
- [47] "El-Cell." [Online]. Available: <https://el-cell.com/>.
- [48] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, pp. 9242–5, 1983.
- [49] D. Briggs and M. P. Seah, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. WILEY, 2003.
- [50] F. Watts and J. Wolstenholme, *Surface analysis by XPS and AES*, vol. 1. WILEY, 2015.
- [51] L. M. Palacios Romero, "Cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ): Síntesis, caracterización y evaluación como captor de dióxido de carbono," UNAM, 2008.
- [52] E. M. Briz-López, M. J. Ramírez-Moreno, I. C. Romero-Ibarra, C. Gómez-Yáñez, H. Pfeiffer, and J. Ortiz-Landeros, "First assessment of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  ceramic oxides for high temperature carbon dioxide capture," *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 5, pp. 754–760, 2016.
- [53] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, 2nd ed. Texas, 2001.
- [54] M. D. Johannes, K. Swider-Lyons, and C. T. Love, "Oxygen character in the density of states as an indicator of the stability of Li-ion battery cathode materials," *Solid State Ionics*, vol. 286, pp. 83–89, 2016.

## GLOSARIO

**Ánodo:** Electrodo donde un proceso de óxido-reducción es llevado a cabo (Electrodo negativo en el proceso de descarga y electrodo positivo en un proceso de carga).

**Batería primaria:** Batería diseñada para emplearse en un solo proceso de descarga.

**Batería secundaria:** Batería capaz de emplearse en repetidos ciclos de carga y descarga.

**Batería:** Múltiples celdas electroquímicas de la misma naturaleza, colocadas en un solo contenedor.

**Capacidad específica:** Capacidad que se extrae de una batería por unidad de peso, usualmente expresada en Ah/Kg (o mAh/g).

**Capacidad teórica:** Capacidad que se podría extraer de la batería, suponiendo que el material activo funcione al 100%.

**Capacidad:** Cantidad de carga, usualmente expresada en amperes-hora, que puede ser extraída de una batería con carga completa, bajo ciertas condiciones.

**Carga:** Cantidad de energía eléctrica que es suministrada a una batería para su almacenamiento como energía química.

**Cátodo:** Electrodo donde un proceso de óxido-reducción es llevado a cabo (Electrodo positivo en el proceso de descarga y electrodo negativo en un proceso de carga).

**Ciclo de vida:** o ciclabilidad, es el número de ciclos que soporta una batería antes de perder capacidad, bajo ciertos criterios.

**Ciclo:** Proceso de carga y descarga completa de una batería.

**C-rate:** O velocidad C, es la velocidad de carga y/o descarga de una batería, expresada en amperes.

**Densidad de corriente:** Flujo de corriente por unidad de área del electrodo.

**Densidad energética:** Es la cantidad de energía que se extrae de la batería por unidad de volumen, expresada en  $\text{Wh l}^{-1}$  ó  $\text{W dm}^{-3}$ .

**Eficiencia ampere-hora (Ah):** Es la cantidad de amperes por hora que es removida de la batería durante un proceso de descarga.

**Eficiencia energética:** Fracción de energía, expresada en porcentaje, de la energía usada para cargar la batería y que es obtenida posteriormente durante el proceso de descarga.

**Electrodo:** Conductor electrónico que funciona como fuente o receptor de electrones durante una reacción de óxido-reducción.

**Electrolito:** Medio que posee una alta conductividad iónica, que se ubica entre los electrodos.

**Energía específica:** Cantidad de energía que se extrae de la batería por unidad de peso, usualmente expresada como  $\text{Wh/Kg}$ .

**Material activo:** Es el material del que están compuestos los electrodos que toman parte en la reacción electroquímica, donde se almacena o libera energía eléctrica.

**Poder específico:** Poder que se extrae de una batería por unidad de peso, usualmente expresada como  $\text{W/Kg}$ .

**Voltaje nominal:** o voltaje a circuito abierto: Voltaje que posee una batería cuando no se le está suministrando un flujo de corriente

**Voltaje:** Diferencia de potencial entre 2 electrodos de una celda o entre los 2 terminales de una batería.

## Glosario nomenclaturas

**BET:** Brunauer, Emmett y Teller (autores de la ecuación para el cálculo del área superficial).

**SEM:** Microscopio electrónico de barrido.

**XPS:** Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.

**XRD:** Difracción de rayos X.

# ANEXOS

## CARTAS CRISTALOGRÁFICAS

### 1. $\text{Li}_3\text{BiO}_4$ (ICSD 98-010-9087)

#### Name and formula

Reference code: 98-010-9087  
 Compound name: Trilithium Bismuth(V) Oxide  
 Common name: Trilithium Bismuth(V) Oxide  
 Chemical formula:  $\text{BiLi}_3\text{O}_4$

#### Crystallographic parameters

Crystal system: Trigonal  
 Space group:  $P42/m\ n\ m$   
 Space group number: 136

a (Å): 8.7500  
 b (Å): 8.7500  
 c (Å): 4.2200  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 6.04  
 Volume of cell (10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>): 323.09  
 Z: 4.00

RJR: 7.74

#### Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic  
 Quality: User From Structure (=)

#### Comments

Creation date: 01/04/2007  
 Modification date: 30/12/1899  
 Original ICSD space group:  $P42/mnm$ , 3:1 ordered NaCl-type. At least one temperature factor missing in the paper..  
 No R value given in the paper.. Standard deviation missing in cell constants  
 Recording date: 4/1/2007  
 ANX formula:  $\text{AB3X4}$   
 Z: 4  
 Calculated density: 6.04  
 Pearson code: 1522  
 Wyckoff code: 2 2 2 f2  
 Structure TIDY: TRANS Origin 0 0 1/2  
 Publication title: On the structure of some compounds  $\text{Li}_3\text{Me}(5+)\text{O}_4$  and some other mixed metal oxides containing lithium  
 ICSD collection code: 109087  
 Chemical name: Trilithium Bismuth(V) Oxide  
 Second Chemical Formula:  $\text{Li}_3\text{BiO}_4$

#### References

Structure: Aubry, J.; Gletzer, C.; Zanne, M.; Courtois, A.; Migeon, H.N., *Revue de Chimie Minérale*, **12**, 203 - 206, (1975)

57	0	3	3	1.26701	4.523	3.4
58	1	3	3	1.25393	4.570	3.3
59	4	4	2	1.24750	4.594	11.5
60	3	6	1	1.24620	4.595	0.0
61	1	7	0	1.23744	4.631	1.6
62	3	5	2	1.22285	4.687	3.0
63	2	3	3	1.21700	4.709	0.0
64	4	6	0	1.21341	4.725	0.0
65	2	7	0	1.20150	4.768	2.9
66	0	6	2	1.19968	4.777	0.0
67	0	7	1	1.19853	4.782	2.8
68	1	6	2	1.19056	4.822	5.5
69	1	7	1	1.18744	4.827	2.7
70	1	4	3	1.17248	4.888	5.3
71	4	6	1	1.16616	4.915	0.0
72	3	3	3	1.16210	4.932	1.3
73	2	6	2	1.15697	4.954	0.0
74	2	7	1	1.15594	4.958	0.0
75	3	7	0	1.14953	4.986	1.2
76	4	5	2	1.14699	4.997	0.0
77	2	4	3	1.14215	5.018	0.0
78	5	6	0	1.12032	5.116	2.3
79	3	6	2	1.10945	5.166	4.5
80	3	7	1	1.10858	5.170	2.0
81	3	4	3	1.09638	5.228	4.4
82	0	8	0	1.09375	5.240	3.7

#### Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Diso	oof	Wyck.
1	O1	O	0.12000	0.62000	0.00000	0.5000	1.0000	6I
2	O2	O	0.38000	0.38000	0.00000	0.5000	1.0000	6I
3	O3	O	0.12000	0.12000	0.00000	0.5000	1.0000	6I
4	Li1	Li	0.12500	0.87500	0.00000	0.5000	1.0000	4g
5	Li2	Li	0.12500	0.37500	0.00000	0.5000	1.0000	6I
6	Bi1	Bi	0.37500	0.62500	0.00000	0.5000	1.0000	4g

#### Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	$2\theta$ (deg)	I (%)
1	1	1	0	6.19718	0.926	71.5
2	0	2	0	4.37500	1.310	0.1
3	1	2	0	3.91312	1.464	100.0
4	0	1	1	3.80103	1.507	93.2
5	1	1	1	3.48629	1.644	37.6
6	2	2	0	3.09355	1.852	0.0
7	1	2	1	2.95936	1.997	0.0
8	1	3	0	2.76698	2.071	20.5
9	2	2	1	2.49459	2.297	35.6
10	2	3	0	2.42681	2.361	28.5
11	0	3	1	2.39936	2.388	27.5
12	1	3	1	2.31354	2.476	21.0
13	0	4	0	2.10750	2.615	43.3
14	1	4	0	2.12219	2.700	0.0
15	0	0	2	2.11000	2.716	19.4
16	2	3	1	2.10375	2.724	0.0
17	3	3	0	2.06240	2.778	4.4
18	1	1	2	1.99706	2.865	7.0
19	2	4	0	1.95656	2.925	0.0
20	0	2	2	1.90052	3.015	0.0
21	1	4	1	1.89595	3.022	27.0
22	1	2	2	1.85721	3.085	25.2
23	3	3	1	1.85295	3.093	6.3
24	2	4	1	1.77505	3.228	0.1
25	3	4	0	1.75000	3.274	0.0
26	2	2	2	1.74315	3.287	0.0
27	1	5	0	1.71602	3.335	4.9
28	1	3	2	1.67793	3.415	9.0
29	2	5	0	1.62483	3.527	8.1
30	3	4	1	1.61652	3.545	15.9
31	2	3	2	1.59231	3.599	15.1
32	1	5	1	1.59962	3.606	7.5
33	4	4	0	1.54600	3.705	12.9
34	0	4	2	1.51265	3.773	24.2
35	2	5	1	1.51632	3.779	0.0
36	3	5	0	1.50061	3.819	3.1
37	1	4	2	1.49625	3.830	0.0
38	3	3	2	1.47489	3.896	2.9
39	0	6	0	1.45833	3.930	0.0
40	4	4	1	1.45231	3.946	0.0
41	1	6	0	1.43049	3.994	5.3
42	2	4	2	1.43468	3.999	0.0
43	3	5	1	1.41388	4.053	5.0
44	0	1	3	1.38883	4.126	4.7
45	2	6	0	1.38950	4.142	0.0
46	1	1	3	1.37166	4.170	2.2
47	4	5	0	1.36652	4.194	0.0
48	1	6	1	1.36156	4.209	0.0
49	3	4	2	1.34700	4.255	0.0
50	1	5	2	1.33132	4.305	4.0
51	1	2	3	1.32374	4.329	0.0
52	2	6	1	1.31465	4.355	11.4
53	5	6	0	1.30437	4.394	3.0
54	4	5	1	1.30006	4.400	7.4
55	2	5	2	1.29736	4.452	7.2
56	2	2	3	1.28051	4.476	5.2

## 2. Li<sub>5</sub>BiO<sub>5</sub> (ICSD 98-020-3031)

### Name and formula

Reference code: 98-020-3031  
 Compound name: Pentallithium Bismuth(V) Oxide  
 Common name: Pentallithium Bismuth(V) Oxide  
 Chemical formula: Bi<sub>5</sub>Li<sub>5</sub>O<sub>5</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic  
 Space group: C 1 m 1  
 Space group number: 8  
 a (Å): 9.9640  
 b (Å): 4.1480  
 c (Å): 8.5410  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 109.4900  
 Gamma (°): 90.0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 4.64  
 Volume of cell (10<sup>-6</sup> pm<sup>3</sup>): 231.48  
 Z: 2.00  
 RR: 6.01

### Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic  
 Quality: User From Structure (=)

### Comments

Creation date: 27/12/1999  
 Modification date: 01/12/1999  
 Original ICSD space group: C1m1. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied  
 The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-084-2002. Neutron diffraction (powder)  
 Recording date: 12/27/1990  
 ANK formula: A5X5  
 Z: 2  
 Calculated density: 4.64  
 R values: 0.060  
 Pearson code: m522  
 Wyckoff code: 011  
 Structure TDY: TRANS  $\gamma_1\gamma_2$  2 origin: 79709 0.0000  
 Publication title: The Structures of Li<sub>5</sub>BiO<sub>5</sub> and Li<sub>5</sub>SbO<sub>5</sub> From Powder Neutron Diffraction  
 ICSD collection code: 203031  
 Chemical Name: Pentallithium Bismuth(V) Oxide  
 Second Chemical Formula: Li<sub>5</sub>BiO<sub>5</sub>

### References

Structure: Kalib, S.M.A.; Greaves, C., *Materials Research Bulletin*, 24, 973 - 980, (1989)

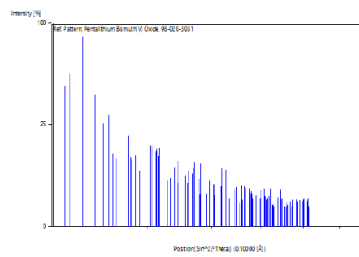
Structure:	Kalib, S.M.A.; Greaves, C., <i>Materials Research Bulletin</i> , 24, 973 - 980, (1989)
56	0 2 -3 1.38754 4.130 1.8
57	1 1 -4 1.37514 4.167 4.2
58	1 3 0 1.38793 4.185 3.8
59	4 2 -0 1.35015 4.244 3.7
60	1 3 -1 1.34400 4.264 2.7
61	7 1 -1 1.34941 4.275 3.2
62	3 1 3 1.33456 4.293 2.5
63	7 1 -2 1.33223 4.302 2.1
64	1 3 1 1.31422 4.361 2.5
65	5 1 2 1.30549 4.424 2.0
66	6 2 -1 1.29502 4.425 3.3
67	5 1 -4 1.29320 4.431 2.2
68	7 1 0 1.27672 4.459 3.7
69	6 0 -4 1.27650 4.480 1.1
70	6 2 -2 1.27431 4.497 2.4
71	3 3 -1 1.27112 4.509 2.3
72	4 0 3 1.26950 4.514 1.3
73	3 3 0 1.26483 4.531 1.0
74	1 1 4 1.25959 4.550 2.1
75	7 1 -3 1.25895 4.563 2.4
76	1 3 -2 1.25337 4.573 1.9
77	6 2 0 1.24951 4.597 3.7
78	2 2 3 1.24917 4.598 2.3
79	4 2 2 1.24725 4.596 2.3
80	0 0 -2 1.24039 4.620 1.1
81	0 0 -1 1.23406 4.641 1.2
82	2 0 4 1.23381 4.648 0.9
83	3 3 -2 1.21581 4.714 2.2
84	2 2 -4 1.20668 4.748 3.4
85	1 3 2 1.20622 4.751 2.1
86	6 0 2 1.20581 4.753 0.9
87	3 3 1 1.19951 4.770 1.9
88	6 2 -3 1.19590 4.792 2.0
89	8 0 -3 1.18855 4.822 0.9
90	2 0 -5 1.18219 4.848 1.0
91	4 2 -4 1.17772 4.866 1.5
92	4 0 -5 1.17470 4.879 0.9
93	0 0 0 1.17413 4.901 1.1
94	7 1 1 1.16709 4.911 1.5
95	0 2 -4 1.16046 4.939 0.9
96	6 2 1 1.15586 4.959 1.9
97	3 1 -5 1.14152 5.016 1.9
98	7 1 -4 1.14077 5.024 1.9
99	5 3 -1 1.13601 5.048 1.5
100	1 3 -0 1.12990 5.072 1.7
101	0 0 5 1.12012 5.117 0.9
102	3 1 -3 1.11894 5.120 1.6
103	1 1 -5 1.11590 5.136 1.8
104	5 3 0 1.11357 5.147 1.5
105	5 3 -2 1.11210 5.146 2.1
106	5 1 3 1.10521 5.186 1.7
107	5 1 -5 1.10390 5.195 1.0
108	3 1 4 1.10265 5.196 1.5
109	6 0 -5 1.10128 5.204 0.7
110	3 3 2 1.09846 5.218 2.1
111	8 0 -4 1.09792 5.220 1.0

### Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2 $\theta$ (deg)	I (%)
1	0	0	1	5.60058	1.023	100.0
2	2	0	0	4.69453	1.220	47.9
3	2	0	-1	4.59445	1.305	56.1
4	1	1	0	3.79448	1.510	87.6
5	1	1	-1	3.35541	1.706	42.1
6	2	0	1	3.13216	1.935	25.5
7	1	1	1	2.96149	1.935	29.9
8	2	0	-2	2.96155	2.002	13.0
9	0	0	2	2.80025	2.046	11.3
10	3	1	-1	2.69862	2.248	19.9
11	3	1	0	2.59501	2.253	11.0
12	4	0	-1	2.40070	2.310	11.0
13	1	1	-2	2.41396	2.374	12.4
14	4	0	0	2.34827	2.440	7.9
15	4	0	-2	2.19584	2.610	16.2
16	3	1	-2	2.17420	2.635	15.7
17	1	1	2	2.12072	2.702	14.0
18	2	0	2	2.11470	2.710	14.6
19	3	1	1	2.09487	2.748	12.2
20	0	2	0	2.07400	2.763	15.0
21	2	0	-3	1.97581	2.900	5.3
22	4	0	1	1.94638	2.944	6.0
23	0	2	-1	1.94652	2.946	6.0
24	2	2	0	1.89724	3.020	8.7
25	2	2	-1	1.87539	3.056	10.6
26	0	0	3	1.86096	3.065	4.9
27	5	1	-1	1.79625	3.190	6.5
28	4	0	-3	1.77874	3.222	4.9
29	1	1	3	1.77240	3.233	6.0
30	3	1	-3	1.73315	3.306	7.0
31	2	2	1	1.72757	3.317	6.5
32	4	1	0	1.71125	3.349	5.9
33	5	1	-2	1.70955	3.352	10.0
34	2	2	-2	1.67931	3.412	5.6
35	0	2	2	1.66666	3.438	2.6
36	3	1	2	1.65804	3.456	9.6
37	6	0	-2	1.61514	3.548	2.7
38	1	1	3	1.59225	3.555	5.3
39	4	2	-1	1.59110	3.601	5.4
40	6	0	0	1.56551	3.661	4.4
41	2	0	3	1.56495	3.662	2.5
42	4	0	2	1.56108	3.671	2.5
43	4	2	0	1.55451	3.696	4.6
44	5	1	1	1.51311	3.757	4.1
45	5	1	-3	1.51076	3.753	4.9
46	4	2	-2	1.50777	3.801	5.3
47	2	0	-4	1.49420	3.861	3.7
48	2	2	2	1.48075	3.870	7.9
49	6	0	-3	1.46390	3.915	2.1
50	4	0	-5	1.43077	4.005	2.4
51	2	2	-3	1.43066	4.006	3.6
52	4	2	1	1.41527	4.030	4.0
53	0	0	4	1.40014	4.053	1.4
54	6	0	1	1.39210	4.117	1.7
55	3	1	-4	1.38941	4.125	4.2

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.44400	0.00000	0.94700	1.7000	1.0000	2a
2	O2	O	0.15400	0.00000	0.95000	1.7000	1.0000	2a
3	O3	O	0.46000	0.00000	0.44500	1.7000	1.0000	2e
4	O4	O	0.13900	0.00000	0.02000	1.7000	1.0000	2e
5	O5	O	0.73200	0.00000	0.46700	1.7000	1.0000	2e
6	Li1	Li	0.37600	0.00000	0.78300	1.7900	1.0000	2e
7	Li2	Li	0.09600	0.00000	0.47500	1.7900	1.0000	2e
8	Li3	Li	0.42300	0.00000	0.38400	1.7900	1.0000	2a
9	Li4	Li	0.00900	0.00000	0.00000	1.7900	1.0000	2a
10	Li5	Li	0.30400	0.00000	0.89600	1.7900	1.0000	2a
11	Bi1	Bi	0.29300	0.00000	0.13500	0.5400	1.0000	2e

### Stick Pattern





## 4. Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> (ICSD 98-006-7150)

### Name and formula

Reference code: 98-004-7106  
 Compound name: Lithium Dioxocuprate  
 Common name: Lithium Dioxocuprate  
 Chemical formula: Cu<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic  
 Space group: I m m m  
 Space group number: 71

a (Å): 2.8590  
 b (Å): 3.6540  
 c (Å): 9.3760  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3.71  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 3.63  
 Volume of cell (10<sup>3</sup> pm<sup>3</sup>): 97.53  
 Z: 2.00

R<sub>R</sub>: 5.00

### Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic  
 Quality: User From Structure (=)

### Comments

Creation Date: 12/02/1985  
 Modification Date: 30/12/1899  
 Original ICSD space group: BMM  
 Structure type: Li<sub>2</sub>PdO<sub>2</sub>. Temperature factors available. Standard deviation missing in cell constants  
 The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-077-1213  
 Structure type: Li<sub>2</sub>PdO<sub>2</sub>  
 Recording date: 2/11/1985  
 AIX formula: AS2K2  
 Z: 2  
 Authors density: 3.63  
 Calculated density: 3.71  
 R value: 0.0468  
 Pearson code: 0110  
 Wycoff code: j | a  
 Structure TID: TRANS b<sub>2</sub>c  
 Publication title: Zur Kenntnis von Li<sub>2</sub> (Cu O<sub>2</sub>)  
 ICSD collection code: 47166  
 Structure: Li<sub>2</sub>PdO<sub>2</sub>  
 Chemical Name: Lithium Dioxocuprate  
 Second Chemical Formula: Li<sub>2</sub> (Cu O<sub>2</sub>)

### References

Structure: Hoppe, R.; Losert, W., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 515, 95 - 100, (1984)

### Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2Theta(deg)	I (%)
1	0	0	2	4.68700	1.222	33.5
2	0	1	1	3.40449	1.693	100.0
3	1	0	1	2.73664	2.098	12.2
4	0	1	3	2.37470	2.413	0.6
5	0	0	4	2.34350	2.445	4.0
6	1	1	0	2.25167	2.545	7.4
7	1	0	3	2.10930	2.717	33.7
8	1	1	2	2.02961	2.823	22.8
9	0	2	0	1.92700	3.136	12.0
10	0	2	2	1.70225	3.366	4.0
11	0	1	5	1.66005	3.435	3.5
12	1	1	4	1.62367	3.529	25.3
13	1	0	5	1.56778	3.655	4.6
14	0	0	6	1.56233	3.668	3.9
15	1	2	1	1.51615	3.772	4.1
16	0	2	4	1.44087	3.977	1.8
17	2	0	0	1.42600	4.005	4.0
18	1	2	3	1.30059	4.150	13.3
19	2	0	2	1.26732	4.191	1.5
20	2	1	1	1.21803	4.348	6.5
21	1	1	6	1.28361	4.465	2.3
22	0	1	7	1.25736	4.558	5.4
23	2	1	3	1.22473	4.690	1.9
24	2	0	4	1.22030	4.696	0.9
25	1	0	7	1.21270	4.726	1.0
26	0	3	1	1.20785	4.745	2.7
27	1	2	5	1.18977	4.817	3.1
28	0	2	6	1.18739	4.827	2.5
29	0	0	8	1.17175	4.891	1.2
30	0	3	3	1.13403	5.050	0.0
31	2	2	0	1.12504	5.091	3.1
32	1	3	0	1.12055	5.115	0.0
33	2	2	2	1.09470	5.236	1.4
34	1	3	2	1.08684	5.255	2.2

### Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.50000	0.00000	0.14190	0.5000	1.0000	4c
2	Li1	Li	0.00000	0.00000	0.28670	0.5000	1.0000	4i
3	Cu1	Cu	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	2a

### Stick Pattern





174	3	5	1	1.60803	3.564	0.0
175	5	5	-1	1.60404	3.573	0.5
176	1	5	2	1.60178	3.578	0.2
177	0	0	5	1.59697	3.595	0.1
178	5	5	-2	1.58505	3.581	0.0
179	5	1	3	1.58472	3.583	0.1
180	2	4	-4	1.59065	3.603	0.6
181	5	3	-5	1.58619	3.613	0.0
182	4	4	2	1.58531	3.615	0.4
183	10	2	-4	1.58511	3.615	0.2
184	6	4	-4	1.58298	3.620	0.4
185	1	3	4	1.58156	3.623	0.0
186	7	3	1	1.57566	3.637	0.1
187	8	4	-2	1.57352	3.641	0.6
188	10	0	-5	1.57250	3.643	0.2
189	11	1	-3	1.57178	3.646	0.4
190	2	4	3	1.56943	3.651	0.3
191	3	1	4	1.56870	3.653	0.6
192	9	3	-1	1.56010	3.654	0.5
193	3	5	-3	1.56387	3.664	0.0
194	9	3	-4	1.56284	3.667	1.2
195	7	1	2	1.55718	3.680	0.0
196	3	3	-5	1.55652	3.682	0.4
197	8	4	-3	1.55665	3.684	0.1
198	6	0	-6	1.55411	3.687	0.0
199	5	5	0	1.55030	3.696	0.1
200	8	2	1	1.54911	3.698	0.0
201	7	3	-5	1.54751	3.703	0.0
202	11	1	-4	1.54330	3.713	0.0
203	10	2	-1	1.54111	3.718	0.6

### Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biao	sof	Wych.
1	C1	C	0.16200	0.21700	0.18400	1.0100	1.0000	8j
2	C2	C	0.44400	0.33700	0.11400	1.0100	1.0000	8j
3	C3	C	0.09800	0.15700	0.22100	1.0100	1.0000	8j
4	C4	C	0.22100	0.42200	0.14900	1.0100	1.0000	8j
5	C5	C	0.44400	0.13500	0.29400	1.0100	1.0000	8j
6	C6	C	0.13600	0.37100	0.41900	1.0100	1.0000	8j
7	C7	C	0.32100	0.15500	0.06400	1.0100	1.0000	8j
8	C8	C	0.02100	0.08200	0.06400	1.0100	1.0000	8j
9	C9	C	0.14300	0.20800	0.01300	1.0100	1.0000	8j
10	Li1	Li	0.12000	0.00000	0.64300	10.0000	0.7650	4i
11	C10	C	0.49800	0.25700	0.27300	1.0100	1.0000	8j
12	C11	C	0.09400	0.24200	0.33700	1.0100	1.0000	8j
13	C12	C	0.36100	0.06000	0.15600	1.0100	1.0000	8j
14	C13	C	0.20100	0.41800	0.38500	1.0100	1.0000	8j
15	C14	C	0.49800	0.00000	0.40500	1.0100	1.0000	4i
16	C15	C	0.40500	0.00000	0.55800	1.0100	1.0000	4i
17	Li2	Li	0.24900	0.00000	0.33200	10.0000	0.9000	4i
18	C16	C	0.21600	0.33900	0.27400	1.0100	1.0000	8j