

HELDER REZENDE DE OLIVEIRA FILHO

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF MID-NICKEL LAYERED
OXIDE CATHODE APPLYING NIOBIUM AS A DOPING ELEMENT FOR
LITHIUM-ION BATTERIES**

Thesis submitted to the Agrochemistry Graduate Program of the Universidade Federal de Viçosa in partial fulfillment of the requirements for the degree of *Doctor Scientiae*.

Adviser: Reinaldo Francisco Teófilo

Co-adviser: Robson de Souza Monteiro

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

O48d
2024

Oliveira Filho, Helder Rezende de, 1995-

Development and characterization of mid-nickel layered
oxide cathode applying niobium as a doping element for
lithium-ion batteries / Helder Rezende de Oliveira Filho. –
Viçosa, MG, 2024.

1 tese eletrônica (136 f.): il. (algumas color.).

Texto em português e inglês.

Orientador: Reinaldo Francisco Teófilo.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2024.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.065>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Baterias elétricas. 2. Lítio. 3. Níquel. 4. Nióbio.
I. Teófilo, Reinaldo Francisco, 1978-. II. Universidade Federal
de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 621.31242

HELDER REZENDE DE OLIVEIRA FILHO

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF MID-NICKEL LAYERED
OXIDE CATHODE APPLYING NIOBIUM AS A DOPING ELEMENT FOR
LITHIUM-ION BATTERIES**

Thesis submitted to the Agrochemistry Graduate
Program of the Universidade Federal de Viçosa in
partial fulfillment of the requirements for the
degree of *Doctor Scientiae*.

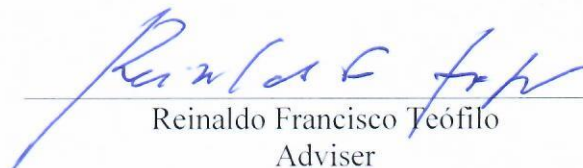
APPROVED: February 07, 2024.

Assent:



Helder Rezende de Oliveira Filho

Author



Reinaldo Francisco Teófilo

Adviser

*I dedicate my achievements to my dearest
parents, Helder and Angela.*

ACKNOWLEDGEMENTS

The acknowledgments will be written in Portuguese.

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus pela inspiração, força e sabedoria que me foram concedidas ao longo desse caminho desafiador.

Aos meus pais, Helder e Angela, expresso minha profunda gratidão. Seu amor incondicional, apoio constante e incentivo foram os alicerces que sustentaram minha jornada acadêmica. Este trabalho é dedicado a vocês, que sempre foram fontes de inspiração.

À minha tia Norma (*in memoriam*), que esteve ao meu lado em todos os momentos da minha vida e pela primeira vez não estará presente nessa conquista importante.

À minha namorada Raiane, agradeço pela compreensão, paciência e apoio. Sua presença trouxe equilíbrio à minha vida e tornou os momentos desafiadores mais suportáveis.

Ao meu orientador, Professor Reinaldo Teófilo, expresso minha gratidão pela orientação, parceria, conselhos, críticas construtivas, confiança e amizade. Você foi o responsável por despertar a paixão da pesquisa daquele estudante de iniciação científica a quem você deu uma oportunidade em 2015. As suas contribuições me fizeram evoluir como pesquisador e pessoa, por esse motivo sempre o terei como referência.

À minha amiga de longa data Ana Flávia, agradeço pela parceria e amizade.

Aos meus amigos que passaram pelo MCDA Laboratory, em especial Jussara e Wilson, que contribuíram para minha evolução como pesquisador.

Aos parceiros de trabalho do atual laboratório de Química Analítica Aplicada -LQA. Em especial ao meu amigo Igor que é responsável pelas diversas discussões, contribuições, e claro, pelos momentos de zoação.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Por fim, agradeço a todos aqueles que de uma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

“Science is not about being right or wrong, it's about being willing to ask the right questions and follow the evidence wherever it leads”.

(Neil deGrasse Tyson)

RESUMO

OLIVEIRA FILHO, Helder Rezende de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2024. **Desenvolvimento e caracterização do cátodo óxido de médio níquel em camadas aplicando nióbio como elemento dopante para baterias de íon-lítio.** Orientador: Reinaldo Francisco Teófilo. Coorientador: Robson de Souza Monteiro.

A tese possui como objetivo de contribuir e disseminar informações úteis para o desenvolvimento de catodos à base de Ni para baterias de íon-lítio. Para atingir esse propósito, o primeiro capítulo apresentou uma abrangente revisão de literatura sobre o as etapas de desenvolvimento de catodos para baterias. Uma discussão de todos os aspectos de síntese e caracterizações *in situ*, *ex-situ* e *in-operando* de materiais catódicos foi realizada. Além disso, o capítulo incluiu as principais tendências e desafios encontrados na fase de pesquisa e desenvolvimento do catodo NMC. A principal classe de catodos de alta energia, acompanhada de resultados científicos publicados em periódicos de alto impacto também foi descrita ao longo do capítulo. Por fim, conceitos eletroquímicos, métodos de montagem de células e aplicação de técnicas de caracterização eletroquímica também foram discutidos. O segundo capítulo apresentou a síntese do material $\text{LiNi}_{0,55}\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$ dopado com Nb pelo método solvotermal seguido da reação no estado sólido. Além disso, os efeitos do nióbio na microestrutura e no desempenho eletroquímico do catodo foram investigados. Os resultados mostraram que os parâmetros da rede estrutural se expandiram devido ao maior raio iônico do dopante. O grau de mistura de cátions $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ foi reduzido com a introdução de Nb, especialmente para os catodos Nb0,5, Nb1,0 e Nb1,5. Verificou-se que a dopagem com Nb potencializou a atividade eletroquímica do material $\text{LiNi}_{0,55}\text{Mn}_{0,25}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$, aumentando sua capacidade de descarga inicial para $169,61 \text{ mAhg}^{-1}$ quando 1% de Nb foi utilizado como dopante em contraste com a capacidade de $149,45 \text{ mAhg}^{-1}$ apresentada pelo o material não dopado. O material 1,0Nb-NCM modificado apresentou excelente ciclagem à taxa de 1 C (2,8–4,3 V) com uma retenção de capacidade de 92,7% após 100 ciclos. Estes resultados sugeriram que o teor otimizado de Nb possui um efeito benéfico na estrutura do catodo, melhorando o desempenho dos catodos médio Ni ao longo de sucessivos ciclos de carga/descarga.

Palavras-chave: Eletroquímica; Baterias de íon-lítio; Catodo de óxido de níquel em camadas; Síntese solvotermal; Catodos dopados com nióbio.

ABSTRACT

OLIVEIRA FILHO, Helder Rezende de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2024. **Development and characterization of mid-nickel layered oxide cathode applying niobium as a doping element for lithium-ion batteries.** Adviser: Reinaldo Francisco Teófilo. Co-adviser: Robson de Souza Monteiro.

The thesis aims to contribute and spread helpful information for the development of Ni-based cathodes for lithium-ion batteries. To achieve this purpose, the first chapter presented a comprehensive literature review of the development stages of Ni-based cathode materials. All aspects of the concepts of synthesis and *in situ*, *ex-situ*, and *in-operando* characterization of cathodic materials were discussed. Additionally, the chapter includes the main trends and challenges in the research and development stage of NMC cathode. The main class of high-energy cathodes, accompanied by scientific results published in high-impact journals was described throughout the chapter. Finally, electrochemical fundamentals, cell assembly methods, and application of electrochemical characterization techniques were also described. The second chapter presented the synthesis of Nb-doped $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (NMC) material by solvothermal method followed by solid-state reaction. In addition, the niobium effects on the microstructure and electrochemical performance of the cathode were analyzed. The results showed that the structural lattice parameters expanded due to the larger ionic radius of the dopant. The $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cation mixing degree was also reduced with the Nb introduction, especially for Nb0.5, Nb1.0, and Nb1.5 cathodes. It was found that Nb doping enhanced the electrochemical activity of $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$, increasing its initial discharge capacity to 169.61 mAhg^{-1} when 1% of Nb was used as a dopant in contrast to the capacity of 149.45 mAhg^{-1} presented by the pristine material. The modified 1.0Nb-NCM material shows remarkable cycling at the rate of 1 C (2.8–4.3 V) with a capacity retention of 92.7% after 100 cycles. These results suggested that the optimized content of Nb doping has a beneficial effect on the cathode structure, improving the performance of Ni-mid cathodes over successive charge/discharge cycles.

Keywords: Electrochemistry; Lithium-ion batteries; Nickel layered oxide cathode; Solvothermal synthesis; Niobium-doped cathodes.

OVERVIEW

This thesis is divided into two chapters, and it is organized in the following manner:

Chapter I reports, in Portuguese, a comprehensive literature review of the development stages of Ni-based cathode materials for second-generation lithium-ion batteries (LIBs). A discussion of the most commonly used methods for cathode synthesis and the standard and advanced characterizations of synthesized materials is presented. Furthermore, the methods for preparing LIBs for electrochemical characterizations are also analyzed.

Chapter II reports the synthesis and characterization of Nb-doped $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (NMC) materials via solvothermal method followed by solid-state reaction. The effects of Nb doping on the microstructure and the electrochemical performance of the doped cathodes were investigated by standard characterization techniques. The results of Nb-doped materials were compared with undoped NMC and with some results reported in the literature.

LIST OF ILLUSTRATIONS

CHAPTER I

Figura I-1. Comparação de diferentes sistemas de armazenamento em termos de densidade de energia gravimétrica e volumétrica. Adaptado de Meesala et al. (2017). ¹⁰	26
Figura I-2. Representação esquemática dos componentes do sistema LIBs.	27
Figura I-3. Posições das energias redox dos metais em relação ao topo da energia ânion: bandas p. Adaptado de Manthiram et al. (2020). ²³	29
Figura I-4. Características energéticas da primeira geração de óxidos metálicos como catodos do sistema LIBs. Dados adquiridos em diferentes fontes. ^{22,29-34}	30
Figura I-5. Representação da estrutura cristalina do óxido em camadas genérico LiTMO ₂ . A estrutura fechada dos átomos de oxigênio gera poliedros [LiO ₆] e [TMO ₆] alternadamente empilhados. As porções [LiO ₆] e [TMO ₆] estão ilustradas, respectivamente, em azul e verde.	31
Figura I-6. Comparação do diagrama qualitativo de energia dos materiais (A) LiCoO ₂ e (B) LiNiO ₂ . Adaptado de Chang et al. (2022). ⁴⁸	33
Figura I-7. Experimentos de performance dos materiais LiNi _x CoMnO ₂ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 e 0.85) em termos de: (A) curvas iniciais de carga/descarga na faixa de potencial de 3,0 – 4,2V sob 0,1C; (B) capacidade de descarga vs. número do ciclo; (C) resultados das curvas de calorimetria exploratória diferencial e (D) relação entre capacidade de descarga, estabilidade térmica e capacidade de retenção. Adaptado de Noh et.al (2013). ⁶⁸	40
Figura I-8. Mecanismos de degradação dos catodos NMC. Adaptado de Britala et al. (2023). ⁵⁵	42
Figura I-9. Ilustração da desordem catiônica dos íons Ni ²⁺ em sítios estruturais de Li.	43
Figura I-10. Modelos estruturais atômicos e imagens HAADF-STEM de alta resolução correspondentes das fases em camadas, espinélio e rock-salt, respectivamente. Os subscritos L, S e R se originam das respectivas palavras: Layered = camadas, Spinel = espinélio e Rock-salt. Adaptado de Li et al. (2020). ¹⁰²	44
Figura I-11. Composição da interface catodo-eletrólito (camada SEI) na superfície de materiais NMC.	46
Figura I-12. Formação de microfissuras na partícula do catodo NMC a partir da mudança anisotrópica de volume durante o processo de ciclagem. Adaptado de Ryu et al. (2018). ¹¹⁴ ..	47

Figura I-13. Número de publicações científicas em termos de elementos dopantes do sistema NMC. Gráfico gerado com base nos dados de Ko et al. (2023). ¹¹⁹	49
Figura I-14. Ilustração esquemática dos principais processos de síntese catódica utilizando os métodos de (A) coprecipitação, (B) sol-gel, (C) reação de estado sólido, (D) hidrotermal e (E) solvotermal.	54
Figura I-15. (A) Composição estequiométrica dos materiais precursores a partir dos dados de ICP-OES após a síntese de coprecipitação. (B) Perfil calorimétrico de varredura diferencial dos catodos NMC, NCA, NMCAM e NMA completamente delitiados. (C) Imagens EDS da distribuição elementar dos quatro catodos estudados após etapa de calcinação. Adaptado de Li et al.(2020). ⁷⁶	61
Figura I-16. Padrões de difração refinados dos materiais (A) NCM 811 e (B) NCM 811-Ti. Adaptado de Sun et al. (2019). ¹⁸⁴	63
Figura I-17. Padrões XRD in-situ durante o primeiro ciclo de carga/descarga dos catodos (A) NMC e (B) Nd-NMC. Adaptado de Mo et al. (2019). ¹⁸⁷	64
Figura I-18. Imagem de microscopia de transmissão de alta resolução do catodo dopado W – LiNiO ₂ . Adaptado de Kim et al. (2018). ¹⁸⁹	65
Figura I-19. Espectros in operando Raman dos eletrodos (A) NCM e (B) Nd-NCM durante o primeiro ciclo de carga. Adaptado de Mo et al. (2019). ¹⁸⁷	66
Figura I-20. Espectro de XPS do Ni para elétrons do nível 2p nos catodos NCM 811 e Ti-NCM 811. Adaptado de Sun et al. (2019). ¹⁸⁴	67
Figura I-21. Representação esquemática da preparação de eletrodos e montagem de célula eletroquímica para caracterização.	68
Figura I-22. Representação do (A) perfil da curva de carga e descarga de um catodo de intercalação do sistema LIBs. (B) Curvas de capacidade diferencial para um ciclo completo de carga/descarga. Estudo da retenção da capacidade em função do (C) número de ciclos e (D) aumento de C-rate.....	71
Figura I-23. (A) Definição dos principais parâmetros de interesse em um voltamograma cíclico. (B) Comportamento dos picos de corrente em função dos sistemas eletroquímicos reversíveis (R), quasi-reversíveis (QR) e irreversíveis (I). Adaptado de Kim et al. (2020). ²⁰⁵	72
Figura I-24. Voltamograma cíclico dos materiais catódicos NFA-A, NFA-F e NFA 811 sob velocidade de varredura de 0,1mV/s em uma faixa de potencial de 3,0V – 4,5V. Adaptado de Muralidharan et al. (2020). ⁷²	74

Figura I-25. (A) Gráfico de Nyquist e (B) modelo de circuito elétrico equivalente para um sistema teórico LIBS. (C) Espectro de impedância dos materiais NCA89 e NCW 90 com os seus respectivos valores de resistência de transferência de carga, R_{ct} , e resistência de interface de eletrólito sólido, R_{SEI} . Adaptado de Ryu et al. (2019).²¹⁶ 76

CHAPTER II

Figure II-1. Schematic representation of 2032 coin cell assembly.	104
Figure II-2. XRD patterns of the NMC precursor synthesized at 170, 190, and 210 °C for 12h using ethanol. The red and black lines are, respectively, the corresponding peaks from XRD data of pure $Ni(NO_3)_2(OH)_4$ and $Ni_3O_2(OH)_4$	106
Figure II-3. XRD patterns of the NMC precursor synthesized with ethanol (blue line) and isopropyl alcohol (green line). The red and black lines are, respectively, the corresponding peaks from XRD data of pure $Ni_3O_2(OH)_4$ and $Ni(NO_3)_2(OH)_4$	108
Figure II-4. EDS spectra of the precursor synthesized with (A) ethanol and (B) isopropyl alcohol as a solvothermal solvent.	109
Figure II-5. SEM images of NMC precursor using (A), (B) ethanol, and (C), (D) isopropyl alcohol as a solvent.	110
Figure II-6. Elemental distribution of the NMC precursor synthesized by (A) ethanol and (E) isopropyl solvent with their respective chemical map of (B), (F) Ni, (C), (G) Mn and (D), (H) Co.	111
Figure II-7. X-ray diffraction patterns of $LiNi_{0.55}Mn_{0.25}Co_{0.20}O_2$ materials prepared by (A) ethanol and (B) isopropyl precursor.	113
Figure II-8. Rietveld refinement patterns of the XRD data for (A) Pr_{Et} and (B) Pr_{Iso}	114
Figure II-9. Schematic illustration of Li-gap in NMC structure.	116
Figure II-10. Scanning electron micrograph of (A) Pr_{Et} and (B) Pr_{Iso} cathode.	117
Figure II-11. Elemental distribution of pristine NMC cathode. Chemical map of (A) Ni, (C) Mn, (D) Co for Pr_{Et} and (B) Ni, (D) Mn and (F) Co for Pr_{Iso}	118
Figure II-12. (a) XRD patterns of bare (Pr) and Nb-doped $LiNi_{0.55}Co_{0.25}Mn_{0.20}O_2$ (Nb0.5, Nb1, Nb1.5 Nb2); (b) the magnified zone (003) diffraction peaks.	119
Figure II-13. Rietveld refinement patterns of the XRD data for (A) Nb0.5, (B) Nb1.0, (C) Nb1.5 and Nb2.0 materials.	120

Figure II-14. Calculated values of (A) a- and (B) c-axis lattice parameters with the respective unit cell (C) volume and (D) Li-gap of the Pr, Nb0.5, Nb1.0, Nb1.5 and Nb2.0 cathodes....	124
Figure II-15. Scanning electron micrograph of (A) Nb0.5, (B) Nb1.0, (C) Nb1.5 and (D) Nb2.0 cathodes.	125
Figure II-16. Elemental distribution of Nb2.0 NMC cathode. (A) original image and chemical map of (B) Ni, (C) Mn, (D) Co, and (E) Nb.....	126
Figure II-17. First charge and discharge curves of the cathodes: (A) Pr, (B) Nb0.5, (C)Nb1.0, (D)Nb1.5, and (E) Nb2.0.....	127
Figure II-18. (A) Rate performance of the prepared samples at different current densities. (B) Cycling performance of the NMC samples at room temperature.....	128
Figure II-19. Differential capacity curves of Pr-NMC and Nb-doped NMC cathodes during cycling performance. The ΔV_c and ΔV_d parameters mean, respectively, the redox potential difference between 1 st and 100 th during the charge and discharge process.....	129

LIST OF TABLES

CHAPTER I

Tabela I-1. Desempenho eletroquímica de materiais a base de níquel modificados.....	36
Tabela I-2. Principais carros totalmente elétricos disponíveis no mercado com suas respectivas tecnologias catódicas. Adaptado de Li et.al (2020). ⁸⁵	38
Tabela I-3. Comparação dos principais métodos de síntese de materiais catódicos para LIBs.	52

CHAPTER II

Table II-1. Instrument parameters used in chemical quantification by flame atomic spectroscopy.	101
Table II-2. Stoichiometric composition of metals in the precursor according to temperature reaction.	107
Table II-3. Stoichiometric composition of metals in the precursor synthesized with isopropyl alcohol as a solvent.....	108
Table II-4. Stoichiometric composition of pristine NMC cathodes using ethanol and isopropyl precursor.	112
Table II-5. Results of Rietveld refinement of the XRD patterns of (A) Pr _{Et} and (B) Pr _{Iso}	115
Table II-6. Results of Rietveld refinement of the XRD patterns of Nb-doped NMC materials Nb _{0.5} , Nb _{1.0} , Nb _{1.5} and Nb _{2.0}	122
Table II-7. Electrochemical performance of LiNi _{0.60} Mn _{0.20} Co _{0.20} O ₂ cathodes from literature reports compared with 1.0Nb-LiNi _{0.55} Mn _{0.25} Co _{0.20} O ₂ material.	130

SUMMARY

GENERAL INTRODUCTION	17
GENERAL AIM OF THE THESIS	19
SPECIFIC AIMS	19
REFERENCES	20
CHAPTER I.....	23
1. DEFINIÇÕES TÉCNICAS E CONVENÇÕES NO SISTEMA DE BATERIAS DE ÍONS-LÍTIO.....	24
2. BATERIAS RECARREGÁVEIS DE ÍONS-LÍTIO	26
2.1. Configuração e princípios fundamentais das LIBs	27
2.2. Catodos para baterias de íons lítio	28
2.3. A estrutura dos óxidos em camadas.....	30
3. MATERIAIS DE ALTA DENSIDADE ENERGÉTICA: CATODOS À BASE DE NI.....	32
3.1. LiNiMO ₂ : Sistemas com adição M = Metais de transição.....	34
3.2. Catodo ternário LiNi _{x-y-z} Mn _y Co _z O ₂ (NMC).....	39
3.2.1. Mecanismos de degradação nos catodos NMC.....	41
3.2.2. Mistura de cátions	42
3.2.3. Degradação por reações paralelas entre catodo e eletrólito	45
3.2.4. Formação de microfissuras	47
3.2.5. Estratégia de dopagem para redução dos mecanismos de degradação do catodo NMC.....	48
4. MÉTODOS DE SÍNTESE	51
4.1. Método de coprecipitação	55
4.1.1. Coprecipitação por hidróxido.....	56
4.2. Método sol-gel	56
4.3. Método de reação do estado sólido.....	57
4.4. Método Hidrotermal/solvotermal	58

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO APLICADAS NO SISTEMA LIBS	59
5.1. Composição química e identificação de fases	60
5.1.1. Espectroscopia atômica	60
5.1.2. Análise térmica.....	60
5.1.3. Espectroscopia de raios-X de energia dispersiva	61
5.2. Caracterização morfológica e estrutural	62
5.2.1. Difração de raios-X (XRD).....	62
5.2.2. Microscopia eletrônica	64
5.2.3. Espectroscopia Raman	65
5.2.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	66
5.3. Caracterizações eletroquímicas.....	67
5.3.1. Preparação de catodos e montagem da célula eletroquímica	67
5.3.2. Testes galvanostáticos de carga e descarga.....	70
5.3.3. Voltametria cíclica	72
5.3.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica	74
6. REFERÊNCIAS	78
CHAPTER II	96
ABSTRACT	97
1. INTRODUCTION	98
2. MATERIALS AND METHODS	99
2.1. Synthesis of pristine and Nb-doped $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (NMC) cathodes	99
2.1.1. NMC precursor synthesis	99
2.1.2. Pristine and Nb-doped NMC materials	100
2.2. Physical-chemical characterizations	100
2.2.1. Flame atomic spectroscopy	100
2.2.2. Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy	101
2.2.3. X-ray diffraction.....	101

2.3. Electrochemical characterizations	103
2.3.1. Preparation of NMC cathodes and cell assembly	103
2.3.2. Charge and discharge curves.....	104
3. RESULTS AND DISCUSSIONS	105
3.1. Physical-chemical characterizations	105
3.1.1. NMC precursors	105
3.1.1.1 Temperature condition analysis of solvothermal synthesis.....	105
3.1.1.2 Comparative study of ethanol and isopropyl alcohol as a solvothermal solvent and their effects on the microstructure of NMC precursor	107
3.1.2. Pristine NMC materials – $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	112
3.1.3. Nb-doped $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ materials	118
3.2. Electrochemical characterizations	126
3.2.1. First charge and discharge curves of NMC cathodes.....	126
3.2.2. Rate capability and cycling experiments of NMC cathodes	127
4. CONCLUSION	131
5. REFERENCES	132
GENERAL CONCLUSIONS	136

GENERAL INTRODUCTION

Energy is a pivotal human need, influencing lifestyle, the global economy, the environment, and human well-being.^{1,2} Economic and population expansion projections foresee global energy usage increasing threefold by 2100.³ Nonetheless, this energy ascent is already leading to noteworthy environmental repercussions, given that, at present, three-quarters of greenhouse gas (GHG) emissions originate from the energy sector.⁴

In response to this scenario, electrification has emerged as a viable solution for reducing a portion of GHG emissions.⁵ In this context, the interest in rechargeable lithium-ion batteries (LIBs) has increased due to their high potential to store and supply energy with environmental sustainability.⁶ Since its initial commercialization by Sony Corporation in 1991, there have been substantial academic and industrial advancements in LIB's performance.⁷ LIBs have become a part of society's daily life thanks to their high energy density and design flexibility.⁸ Their usefulness is not just limited to powering portable electronics like computers and cell phones, but they also play a crucial role in high-power-performance applications, such as electric (EV) or hybrid electric vehicles (HEV).^{9,10}

Although LIBs are a promising storage energy system, their performance is often below expectations for electric mobility applications, especially concerning energy autonomy per charge.^{10,11} To meet specific criteria, a substantial enhancement in the battery's energy density must be done by modifying its key components.¹² Among these components, the cathode is the most subject studied by researchers due to its significant impact on both energy capacity and battery cost.¹³ Thus, there is a distinguished interest in the battery industry to identify ways to improve the cathodes used in LIBs in terms of energy, power, safety, life, and cost.¹⁴

As a result of the research efforts, there has been an almost exponential increase in the number of scientific papers published addressing the LIBs cathode enhancement. Based on the Web of Science – Clarivate database records and using the keywords “Cathodes and Li-ion Batteries,” there was a remarkable increase of 740 % in publications between 2010 and 2022. However, the history of developing new cathode materials started with the exploration of oxide cathodes by Professor John Bannister Goodenough in the 1980s.¹⁵

Intending to increase the cell voltage, Goodenough investigated the stabilization of the oxide materials, with lithium already in them, containing transition metal ions in high oxidation states.¹⁵ As a result, LiCoO_2 (LCO) emerged as the first stable cathode with a high $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ redox pair that substantially increased the operating voltage of the electrochemical cell to 4V.¹⁵

Furthermore, the large charge and size differences between Li^+ and Co^{3+} ions lead to good cation ordering, which is critical to support fast lithium-ion diffusion and conductivity in the lithium plane.¹⁶

With these features, LCO remains one of the best cathodes and has been extensively applied in portable electronic devices for many years. However, its practical, specific capacity (in mAhg^{-1}) is limited to 50% of its theoretical capacity.¹⁷ Consequently, the LCO system cannot meet the minimal requirements of high-power-performance applications.

The great demand for better energy storage systems due to the continuous electrification of internal combustion engine vehicles has accelerated the pursuit of high-energy-density cathode materials.¹⁸ In this context, Ni-based oxide cathodes, especially the $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (NCM) family, are deemed the most suitable candidates for advanced cathode material due to their versatile properties depending on their different transition metal compositions.¹⁹ Ni contributes to increased cathode capacity, and Co improves structural stability and electrical conductivity. On the other hand, Mn atoms enhance the structural and thermal stability of the NCM materials. In other words, the higher the Ni content in NCM materials, the greater their energy capacity. However, their structural and thermal stability naturally decreases due to the composition's reduction of Co and Mn. As a consequence, their effective commercial applicability is compromised.^{20,21}

Concurrently to the abovementioned issues, the N_xMC with mid ($0.5 < x < 0.8$) and rich Ni ($x > 0.8$) content can exhibit capacity fade during long-term cycling, poor rate capacity, short storage lifetime at elevated temperatures, severe structural degradation, and Li/Ni cation mixing.²² These problems can arise during cathode synthesis or operational charge/discharge. So, given this scenario, many researchers have made great efforts to overcome the failure mechanisms through several mitigation strategies.²³

Due to its feasibility, low cost, and high controllability, elemental doping is the most prominent approach to mitigating cathode failure mechanisms.²⁴ The structural incorporation of small amounts of metals, such as Al, Ti, Nb, Zr, W, Te, or Mo, has significantly improved pristine cathodes' structural and electrochemical properties.²⁴⁻²⁸ Although most doping elements have electrochemically inactive properties, they have several purposes: (1) increasing the electronic and ionic conductivity of the cathode; (2) restraining migration of Ni^{2+} ions to the Li layers, decreasing the cation mixing, and (3) suppressing oxygen release by strengthening transition metal oxide bond.²⁴

Among the doping metals, niobium (Nb) has garnered considerable attention in recent years. Some studies have demonstrated that Nb is fundamental in developing materials with fast charging capabilities, stable delivery of high energy densities, improved safety, and longer durability. Due to its multi-benefits, the Nb doping strategy can enhance the performance of various NMC compositions, especially those derived from mid and high-Ni content.

GENERAL AIM OF THE THESIS

The main goal of this work was to investigate the niobium doping effects on the microstructure and electrochemical performance of the $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (NMC) cathode material.

SPECIFIC AIMS

- i.* To synthesize pristine and Nb-doped NMC materials via solvothermal method with subsequent solid state sintering reaction;
- ii.* To evaluate the effect of temperature and alcohol solvent in the precipitation of NMC precursor during the solvothermal process;
- iii.* To produce NMC precursor with better structural and morphology properties;
- iv.* To characterize the precursors and final cathodes regarding structural parameters, morphology, and chemical composition;
- v.* To perform electrochemical experiments of the Nb-NMC materials and compare their electrochemical performance with the pristine cathode.

REFERENCES

1. Goodenough, J. B. & Park, K. S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 1167–1176 (2013).
2. Larcher, D. & Tarascon, J. M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry* **7**, 19–29 (2015).
3. Manthiram, A., Murugan, A. V., Sarkar, A. & Muraliganth, T. Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion. *Energy and Environmental Science* **1**, 621–638 (2008).
4. Naceur, K. B. Tracking Clean Energy Progress. 1–84 (2016).
5. IRENA. *Global energy transformation: A roadmap to 2050*. International Renewable Energy Agency (International Renewable Energy Agency, 2019).
6. Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M. & Pasaoglu, G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **89**, 292–308 (2018).
7. Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today* **19**, 109–123 (2016).
8. Zhang, Q., Uchaker, E., Candelaria, S. L. & Cao, G. Nanomaterials for energy conversion and storage. *Chemical Society Reviews* **42**, 3127–3171 (2013).
9. Duan, J. *et al.* Building Safe Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Review. *Electrochemical Energy Reviews* **3**, 1–42 (2020).
10. Kim, U. H. *et al.* Microstructure Engineered Ni-Rich Layered Cathode for Electric Vehicle Batteries. *Advanced Energy Materials* **11**, (2021).
11. Andre, D. *et al.* Future generations of cathode materials: An automotive industry perspective. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 6709–6732 (2015).
12. Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G. & Aurbach, D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. *Energy and Environmental Science* **4**, 3243–3262 (2011).
13. Manthiram, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature Communications* **11**, 1550 (2020).
14. Chikkannanavar, S. B., Bernardi, D. M. & Liu, L. A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **248**, 91–100 (2014).

15. Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mat. Res. Bull* **15**, 783–789 (1980).
16. Ozawa, K. Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system. *Solid State Ionics* **69**, 212–221 (1994).
17. Qian, J. *et al.* Electrochemical surface passivation of LiCoO_2 particles at ultrahigh voltage and its applications in lithium-based batteries. *Nature Communications* **9**, 4918 (2018).
18. Park, G.-T. *et al.* Nanostructured Co-Free Layered Oxide Cathode that Affords Fast-Charging Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles. *Advanced Energy Materials* **12**, 2202719 (2022).
19. Yoon, C. S. *et al.* High-Energy Ni-Rich $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ Cathodes via Compositional Partitioning for Next-Generation Electric Vehicles. *Chem. Mater.* **29**, 10436–10445 (2017).
20. Choi, J. U., Voronina, N., Sun, Y. K. & Myung, S. T. Recent Progress and Perspective of Advanced High-Energy Co-Less Ni-Rich Cathodes for Li-Ion Batteries: Yesterday, Today, and Tomorrow. *Advanced Energy Materials* **10**, 2002027 (2020).
21. Noh, H. J., Youn, S., Yoon, C. S. & Sun, Y. K. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **233**, 121–130 (2013).
22. Bak, S.-M. *et al.* Structural Changes and Thermal Stability of Charged $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ Cathode Materials Studied by Combined In Situ Time-Resolved XRD and Mass Spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 22594–22601 (2014).
23. Li, T. *et al.* Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Energ. Rev.* **3**, 43–80 (2020).
24. Yan, W., Yang, S., Huang, Y., Yang, Y., & Guohui Yuan. A review on doping/coating of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **819**, 153048 (2020).
25. Guilmard, M., Rougier, A., Grüne, M., Croguennec, L. & Delmas, C. Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of LiNiO_2 . *Journal of Power Sources* **115**, 305–314 (2003).
26. Sun, H. *et al.* Enabling high rate performance of Ni-rich layered oxide cathode by uniform titanium doping. *Materials Today Energy* **13**, 145–151 (2019).

27. Wang, D. *et al.* Role of zirconium dopant on the structure and high voltage electrochemical performances of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **188**, 48–56 (2016).
28. Ryu, H. H. *et al.* $\text{Li}[\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.09}\text{W}_{0.01}]\text{O}_2$: A New Type of Layered Oxide Cathode with High Cycling Stability. *Advanced Energy Materials* **9**, 1902698 (2019).

CHAPTER I

Literature review

The contents of this chapter have been adapted in Portuguese from:

Oliveira Filho, H.R., Zanin, H., Monteiro, R.S., Barbosa, M.H.P. Teófilo, R.F. High-nickel cathodes for lithium-ion batteries: from synthesis to electricity. *Journal of Energy Storage* **82**, 110536 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110536>

1. DEFINIÇÕES TÉCNICAS E CONVENÇÕES NO SISTEMA DE BATERIAS DE ÍONS-LÍTIO

O estudo dos sistemas de armazenamento de energia requer compreensão de termos específicos comumente utilizados na grande maioria das publicações científicas.¹ Inicialmente, as baterias de íons de lítio são classificadas como baterias secundárias ou recarregáveis por apresentar reversibilidade das reações eletroquímicas que ocorrem no interior do sistema.² Como consequência, o dispositivo é capaz de converter a energia liberada de reações químicas em energia elétrica e, por outro lado, armazenar nos eletrodos energia provinda de uma fonte externa.³ A capacidade de uma bateria é definida como a quantidade de carga elétrica que pode ser acumulada no interior do sistema catódico ou anódico.⁴ Este é um parâmetro que pode ser estabelecido tanto teoricamente como empiricamente. A capacidade teórica específica (C_T) de um catodo ou anodo é definida como o número de mols de elétrons n capaz de, teoricamente, serem gerados em uma reação eletroquímica por massa de material, como demonstrado pela Equação I-1.

$$C_T (\text{mAhg}^{-1}) = \frac{nF}{3.6 \times M} \quad \text{Equação I-1}$$

onde, n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday ($96,485 \text{ Cmol}^{-1}$ ou $\text{A} \cdot \text{smol}^{-1}$) e M (gmol^{-1}) é a massa molar do material ativo (catodo ou anodo). O fator 3,6 é adicionado à equação para converter C_T em miliampere hora por grama (mAhg^{-1}), unidade mais utilizada para expressar a capacidade de eletrodos.

No entanto, na grande maioria dos casos, a C_T difere significativamente da capacidade experimental específica (C_{EXP}) que os materiais podem realmente suportar. C_{EXP} é medida a partir do descarregamento completo do dispositivo LIBs sob condições específicas de corrente e potencial.⁵ Dessa maneira, pode ser calculada pela integração da corrente aplicada sobre o tempo, de acordo com as Equações I-2 e I-3.

$$*C_{EXP} (\text{A.s}) = - \int_0^t I(t) dt \quad \text{Equação I-2}$$

$$C_{EXP} (\text{mAhg}^{-1}) = \frac{*C_{EXP}}{3.6 \times m} \quad \text{Equação I-3}$$

Neste caso, a Equação I-3 foi utilizada para conversão das unidades ampère vezes segundo (A.s) para mAhg^{-1} , em que m é a massa de material ativo presente no eletrodo em gramas e 3,6 é uma constante de conversão. No entanto, este é um parâmetro que depende

significativamente das condições aplicadas durante o experimento de descarga, tais como taxa de corrente, faixa de potencial de trabalho e temperatura.⁶

A taxa de corrente, conhecida como *C-rate*, é um fator de extrema importância nos experimentos eletroquímicos de carga e descarga. É definida como a velocidade que os elétrons serão extraídos ou inseridos durante um ciclo de carga/descarga da bateria.⁷ Cada valor de *C-rate* influencia significativamente na C_{EXP} do sistema, uma vez que este parâmetro está diretamente associado a cinética eletroquímica das reações envolvidas.⁶ Além disso, tanto a condutividade eletrônica como a iônica dos diferentes componentes da bateria podem ser afetados pela velocidade de inserção e extração de elétrons.⁸

Normalmente baseada na capacidade teórica do eletrodo em investigação, *1C-rate* indica que o valor de corrente utilizado é capaz de descarregar ou carregar a bateria em 1 hora. Seguindo o mesmo raciocínio, 0,5C representa um valor de corrente que carrega ou descarrega a bateria em 2 horas. A Equação I-4 resume matematicamente este conceito.

$$C - Rate = \frac{C_T \times m}{t} \quad \text{Equação I-4}$$

em que C_T é a capacidade teórica em mAhg^{-1} , m é massa ativa do eletrodo (catodo ou anodo) em gramas e t é o tempo em horas.

O *C-rate* aplicado nos experimentos possui um grande impacto na densidade energética (D_{ENERG}) atribuída ao sistema eletroquímico. Como demonstrado pela Equação I-5, D_{ENERG} representa a quantidade de energia armazenada na bateria em função do potencial de trabalho (P_T) e da massa de material ativo que está correlacionada à sua respectiva capacidade experimental ou teórica.⁷

$$D_{ENERG} (\text{WhKg}^{-1}) = C_{T/EXP} \times P_T \quad \text{Equação I-5}$$

em que P_T é o potencial em volts (V) e $C_{T/EXP}$ é a capacidade em AhKg^{-1} . Adicionalmente, cada valor de *C-rate* possui um grande efeito na eficiência coulombica (E_C) da bateria. Como definida pela Equação I-6, E_C é uma medida da perda da capacidade específica associada a um ciclo completo de carga e descarga.⁹

$$E_C (\%) = \frac{C_{EXP}^{Descarga}}{C_{EXP}^{Carga}} \times 100 \quad \text{Equação I-6}$$

Todos estes termos definidos conceitualmente e/ou matematicamente são extensivamente utilizados nas discussões das caracterizações eletroquímicas dos materiais armazenadores de

energia. Possuir familiaridade com estas definições fundamentais, oferece um direcionamento adequado na interpretação e entendimento dos conteúdos relativos à química das LIBs.

2. BATERIAS RECARREGÁVEIS DE ÍONS-LÍTIO

As baterias recarregáveis de íons-lítio (LIBs) ganharam imensa popularidade e ampla utilização, principalmente devido aos seus substanciais benefícios em comparação com outros sistemas de armazenamento.¹⁰ Conforme ilustrado na Figura I-1, os sistemas que empregam íons lítio ou Li metálico exibem uma capacidade significativamente maior de armazenamento de energia em comparação com os sistemas convencionais de baterias recarregáveis, como chumbo-ácido, níquel-cádmio (Ni-Cd) e níquel-hidreto metálico (NiMH). Além disso, a pequena massa do íon lítio e seu baixo potencial de redução (-3,045 V vs EPH) permitem as LIBs terem tamanho e peso reduzidos.

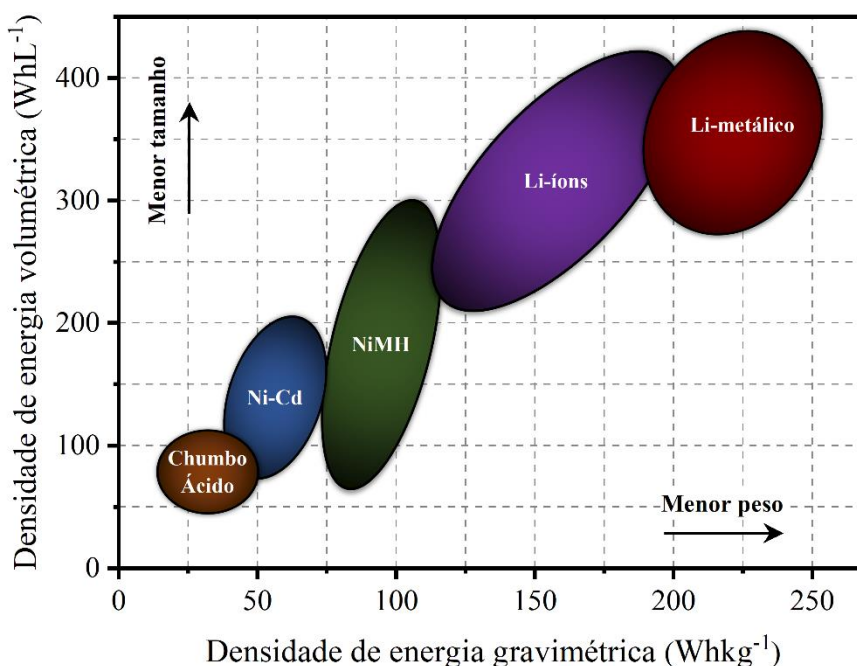


Figura I-1. Comparação de diferentes sistemas de armazenamento em termos de densidade de energia gravimétrica e volumétrica. Adaptado de Meesala et al. (2017).¹⁰

Em conjunto com os atributos acima, as características notáveis do sistema LIBs incluem alta densidade de energia, mínima taxa autodescarga e capacidades de carregamento rápido sem qualquer efeito de memória.¹¹ Conseqüentemente, esta tecnologia facilita aplicações em vários domínios, como em dispositivos portáteis, automação industrial, comunicação e sistemas de mobilidade.^{11,12}

2.1. Configuração e princípios fundamentais das LIBs

Uma bateria é constituída por células eletroquímicas individuais que podem ser conectadas em série ou paralelo para fornecer a tensão e a capacidade necessárias.¹³ Como mostrado na Figura I-2, a célula eletroquímica inclui coletores de corrente (ou coletores de elétrons), o anodo e o catodo, que são imersos em um eletrólito líquido e separados por uma membrana polimérica conhecida como separador.¹⁴ O eletrólito fornece um caminho para a migração de íons entre os dois eletrodos, enquanto o separador evita o contato físico entre o anodo e o catodo. Os coletores de corrente são usados para conduzir e fazer a ponte entre o fluxo de elétrons que passa pelo material ativo e os terminais externos da bateria. Portanto, os eletrodos são interconectados externamente para estabelecer um caminho de elétrons durante a operação da bateria, permitindo que a corrente seja utilizada pelo usuário.^{14,15} Na maioria dos casos, as LIBs empregam grafite como anodo e um material de óxido de lítio contendo metais de transição (Ex.: cobalto, níquel e manganês) como catodo. O eletrólito geralmente é constituído por sais de lítio, como LiPF_6 , dissociados em solventes orgânicos de carbonato de alquila.¹⁵

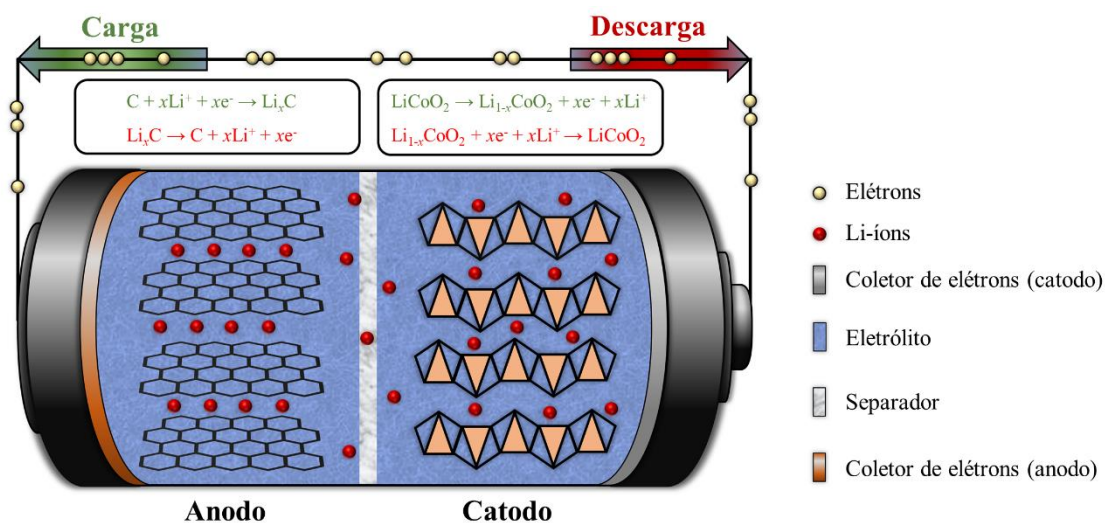


Figura I-2. Representação esquemática dos componentes do sistema LIBs.

Diferentemente do que ocorre nas células eletroquímicas convencionais, o armazenamento e fornecimento de energia ocorre por um processo de reações redox que é acompanhado por uma difusão em estado sólido de íons entre o catodo e anodo, como esquematizado pela Figura I-2.⁴ Ou seja, durante o processo de carga das LIBs, uma energia externa é utilizada para promover a extração de íons lítio da estrutura do catodo. Os íons Li^+ “livres” no eletrólito são difundidos através da solução eletrolítica e intercalados na estrutura

do anodo. Durante a descarga, o processo inverso ocorre de maneira espontânea, de modo que os íons Li^+ voltam a se intercalar no catodo.¹⁴ O material catódico contém pelo menos um metal de transição que é reduzido ou oxidado durante os processos de carga e descarga permitindo a incorporação de lítio na estrutura dos eletrodos e mantendo a eletroneutralidade local.¹⁶

A extração/intercalação de lítio libera elétrons que passam pelo circuito externo do dispositivo fazendo com que ocorra a conversão da energia química da bateria em energia elétrica e vice-versa.¹⁷ Para que esse processo ocorra de maneira efetiva, tanto o anodo quanto o catodo devem possuir condutividades eletrônica e iônica consideráveis e estabilidade estrutural.¹⁸ Além disso, a escolha dos eletrodos é avaliada de maneira cuidadosa, uma vez que o potencial da célula eletroquímica é determinado pela compatibilidade de todo o sistema, tais como a diferença dos potenciais de redução do catodo e anodo.¹⁹

O armazenamento de energia das LIBs é limitado pela capacidade do catodo em acomodar íons Li^+ com o mínimo de mudança estrutural.²⁰ Quanto maior a acomodação de lítio pelo catodo, maior será a capacidade específica do sistema. Assim, pesquisadores do mundo inteiro tem se esforçado no desenvolvimento de materiais catódicos que possibilitem uma maior inserção de lítio em sua estrutura.²¹

Em conjunto com os atributos acima, as características notáveis do sistema LIBs incluem alta densidade de energia, mínima taxa autodescarga e capacidades de carregamento rápido sem qualquer efeito de memória.¹¹ Consequentemente, esta tecnologia facilita aplicações em vários domínios, como em dispositivos portáteis, automação industrial, comunicação e sistemas de mobilidade.^{11,12}

2.2. Catodos para baterias de íons lítio

A química de intercalação envolvendo reações entre moléculas ou íons com hospedeiros sólidos é conhecida há quase 180 anos.¹⁸ Diante desse contexto, Whittingham demonstrou a primeira bateria de lítio recarregável utilizando o material hospedeiro TiS_2 (LTS) como cátodo e lítio metálico como ânodo.²² No entanto, os constantes incêndios durante a operação da bateria e a reduzida capacidade específica devido à baixa tensão de operação (<2,5V) impuseram limitações significativas na utilização desse tipo de composição em células comerciais.²³ Na busca por materiais mais seguros e com boa capacidade, as investigações sobre catodos provenientes de óxidos metálicos começaram em 1980 pelo Grupo de pesquisa do Professor Goodenough.^{24,25}

A melhoria da performance das LIBs depende da otimização das propriedades dos materiais catódicos, como alto potencial de trabalho e estabilidade química e estrutural.²⁶ Sabendo que a diferença de energia entre as bandas de energia redox do anodo e do catodo determina o potencial da célula, o *design* de materiais catódicos para LIBs foi baseado no princípio da acessibilidade de banda de energia.²³ Ou seja, a energia do cátodo deve ser a mais baixa possível e a energia do ânodo deve ser a mais alta possível. Conseqüentemente, o cátodo requer a estabilização de íons metálicos em estados de oxidação mais elevados, enquanto o ânodo precisa da estabilização de estados de oxidação mais baixos.^{23,27} Diante desse conceito e analisando o trabalho de Whittingham, Goodenough percebeu que o topo da banda $S^{2-}:3p$ fica em uma energia mais alta que o topo da banda $O^{2-}:2p$, como representado pela Figura I-3.

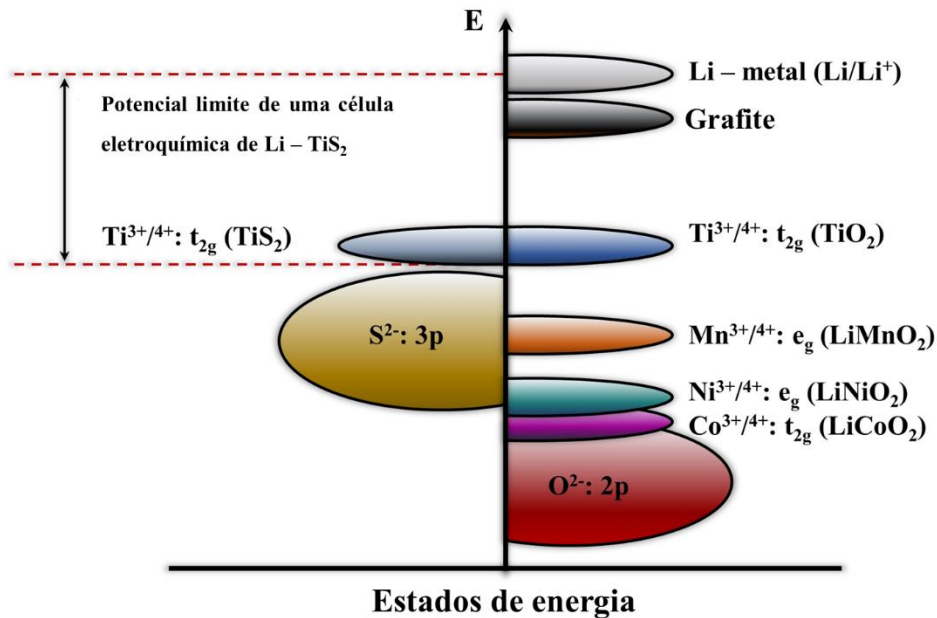


Figura I-3. Posições das energias redox dos metais em relação ao topo da energia ânion: bandas p. Adaptado de Manthiram et al. (2020).²³

Como resultado, o acesso de íons metálicos, como $Co^{3+/4+}$, com estados de oxidação mais elevados, oxidaria os íons S^{2-} em íons dissulfeto moleculares $(S_2)^{2-}$, levando a um colapso estrutural da maioria dos cátodos dissulfeto de metais de transição. Em contraste, em um óxido, a banda de energia do íon O^{2-} permite que metais de transição, como Ni, Co e Mn, acessem estados de oxidação mais elevados. Conseqüentemente, óxidos metálicos estáveis como $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ e $LiMnO_2$ levaram ao desenvolvimento de baterias com potenciais operacionais de até 4V, melhorando a estabilidade química e capacidade de armazenamento do sistema.^{25,28,29}

A compreensão básica de acessibilidade da banda de energia levou à descoberta de três classes de cátodos para LIBs: (i) materiais óxidos em camadas (LiTMO_2), (ii) materiais óxidos em espinélio (LiTM_2O_4) e (iii) materiais do tipo olivina (LiTMPO_4), onde TM é um metal de transição.¹⁴ Cada classe possui diversos catodos com propriedades distintas que ainda estão sendo melhoradas.³⁰⁻³⁴ A Figura I-4 ilustra a primeira geração de cátodos derivados das classes propostas por Goodenough e suas respectivas características energéticas em contraste com o LTS desenvolvido por Whittingham.

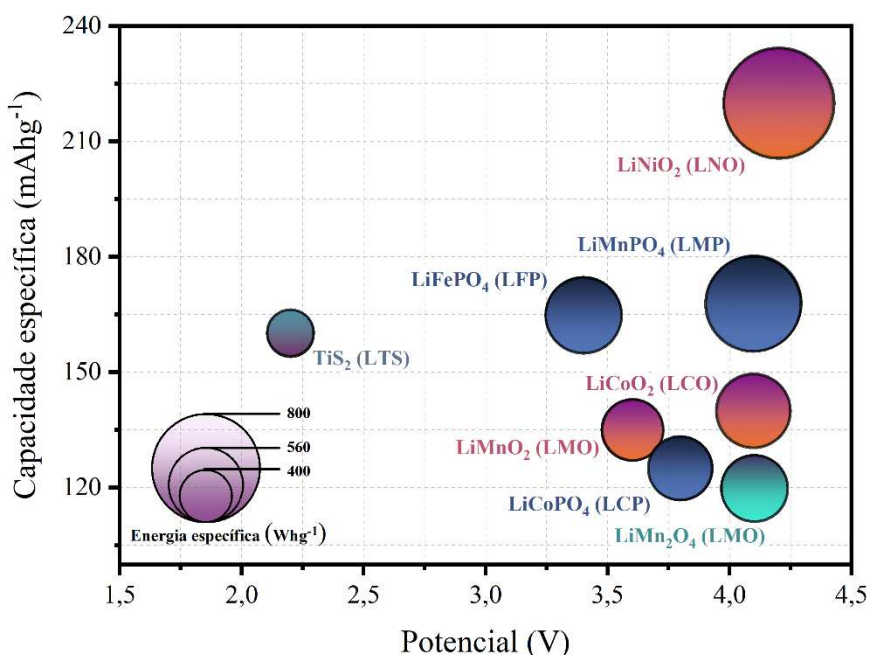


Figura I-4. Características energéticas da primeira geração de óxidos metálicos como catodos do sistema LIBs. Dados adquiridos em diferentes fontes.^{22,29-34}

É observado na Figura I-4 que a incorporação do íon O^{2-} como componente estrutural resultou em cátodos com grandes capacidades específicas em potenciais de trabalho superiores a 3,5V. Conseqüentemente, todos eles apresentaram maior energia específica quando comparados ao cátodo LTS. Embora todas as três classes estão sob constante investigação, os óxidos em camadas destacam-se como mais atraentes devido a uma ampla gama de composições e características.³¹

2.3. A estrutura dos óxidos em camadas

Óxidos metálicos em camadas têm sido a classe predominante de cátodos investigados como eletrodos para LIBs.³⁵ Estes materiais geralmente se cristalizam em um sistema trigonal com eixos hexagonais que os classifica no grupo espacial $R\bar{3}m$, correspondendo a estrutura

crystalina de referência α -NaFeO₂.³⁶ Além disso, adotam uma fórmula geral de ATMO₂, onde A é designado como um elemento alcalino, neste caso o lítio (Li), e TM um metal de transição.³⁵

O design estrutural dos óxidos lamelares é caracterizado pela presença de porções de TMO₂ e LiO₂ com oxigênios compartilhados que geram uma rede de empacotamento fechado com sítios octaédricos de TMO₆ e LiO₆. Como resultado, Li e TM se alternam em uma unidade de repetição “ABC” de oxigênios empilhados em camadas a-b~c-a~b-c.^{35,37} Neste caso, o sinal “-” indica a localização de TM e “~” fornece a posição do Li. Este empilhamento gera um espaço intersticial bidimensional que facilita a extração e inserção de íons lítio nos processos de intercalação.³⁸ A Figura I-5 apresenta um exemplo da estrutura cristalina de um material genérico de LiTMO₂ destacando as porções TMO₆ e LiO₆ geradas a partir das camadas empilhadas.

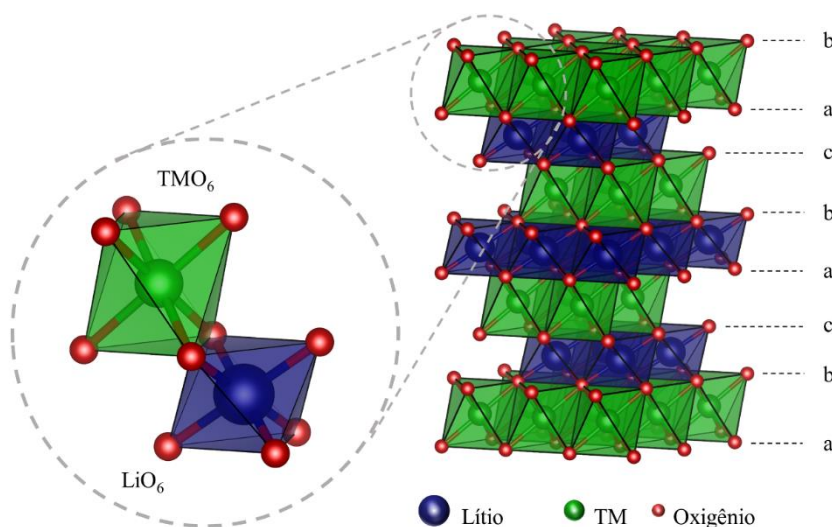


Figura I-5. Representação da estrutura cristalina do óxido em camadas genérico LiTMO₂. A estrutura fechada dos átomos de oxigênio gera poliedros [LiO₆] e [TMO₆] alternadamente empilhados. As porções [LiO₆] e [TMO₆] estão ilustradas, respectivamente, em azul e verde.

Devido a diferença de carga e tamanho entre os íons Li e TM, os óxidos em camadas oferecem uma rápida taxa de carga/descarga com excelente reversibilidade.³⁹ Além disso, o bom ordenamento estrutural dos cátions leva à rápida difusão bidimensional de íons de lítio e considerável condutividade iônica nas camadas de lítio. Graças a essas características, os catodos com a estrutura em camadas, principalmente o LiCoO₂ (LCO), permanecem como uma boa alternativa de material catódico em LIBs.⁴⁰

No entanto, o LCO apresenta limitações quanto à sua capacidade específica, uma vez que, na prática, o material atinge apenas 50% de sua capacidade teórica. Deste modo, sua adequação para aplicações específicas em mobilidade elétrica e sistemas de comunicação é

consideravelmente impactada.^{26,37} Consequentemente, esforços substanciais estão sendo realizados para desenvolver novos materiais em camadas baseados em composições de médio e alto níquel, pois apresentam maiores densidades de energia.⁴¹

3. MATERIAIS DE ALTA DENSIDADE ENERGÉTICA: CATODOS À BASE DE NI

Não há dúvidas de que o material LCO se destaca como um dos principais catodos de sucesso do sistema LIBs. No entanto, sua reduzida densidade energética, aliada à limitada disponibilidade de cobalto na Terra, tem impulsionado a busca por catodos capazes de atender às atuais demandas energéticas do mundo moderno.^{42,43} Nesse contexto, a busca por elementos que possam assumir o papel de importância do cobalto na estrutura catódica levou à exploração dos materiais de óxido de níquel.⁴⁴

Para que se possa entender o motivo para tal direcionamento, é ilustrado na Figura I-6 os diagramas qualitativos de energia para os materiais LiCoO_2 e LiNiO_2 . Os orbitais d dos metais Co e Ni se desdobram energeticamente em dois novos orbitais, denominados e_g e t_{2g} .⁴⁵ Considerando uma configuração eletrônica de baixo spin do íon Co^{3+} para o material LiCoO_2 , os elétrons da camada d do metal se distribuem completamente no orbital t_{2g} , deixando o orbital e_g desocupado (Co^{3+} : $t_{2g}^6 e_g^0$). À medida que o lítio é extraído da estrutura do LiCoO_2 durante o processo de carga, os íons Co^{3+} são oxidados para Co^{4+} . Como resultado, há a remoção de um elétron do orbital t_{2g} do cobalto, como demonstrado na Figura I-6A. No entanto, percebe-se que o orbital t_{2g} do cobalto se sobrepõe ao orbital $2p$ do oxigênio. Portanto, a extração de lítio também resulta em uma remoção de elétrons do correspondente orbital.⁴⁶ A significativa remoção da densidade eletrônica do orbital $2p$ leva à oxidação dos íons O^{2-} e, consequentemente, à perda de oxigênio estrutural. Como resultado, esta instabilidade química reduz significativamente a capacidade específica do material LiCoO_2 .⁴⁷

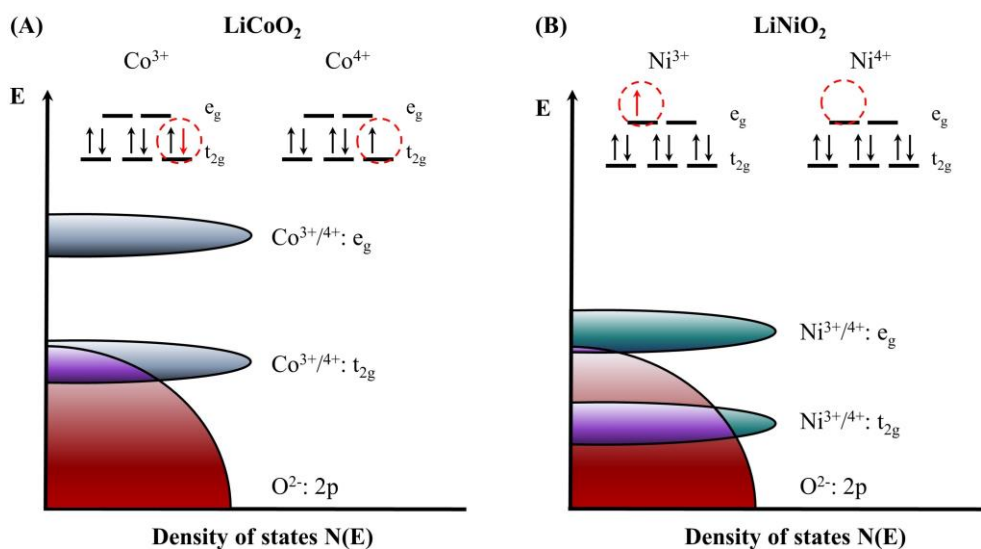


Figura I-6. Comparação do diagrama qualitativo de energia dos materiais (A) LiCoO_2 e (B) LiNiO_2 . Adaptado de Chang et al. (2022).⁴⁸

Por outro lado, de acordo com a Figura I-6B, a configuração eletrônica de baixo spin do íon Ni^{3+} para o material LiNiO_2 é caracterizada por uma distribuição completa dos elétrons no orbital t_{2g} e a presença de apenas um elétron no orbital e_g (Ni^{3+} : $t_{2g}^6 e_g^1$).⁴⁹ Neste caso, a extração de lítio da estrutura do LiNiO_2 é responsável pela oxidação de Ni^{3+} para Ni^{4+} e a remoção de um elétron do orbital e_g do níquel. Diferentemente do que ocorre com o cobalto, o orbital no qual o elétron é removido quase não se sobrepõe ao orbital 2p do oxigênio. Dessa maneira, a perda de oxigênio estrutural por oxidação durante a extração de lítio é mínima. Como consequência, os materiais ricos em níquel permitem uma maior extração de lítio durante o processo de carregamento sem atingir um colapso estrutural.^{46,49}

Na prática, a capacidade de energia específica do material LiNiO_2 pode atingir valores próximos a 240 mAhg^{-1} , um aumento considerável de mais de 60% quando comparado ao tradicional material LiCoO_2 .⁴⁴ Além disso, o menor custo do níquel em relação ao cobalto despertou a atenção e intensificou o desenvolvimento do LiNiO_2 como catodo para LIBs.⁵⁰

Apesar de sua promissora capacidade específica, a síntese do material LiNiO_2 enfrenta o desafio de atingir a proporção estequiométrica de Li:Ni (1:1). Materiais à base de Ni geralmente resultam em um composto $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ deficiente em lítio, uma vez que parte dos átomos Ni se apresentam em seu estado Ni^{2+} .⁵⁰⁻⁵² Como resultado, íons Ni^{2+} se deslocam para as camadas estruturais de Li, originando um material com cátions desordenados.⁵² A presença de Ni nas camadas de Li dificulta a difusão efetiva dos íons Li^+ durante os processos de intercalação, uma vez que, neste caso, parte dos sítios estruturais de Li estarão ocupados por Ni.⁵³

Adicionalmente, transições de fases estruturais são frequentemente observadas em catodos a base de Ni. Elas são responsáveis por mudanças bruscas de volume da célula unitária do material, gerando microfissuras nas partículas que são facilmente penetradas pelo eletrólito.⁵⁴ Como consequência, reações paralelas entre a superfície exposta do catodo e eletrólito levam a uma destruição da estrutura do material e a redução da vida útil da bateria.⁵⁵ Para demonstrar o efeito das transições de fases nos materiais ricos em níquel, Yoon et. al (2017) realizou experimentos de ciclagem em LIBs com catodo LiNiO_2 sob diferentes potenciais de carga.⁵⁶ Os resultados demonstraram que em potenciais de carga superiores a 4.1V, o material apresentou uma redução de 25% de sua capacidade inicial ao final de 100 ciclos de carga/descarga. Além disso, foi observado que transições de fases hexagonais ocorreram em potenciais acima de 4.1V e foram responsáveis tanto pela quebra de partículas como de extensos danos estruturais no material.

Diante dos problemas de desempenho eletroquímico apresentados pelo material LiNiO_2 , diversas abordagens de *design* vêm sendo exploradas.⁵⁷ Como resultado, a literatura apresenta uma série de materiais originados a partir da inserção de diferentes metais de transição à estrutura do material LiNiO_2 .

3.1. LiNiMO_2 : Sistemas com adição M = Metais de transição

A adição de novos elementos, tais como Mn, Cr, Fe, Co, Mo, Al, Ga, Nb, Zr, V, Ti, Sb e W busca a substituição de uma parcela de níquel na estrutura do catodo LiNiO_2 .⁵⁸⁻⁶⁰ Esta estratégia promove fortalecimento estrutural do catodo devido a uma maior energia de ligação entre o oxigênio e o metal inserido. Como resultado, há uma estabilização da valência química e supressão dos íons Ni^{2+} , principal responsável pelo desordenamento estrutural.⁶¹ Além disso, o maior raio iônico de alguns metais aumenta a distância entre as camadas de lítio, promovendo o transporte efetivo de Li^+ .^{59,60} A Tabela I-1 resume alguns exemplos de materiais em desenvolvimento, mostrando a diferença de desempenho em relação ao LiNiO_2 . Essas estratégias visam equilibrar a alta capacidade de carga/descarga com melhores comportamentos cíclicos.⁵⁸

De acordo com a Tabela I-1, os materiais ricos em níquel são os principais motivadores pelo desenvolvimento de baterias de alto desempenho da nova geração. Como pode ser observado, a presença de altos conteúdos de níquel eleva consideravelmente a capacidade de descarga dos materiais. A maioria dos materiais modificados atingiram uma porcentagem de

retenção energética superior a 85% após 50, 100 ou 200 ciclos de carga/descarga contra apenas 70% do material LiNiO_2 .

Tabela I-1. Desempenho eletroquímica de materiais a base de níquel modificados.

Elementos inseridos	Material	Capacidade específica (mAhg ⁻¹) ^b	Capacidade de retenção (%) ^c	Faixa de potencial (V)	Ref
-	LiNiO ₂	250	70**	2.7 – 4.3	62
Ga	LiNi _{0.92} Co _{0.045} Mn _{0.015} Ga _{0.02} O ₂	210	85**	2.7 – 4.3	63
Mn	LiNi _{0.9} Mn _{0.1} O ₂	212	86**	2.7 – 4.3	64
Zr	LiNi _{0.96} Zr _{0.04} O ₂	246	81**	2.7 – 4.3	65
Co	LiNi _{0.94} Co _{0.06} O ₂	235	60***	2.8 – 4.4	66
Co – Al	LiNi _{0.88} Co _{0.09} Al _{0.03} O ₂	210	87**	2.5 – 4.5	67
Co – Mn	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	203	70**	3.0 – 4.3	68
Co – Ta	LiNi _{0.90} Co _{0.09} Ta _{0.01} O ₂	229	94*	2.7 – 4.3	69
Co – Mn – W	Li[Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}] _{0.995} W _{0.005} O ₂	198	96**	3.0 – 4.5	70
Fe – Al	LiNi _{0.85} Fe _{0.052} Al _{0.091} O ₂	190	88*	3.0 – 4.3	71
Fe – Al	LiNi _{0.85} Fe _{0.05} Al _{0.15} O ₂	184	80*	3.0 – 4.3	72
Mg – Ti	LiNi _{0.96} Mg _{0.02} Ti _{0.02} O ₂	208	90*	2.5 – 4.4	73
Mg – Mn	LiNi _{0.96} Mg _{0.02} Mn _{0.02} O ₂	220	80*	2.5 – 4.4	74
Mg – Cu	LiNi _{0.992} Mg _{0.005} Cu _{0.003} O ₂	213	81***	2.5 – 4.3	75
Mn – Al	LiNi _{0.883} Mn _{0.056} Al _{0.061} O ₂	216	90*	2.8 – 4.4	76
Zr – Mn	LiNi _{0.8} Zr _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	180	90*	2.7 – 4.3	77

Co – Al – Nb	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.015}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_2$	221	96**	2.7 – 4.3	78
Co – Al – Ti	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	203	90***	3.0 – 4.4	79
Co – Mn – V	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}]_{0.985}\text{V}_{0.015}\text{O}_2$	204	85***	2.8 – 4.3	80
Mn – Al – Zr	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.96}\text{Mn}_{0.4}]_{0.979}\text{Zr}_{0.003}\text{Al}_{0.018}\text{O}_2$	219	92**	3.0 – 4.3	81

^aOs experimentos de ciclagem foram executados com lítio metálico como anodo.

^bCapacidade de descarga do primeiro ciclo com taxa de 0,1C.

^cA porcentagem de retenção foi calculada após *50, **100 ou ***200 ciclos de carga e descarga. As taxas de carga/descarga empregadas nos experimentos de ciclagem podem variar entre os materiais apresentados. Verificar suas respectivas referências para mais detalhes.

Embora grande parte dos materiais descritos na Tabela 1 ainda estão a nível de pesquisa e desenvolvimento (P&D), duas classes de materiais catódicos atingiram o nível comercial com sucesso, i.e., $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (NMC) e $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA).⁸² Em comparação com os materiais de estrutura em camadas, a família NMC e NCA apresentam excelente equilíbrio entre densidade de energia, potencial de trabalho e estabilidade.^{83,84} Assim, foram capazes de entrar no mercado dos transportes elétricos. Especificamente, os principais catodos utilizados comercialmente e aplicados na eletrificação veicular são: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC523), $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) e $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA80).⁸⁵ Além das propriedades eletroquímicas apresentadas por estes catodos, o menor custo do níquel (\$26,89/kg),⁸⁶ manganês (\$7,95/kg)⁸⁶ e alumínio (\$2,49/kg)⁸⁶ em comparação ao cobalto (\$51,64/kg)⁸⁶ foi um fator determinante, do ponto de vista econômico, para fomentar o mercado da mobilidade elétrica.⁸⁴

Como pode ser observado pela Tabela I-2, os materiais da família NCA e NMC são unanimidade na aplicação de LIBs na eletrificação veicular. Como resultado dos expressivos investimentos de grandes empresas do setor automobilístico, tais como Audi, Mercedes, BMW, Volkswagen, Chevrolet, Hyundai e Tesla, uma melhora significativa na autonomia das atuais frotas de carros elétricos disponíveis no mercado conseguiu ser alcançada.⁸⁵

Tabela I-2. Principais carros totalmente elétricos disponíveis no mercado com suas respectivas tecnologias catódicas. Adaptado de Li et.al (2020).⁸⁵

Preço estimado (US\$) ^a	Modelo	Material catódico	Autonomia* (km/carga)
< 20000	JMC E200L	NMC	252 ^c
	Roewe Ei5	NMC	420 ^c
20000 – 30000	BYD Yuan EV535	NMC	410 ^c
	BAIC EU5 R550	NMC	460 ^c
	Renault Zoe 50	NMC	390 ^d
	VW e-Golf SEL	NMC	201 ^b
30000 – 40000	Nissan Leaf S Plus	NMC	364 ^b
	Chevrolet Bolt LT	NMC	383 ^b
	Hyundai Kona Electric SEL	NMC	415 ^b
	VW ID.3 Pro S (2020)	NMC	550 ^d
40000 – 60000	BMW i3 Basic	NMC	246 ^b
	Tesla 3 Long Range	NCA	490 ^b

60000 – 100000	Jaguar I-Pace SE	NMC	377 ^b
	Audi e-tron Prestig	NMC	328 ^b
	Tesla S Long Range	NCA	595 ^b
	Tesla X Long Range	NCA	525 ^b

^aSem taxas ou subsídios.

*Autonomia classificada de acordo com U.S. Environmental Protection Agency (US EPA)^b, New European Driving Cycle (NEDC)^c ou Worldwide Harmonized Light Vehicle Test Procedure (WLTP)^d.

De acordo com a Tabela I-2, é quase unânime a preferência de se utilizar materiais NMC na composição das baterias na eletrificação veicular, embora ambas as famílias NCA e NMC sejam energeticamente promissoras. Tal preferência se justifica pelo fato de que os materiais NMC apresentam uma melhor estabilidade térmica durante a operação do dispositivo elétrico.⁸⁴

3.2. Catodo ternário $\text{LiNi}_{x-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)

A busca por materiais de baixo custo e alta capacidade intensificou o desenvolvimento de cátodos ternários de níquel. O NMC é considerado uma das principais alternativas de materiais armazenadores de energia do sistema LIBs em curto e médio prazo.²³ A principal ideia de design dos catodos NMC é desenvolver um material estável e seguro, mantendo uma alta densidade de energia.

Considerando as desvantagens apresentadas pelo LiNiO_2 , a inclusão de cobalto tem a função de promover o ordenamento estrutural entre as camadas de metais de transição e íons Li^+ .⁶⁰ Saadoun e Delmas⁸⁷ e Zhecheva e Stoyanova⁸⁸ reportaram que a adição parcial de átomos de Co a materiais à base de Ni foi altamente eficaz na mitigação da mistura de cátions $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$. Adicionalmente, a presença de Co^{3+} também contribuiu para redução da transformação de fase constantemente presente nessa classe de materiais.

Embora tenha benefícios estruturais, aumentar o teor de cobalto em cátodos de níquel não é uma opção atraente do ponto de vista de econômico.⁸⁴ Consequentemente, o manganês (Mn) emergiu como alternativa de um elemento modificador.⁵⁸ Com o objetivo principal de reduzir custos na fabricação de catodos, sua incorporação estrutural se tornou objeto de estudo desde 1990.⁵⁸ No entanto, apenas a inserção de Mn no material LiNiO_2 não foi capaz melhorar significativamente o desempenho eletroquímico do catodo.^{89,90} Assim, pesquisadores intensificaram seus trabalhos no desenvolvimento de catodos que combinassem os elementos Co, Ni e Mn, gerando materiais de alta capacidade específica com estabilidade melhorada.⁹¹

Zheng et al. demonstraram que o aumento do teor de Mn no cátodo $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1+x}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ melhorou a capacidade de retenção do catodo, embora sua capacidade específica tenha sido significativamente reduzida em função do aumento dos teores de Mn. Dessa maneira, a substituição parcial de Ni por Mn apresenta um papel fundamental na estabilidade cíclica do material, embora sua capacidade seja sacrificada.⁹²

Os materiais NMC oferecem uma abrangente possibilidade de *design*, mas suas composições influenciam fortemente na estabilidade estrutural, estabilidade química e capacidade específica do catodo.⁹³ Reconhecendo essas características, Noh et al. conduziram um estudo para avaliar os efeitos sinérgicos de níquel, manganês e cobalto em diferentes composições desses elementos no sistema NMC.⁶⁸ Os principais resultados desse estudo encontram-se representado pela Figura I-7.

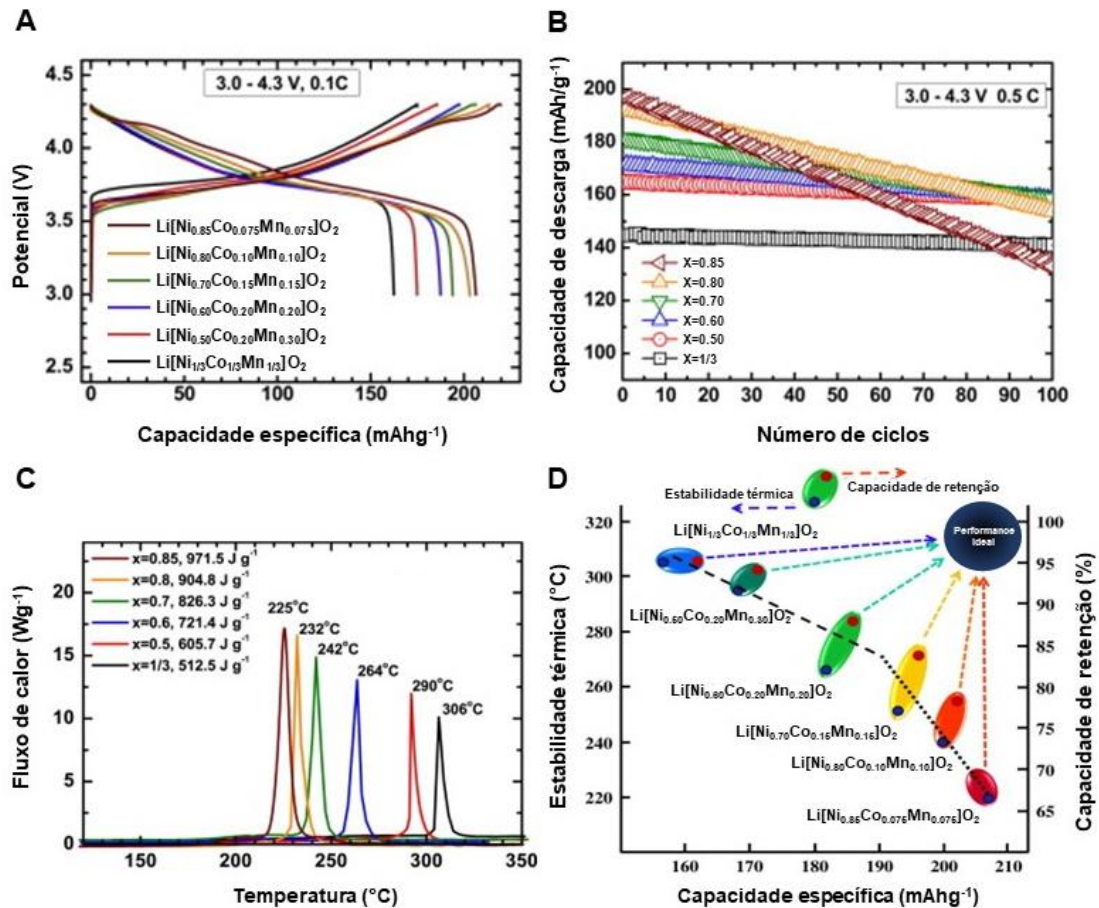


Figura I-7. Experimentos de performance dos materiais $\text{LiNi}_x\text{CoMnO}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ e 0.85) em termos de: (A) curvas iniciais de carga/descarga na faixa de potencial de 3,0 – 4,2V sob 0,1C; (B) capacidade de descarga vs. número do ciclo; (C) resultados das curvas de calorimetria exploratória diferencial e (D) relação entre capacidade de descarga, estabilidade térmica e capacidade de retenção. Adaptado de Noh et.al (2013).⁶⁸

A Figura I-7A apresenta as curvas iniciais de carga/descarga da classe $\text{LiNi}_x\text{MnCoO}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ e 0.85) dentro de uma faixa de potencial de 3 – 4,3V. A capacidade de descarga dos materiais NMC aumentou significativamente em função do teor de níquel. Por outro lado, o comportamento inverso ocorreu quando se aumentou o conteúdo de manganês. No entanto, a Figura I-7B mostra que a presença de manganês e cobalto possui um efeito de estabilização de estrutura. Como resultado, catodos com maiores teores de Co e Mn forneceram maior estabilidade cíclica ao sistema. Esta afirmação é reforçada quando se observa que o catodo N_xMC ($x = 1/3$) forneceu, no centésimo ciclo, 93% da capacidade energética inicial contra apenas 55% do catodo N_xMC ($x = 0.85$). Adicionalmente, a partir da Figura I-7C, é possível observar que os materiais com maiores conteúdos de Mn foram responsáveis pelo aumento gradual da estabilidade térmica do eletrodo. Por fim, como sumarizado pela Figura I-7D, a otimização da composição dos catodos NMC é essencial para o desenvolvimento de um eletrodo ideal que apresente máxima capacidade específica aliada a uma garantida estabilidade cíclica e térmica.

Embora a introdução de Co e Mn tenha benefícios claros em termos de capacidade específica e estabilidade cíclica melhorada, o material ternário ainda sofre com decaimentos da capacidade à medida que os processos de carga/descarga acontecem.⁹⁴ Os mecanismos de falha do catodo NMC variam desde o aparecimento de microfissuras e transições de fases até a dissolução dos metais de transição no eletrólito e perda de lítio por reações irreversíveis. Estes mecanismos podem variar de acordo com teor de níquel no cátodo N_xCM (de $x = 0,33$ até $x = 0,9$), o que torna difícil generalizar as estratégias de mitigação.⁹⁵ Portanto, apesar do progresso significativo do desempenho das LIBs que utilizam o catodo NMC, ainda são necessárias melhorias adicionais na busca do catodo ideal.⁹⁶

3.2.1. Mecanismos de degradação nos catodos NMC

O componente catódico é considerado o principal gargalo em termos de performance eletroquímica do sistema LIBs.⁹⁴ Apesar do impressionante progresso no desenvolvimento dos materiais NMC, alguns mecanismos de degradação ainda permanecem desafiadores, conforme ilustrado na Figura I-8.⁵⁵

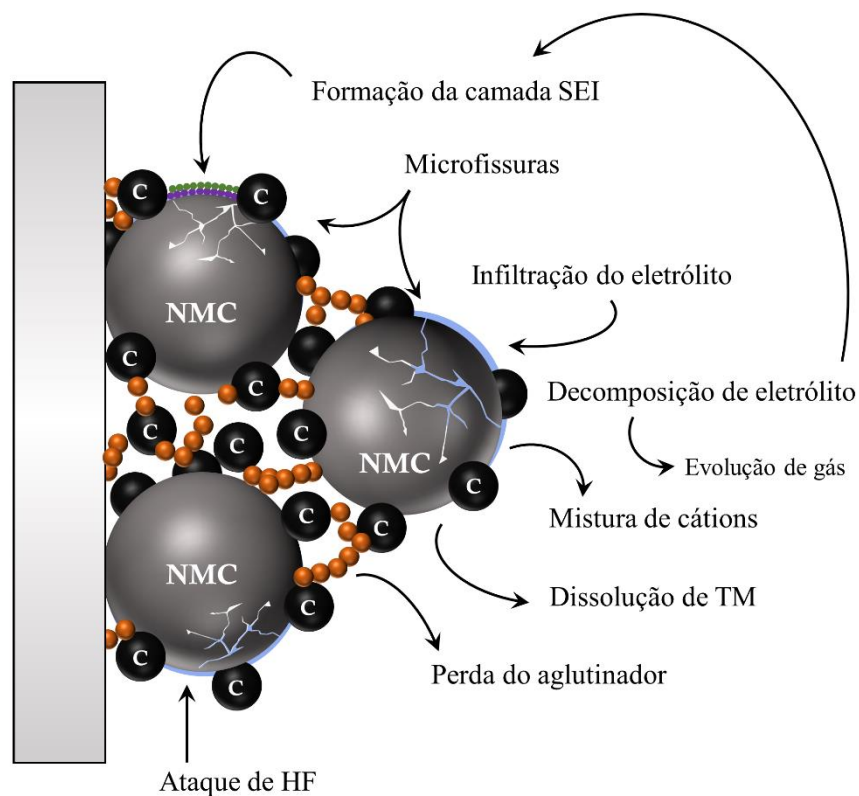


Figura I-8. Mecanismos de degradação dos catodos NMC. Adaptado de Britala et al. (2023).⁵⁵

Os principais mecanismos são a mistura de cátions, dissolução do metal de transição, decomposição de eletrólitos e microfissuras das partículas do material. Todos eles ocorrem durante o funcionamento da bateria e, na maioria das vezes, simultaneamente. Em outras palavras, eles estão profundamente interligados e podem desencadear um ao outro.⁹⁷ O tipo de degradação que ocorre no material depende de muitos parâmetros, como faixa do potencial de operação da bateria, temperatura e quantidade de teor de níquel presente no catodo.⁹⁵ No entanto, apesar dos materiais de alto níquel N_xMC ($x \geq 0,8$) serem mais sensíveis a essas degradações, algumas delas também persistem nos materiais de médio níquel N_xMC ($0,5 < x < 0,8$).⁹⁴ Portanto, a abundância de várias composições de NMC associadas a diferentes comportamentos de degradação é a principal razão pela qual é difícil generalizar estratégias para mitigar esses inconvenientes tecnológicos.

3.2.2. Mistura de cátions

A estabilidade estrutural de materiais à base de Ni está intimamente relacionada à mistura de cátions, definida como desordem de cátions entre os sítios estruturais de metais de transição (TM) e lítio.⁹⁵ Como mencionado, os materiais de óxido em camadas têm uma estrutura

indexada ao grupo cristalográfico $R\bar{3}m$ com sítios de TM e lítio claramente separados, respectivamente, em posições estruturais 3b e 3a. No entanto, nos cátodos NMC, os íons Ni podem ser reduzidos de seu estado Ni^{3+} para Ni^{2+} devido instabilidade do elétron desemparelhado dos orbitais e_g .⁹⁸ Neste contexto, a semelhança do raio iônico entre Ni^{2+} (0,69 Å) e Li^+ (0,76 Å) facilita para os íons Ni^{2+} ocuparem posições de sítios de lítio.⁹⁸ Este fenômeno dá origem à mistura de cátions ou desordem de cátions, conforme ilustrado na Figura I-9.

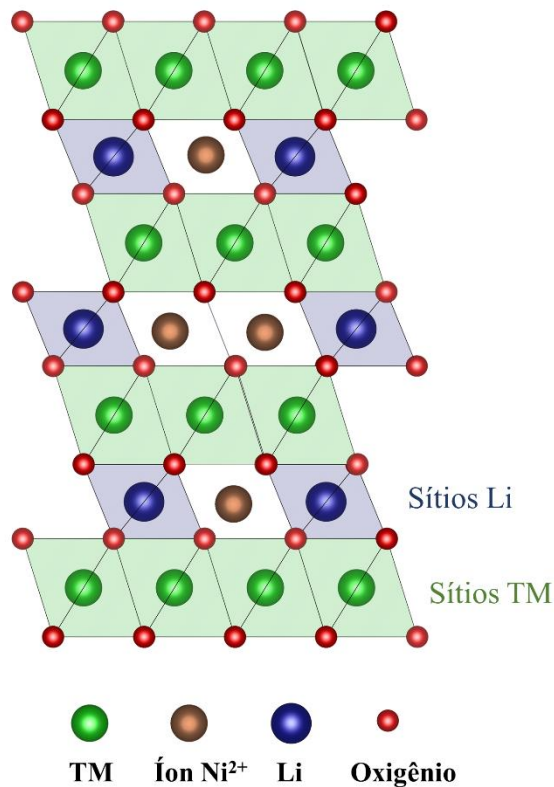


Figura I-9. Ilustração da desordem catiônica dos íons Ni^{2+} em sítios estruturais de Li.

A mistura de cátions se inicia durante o processo de síntese dos materiais e pode evoluir durante cada ciclo de carga e descarga, impactando negativamente na estabilidade estrutural e capacidade específica. Embora vários métodos tenham sido desenvolvidos para a síntese de NMC, a maioria deles possui um estágio onde um precursor de TM é misturado com uma fonte de lítio e em seguida é calcinado a temperaturas elevadas (750 – 900°C). No entanto, em altas temperaturas ocorre a sublimação do lítio devido sua alta pressão de vapor, permitindo que os íons de níquel se movam para os sítios de lítio vazios. Para contrabalançar este efeito negativo e alcançar a estrutura desejada, geralmente é adicionado um excesso de lítio à síntese do NMC.

No processo de ciclagem do NMC, especificamente na fase de carregamento, os íons Ni são oxidados em Ni^{3+} e Ni^{4+} . No entanto, parte dos íons Ni^{3+} é reduzida a Ni^{2+} devido

instabilidade de elétrons desemparelhados. Consequentemente, o Ni^{2+} pode migrar da camada de metal de transição para os sítios estruturais de Li quando os íons Li^+ são removidos de sua camada durante o carregamento.⁹⁹ Assim, na reação reversa (descarga), os íons Li^+ não podem ser inseridos em seus respectivos sítios e se movem para os sítios de metais de transição disponíveis.¹⁰⁰ No próximo ciclo de carga, os íons Li^+ que estão localizados nas camadas de metal de transição não conseguem ser extraídos da estrutura do catodo. Em outras palavras, a mistura de cátions reduz o número de íons lítio que participam das reações de carga/descarga. Além disso, o Ni^{2+} nas camadas de Li bloqueia a difusão dos íons Li^+ , resultando tanto na perda de capacidade específica quanto em desempenho cíclico.^{99,101} Adicionalmente, a mistura de cátions pode induzir a coexistência de diferentes fases estruturais em materiais ricos em Ni.

Li et al. investigou a evolução da fase estrutural de um cátodo em camadas rico em Ni após o processo de extração de íons Li^+ (carga) usando microscopia eletrônica de transmissão (TEM) *in situ*.¹⁰²

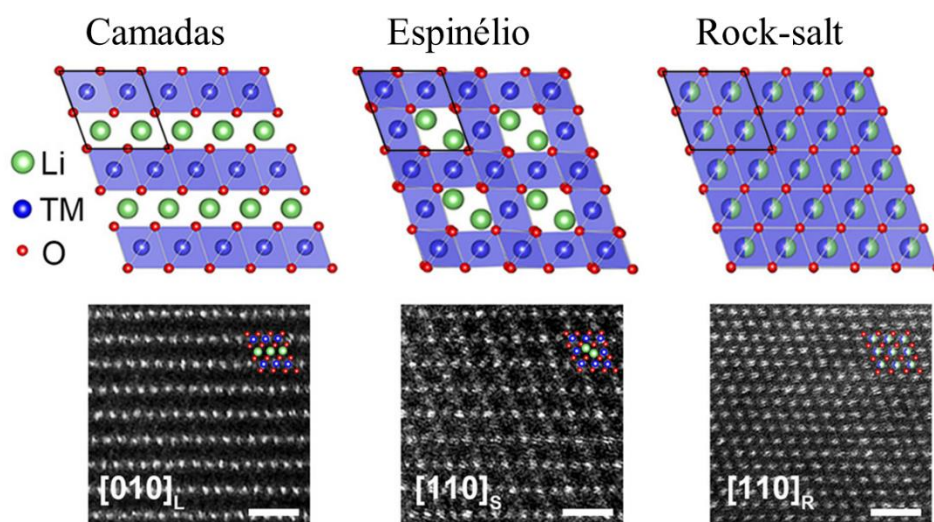


Figura I-10. Modelos estruturais atômicos e imagens HAADF-STEM de alta resolução correspondentes das fases em camadas, espinélio e rock-salt, respectivamente. Os subscritos L, S e R se originam das respectivas palavras: Layered = camadas, Spinel = espinélio e Rock-salt. Adaptado de Li et al. (2020).¹⁰²

Conforme demonstrado pela Figura I-10, os autores identificaram a coexistência de três fases diferentes no material catódico devido à composição química não homogênea e à mistura de cátions $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$. As três fases foram identificadas como em camadas, espinélio e *rock-salt*. Múltiplas fases podem reduzir a difusividade do lítio devido às alterações bruscas dos parâmetros estruturais do material. Especialmente em uma estrutura *rock-salt*, a barreira de

energia de ativação para a difusão do lítio é maior devido à menor distância entre as subcamadas de Li. Portanto, a elevada mistura de cátions pode aumentar a resistência ao processo de intercalação, agravando o desempenho eletroquímico do eletrodo durante o ciclo da bateria.

Neste contexto, é essencial medir o grau da mistura de cátions na estrutura dessa classe de materiais. O método mais popular é a análise dos picos de difração de raios X do material.¹⁰³ Quando os íons de metais de transição ocupam os sítios de lítio, a intensidade do pico (003) gerado a partir de interferência construtiva em um ângulo de Bragg de $\theta_{(003)}$ diminui. Em contraste, a presença de íons metálicos de transição em sítios de lítio leva a um aumento da interferência construtiva do pico (104) em um ângulo de Bragg de $\theta_{(104)}$. Como resultado, a razão de intensidade dos picos (003)/(104) é amplamente utilizada como um parâmetro do grau de mistura de cátions que material apresenta.⁴⁴

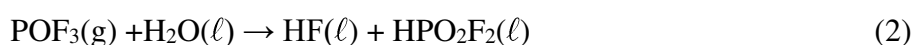
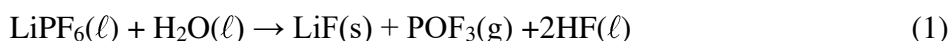
De acordo com a literatura científica, o material apresenta um alto grau de mistura de cátions quando a relação $I(003)/I(004)$ é inferior a 1,2.^{104,105} No entanto, quantificar com exatidão o grau de mistura de cátions requer a aplicação do processo de refinamento Rietveld aos dados de raios-X.^{99,106} Um material desordenado à base de Ni afeta significativamente o desempenho eletroquímico da bateria. Portanto, a otimização das condições de síntese e modificações estruturais são as principais abordagens utilizadas pelos pesquisadores para obter um cátodo bem ordenado e reduzir a degradação do NMC por mistura de cátions.¹⁰⁶

3.2.3. Degradação por reações paralelas entre cátodo e eletrólito

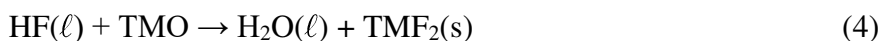
Reações paralelas espontâneas também ocorrem na superfície dos materiais catódicos através do contato com eletrólitos. O dano superficial causado pelas reações parasitas é uma questão importante nos cátodos NMC.⁹⁵ Nestes materiais, grandes quantidades de Ni⁴⁺ são geradas durante os estados altamente delitiados (processo de carregamento) tendem a reagir com o eletrólito e com os íons Li⁺ disponíveis.⁹⁵ O contato entre a superfície do eletrodo e o eletrólito gera uma interface chamada de eletrólito sólido ou camada SEI. A presença dessa camada é benéfica para o sistema eletroquímico, uma vez que estabiliza processos reacionais que estão acontecendo a todo momento.⁴⁴ Porém o excesso de reações paralelas originadas da decomposição do eletrólito produz vários compostos isolantes que vão se aderindo à superfície do eletrodo, conforme ilustrado pela Figura I-11. Como resultado, há um aumento da espessura da camada SEI que dificulta o processo de intercalação de lítio. Conseqüentemente, o número de Li⁺ disponível no processo de carga/descarga é reduzido e a impedância da célula eletroquímica é aumentada. Assim, a capacidade da bateria diminuirá gradualmente e a

estrutura do material mudará à medida que as reações paralelas ocorrem, especialmente em alta tensão operacional ($> 4,5V$).¹⁰⁷

Uma das reações parasitárias mais graves está associada à decomposição do eletrólito.¹⁰⁸ Vestígios de água podem vir do processo de fabricação do eletrodo ou através de um eletrólito contaminado devido ao seu armazenamento inadequado.¹⁰⁹ A reação entre a água e o $LiPF_6$ aumenta a acidez do meio devido a produção de ácido HF, conforme demonstrado pelas reações químicas (1), (2) e (3).⁵⁵



O HF produzido a partir da decomposição do eletrólito atacará a superfície do cátodo e o óxido de metais de transição (TMO)¹¹⁰. Conforme exibido na equação (4), o HF formado reage com o material óxido, resultando no colapso da estrutura da superfície e na rápida deterioração da capacidade de acomodar lítio.¹¹¹



Em outras palavras, as espécies ácidas reagem com o cátodo NMC, resultando em sais de TMF_2 que podem se dissolver na solução eletrolítica, deteriorando a estrutura do cátodo e permanecendo na camada SEI, tal como é ilustrado na Figura I-11.¹⁰⁸

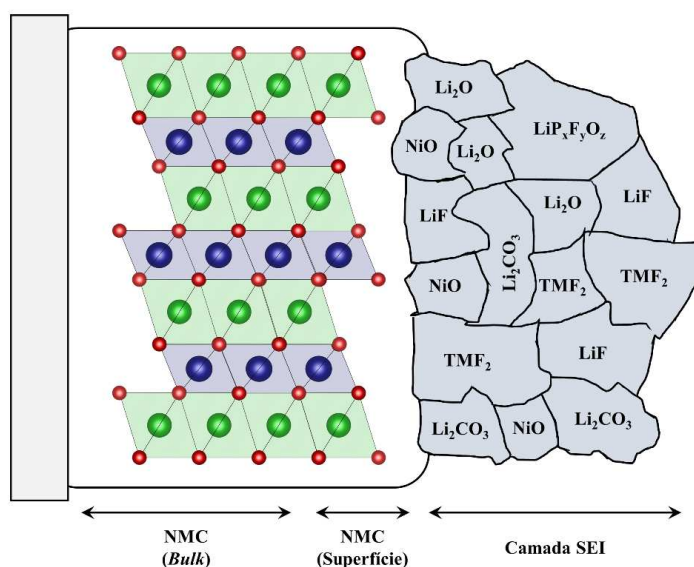


Figura I-11. Composição da interface catodo-eletrólito (camada SEI) na superfície de materiais NMC.

3.2.4. Formação de microfissuras

A origem de microfissuras é decorrente da degradação estrutural das partículas do material que compõem o catodo devido a alterações volumétricas de seus cristalitos.^{55,112} Os catodos NMC geralmente consistem de partículas secundárias compostas por grãos primários aglomerados e orientados aleatoriamente.¹¹² Este fenômeno ocorre graças a um aumento de tensão local ocasionada pela contração e expansão anisotrópica da rede cristalina do material durante a intercalação/desintercalação de íons Li^+ . Como resultado, o volume da partícula pode ser significativamente modificado durante o processo de carga e descarga.¹¹³

As microfissuras podem ser classificadas em intragranulares ou intergranulares. O fenômeno intragranular ocorre quando as trincas surgem nos grãos primários. Por outro lado, as fissuras intergranulares aparecem entre grãos e são consideradas mais degradantes para o desempenho da bateria, pois desencadeiam o colapso das partículas secundárias.¹¹²

A magnitude das microfissuras está correlacionada com o teor de Ni e a tensão operacional da bateria. Por exemplo, Kondrakov et al. revelaram que as células unitárias dos materiais NMC 811 (80% Ni) e NMC 111 (10% Ni) sofreram alterações volumétricas de cerca de 5,1 e 1,2%, respectivamente, quando foram submetidos a processos de ciclagem entre 3,0 e 4,3 V. Consequentemente, o material NMC 881 teve uma desintegração mais acelerada das partículas secundárias ocasionada por fissuras intergranulares severas.¹¹³

A superfície interna que é exposta pelas microfissuras atua como um canal através do qual o eletrólito pode penetrar no interior da partícula do material.⁹⁵ Assim, a subsequente degradação das superfícies internas por meio de reações parasitas com o eletrólito acelera o acúmulo de camadas isolantes de NiO que inibem a difusão do lítio, conforme mostrado na Figura I-12.¹¹⁴ Os compostos de NiO podem se acumular na interface catodo/eletrólito, contribuindo também para o aumento da espessura da SEI.

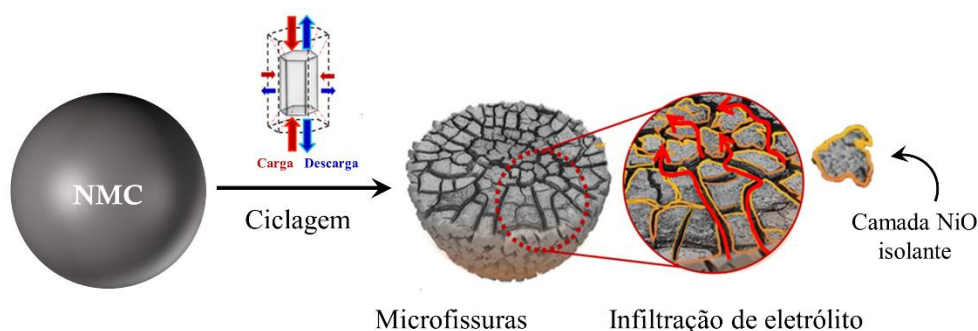


Figura I-12. Formação de microfissuras na partícula do catodo NMC a partir da mudança anisotrópica de volume durante o processo de ciclagem. Adaptado de Ryu et al. (2018).¹¹⁴

Outras consequências gerais do craqueamento de partículas incluem a perda de contato físico entre as partículas ativas do NMC, aditivos condutores e coletores de corrente, resultando na pulverização do eletrodo.¹¹⁵ Todos os fenômenos acima diminuem o desempenho eletroquímico do NMC, e grandes esforços têm sido feitos para encontrar estratégias para mitigar alguns desses problemas.¹¹⁶

3.2.5. Estratégia de dopagem para redução dos mecanismos de degradação do catodo NMC

Várias estratégias de mitigação foram propostas para combater os diferentes mecanismos de degradação que ocorrem nos materiais NMC.¹¹⁷ O revestimento da superfície do catodo, a dopagem e o controle da microestrutura das partículas durante a síntese são as principais abordagens estudadas.¹¹⁸ Entre essas alternativas, a dopagem é o método mais empregado devido à sua simplicidade e custo-benefício. O processo de dopagem baseia-se na introdução de pequenas quantidades de metais com diferentes características na estrutura hospedeira do NMC.¹¹⁹

Embora os benefícios químicos e estruturais observados pela dopagem sejam dependentes de cada elemento inserido, o objetivo do método consiste em: (1) diminuir o número de espécies instáveis, substituindo-as por elementos eletroquimicamente e estruturalmente estáveis; (2) prevenir a migração de íons Ni^{2+} para as camadas de Li durante os ciclos eletroquímicos, estabilizando a valência do níquel e (3) aumentar a força de ligação entre oxigênio e íons metálicos, resultando em uma melhora na estabilidade estrutural.^{118,119}

Nos catodos NMC, todos os três sítios estruturais, lítio (3a), oxigênio (6c) ou TM (3b), podem ser substituídos por um elemento dopante. No entanto, a valência, o tamanho do raio iônico do dopante e o método de preparação determinam qual sítio estrutural o elemento inserido irá ocupar.⁵⁵ Geralmente, a dopagem nos sítios de TM é preferencialmente escolhida como estratégia de melhora do desempenho dos catodos NMC. Com base no número de artigos científicos publicados, a Figura I-13 exhibe quais são os principais elementos dopantes utilizados no sistema NMC. Notavelmente, muitos candidatos foram estudados nos últimos anos.¹¹⁹ Este comportamento crescente na atividade de pesquisa está diretamente relacionado com a demanda global por veículos elétricos, onde os materiais catódicos NMC são frequentemente adotados por sua alta capacidade de energia.¹²⁰ Consequentemente, melhorar o desempenho de promissores catodos e solucionar seus principais problemas de operação tornou-se o foco principal da área de pesquisa e desenvolvimento (P&D) em baterias.

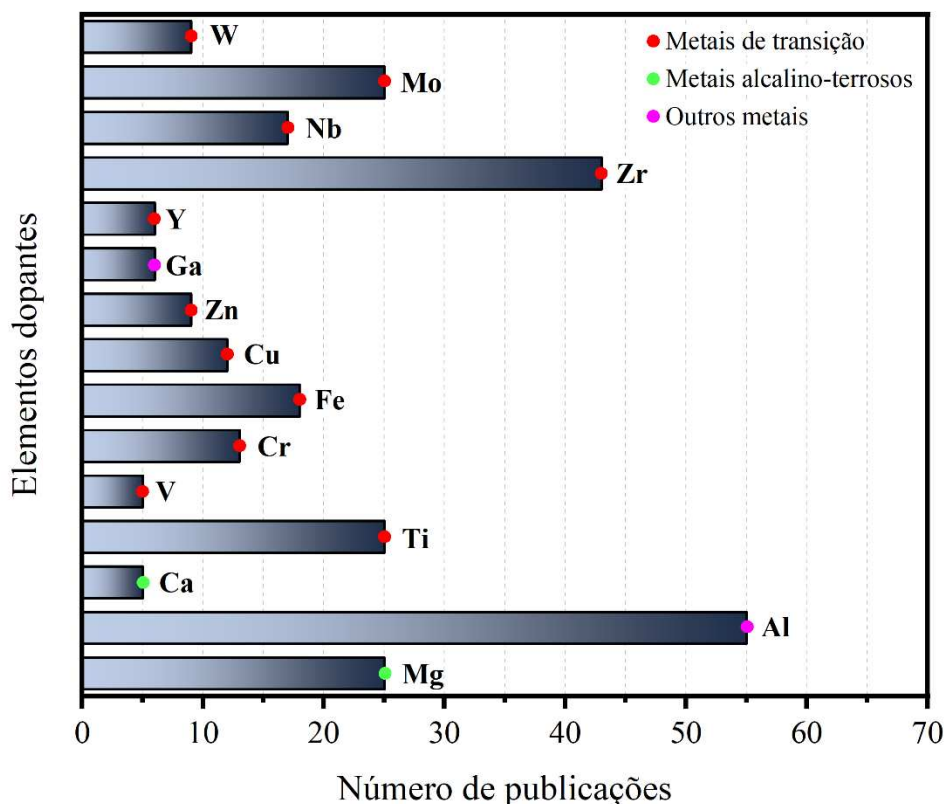


Figura I-13. Número de publicações científicas em termos de elementos dopantes do sistema NMC. Gráfico gerado com base nos dados de Ko et al. (2023).¹¹⁹

Átomos que possuem alta energia de dissociação de ligação com oxigênio são escolhidos para aumentar a rigidez estrutural do material, melhorando sua estabilidade durante a operação da bateria.¹²¹ Neste contexto, os metais de transição são preferidos para atingir este propósito. No entanto, alguns metais da família dos alcalino-terrosos e família de outros metais são frequentemente utilizados nos estudos de dopagem.^{119,122}

Entre os metais dopantes, alumínio (Al), zircônio (Zr) e magnésio (Mg) são os principais candidatos usados em cátodos NMC de acordo com suas respectivas famílias de metais.¹¹⁹ Al tem sido um dopante popular para várias composições NMC, seja de baixo ou alto teor de níquel. Vários estudos investigaram o efeito da dopagem com Al no NMC devido ao seu efeito positivo na estabilidade estrutural e térmica.^{123–127} Os átomos de Al são capazes de estabilizar a estrutura do NMC, pois a energia de dissociação da ligação Al–O (512 kJmol⁻¹) é mais forte do que as ligações de Ni–O (366 kJmol⁻¹) e Co–O (397 kJmol⁻¹).¹²⁵

Eilers-Rethwisch et al. demonstraram que a dopagem do catodo NMC 622 por Al suprimiu efetivamente a mudança de volume estrutural entre os estados litiado e delitiado do material quando comparado com o catodo NMC622 não modificado.¹²⁸ Outro estudo conduzido por Li et al. investigaram o efeito da dopagem com Al no comportamento eletroquímico do

NMC532.¹²⁹ Suas descobertas indicaram que houve uma redução de compostos isolantes, tais como NiO, na superfície do cátodo Al-NMC532 após os experimentos de carga/descarga. Assim, foi confirmado que a dopagem com Al também pode mitigar determinadas reações colaterais na interface eletrólito-catodo.

Assim como o Al, o Zr tem sido selecionado frequentemente como dopante devido ao seu maior raio iônico e a forte energia de dissociação da ligação Zr-O.¹³⁰⁻¹³² A introdução de Zr na estrutura NMC é capaz de expandir os parâmetros de rede do material, facilitando a intercalação dos íons Li⁺ durante a ciclagem.¹³¹ Além disso, por ser eletroquimicamente inativo, os íons Zr⁴⁺ atuam como um pilar estrutural durante os processos de carga/descarga. Consequentemente, isso leva a um aumento acentuado no desempenho eletroquímico do cátodo NMC.¹³³

O Zr é preferencialmente introduzido em materiais NMC ricos em Ni, apesar de ter um benefício significativo em cátodos de médio Ni. Wang et al. investigaram os efeitos do teor de Zr na estrutura e nas propriedades eletroquímicas do NMC 523.¹³⁴ As amostras dopadas forneceram capacidades iniciais mais baixas, porém a estabilidade do ciclo foi dramaticamente melhorada. O cátodo Zr(1%)-NMC532 exibiu uma retenção de capacidade de 83,78% a 1C e após ser ciclado 100 vezes até 4,6V, enquanto o material não modificado permaneceu com apenas 69,35%.

Embora os elementos mencionados anteriormente constituam uma parte significativa dos estudos de dopagem em catodos NMC, o nióbio (Nb) tem recebido considerável atenção em recentes estudos.¹³⁵⁻¹³⁷ Nb tem demonstrado ser um importante elemento modificador dentro do sistema LIBs, pois suas características permitem o desenvolvimento de materiais com capacidades de carregamento rápido, entrega de altas densidades de energia e maior segurança.¹³⁸ Comumente apresentado na forma de óxidos de nióbio, o Nb pode exibir múltiplos estados de valência em suas estruturas polimórficas, dando origem a propriedades eletrônicas únicas, que são ideais para aplicações no armazenamento de energia.¹³⁹ Nb é semelhante ao Zr, uma vez que exibe forte energia de dissociação da ligação Nb-O (727 kJmol⁻¹) e raio iônico Nb⁵⁺ (0,64 Å) superior aos íons Ni³⁺ (0,56 Å) e Co³⁺ (0,54 Å). Como resultado, o elemento vem sendo explorado como um candidato promissor para melhorar o desempenho dos cátodos NMC.¹⁴⁰

Li et al. reportaram o efeito da introdução de diferentes teores de Nb no desempenho eletroquímico do material NMC 811.¹³⁵ Os materiais dopados com Nb exibiram uma menor mistura de cátions e um melhor comportamento cíclico quando comparados ao material não modificado. Os autores atribuíram que o melhor desempenho eletroquímico apresentado pelo

Nb-NCM811 se deu a partir da forte energia de dissociação da ligação Nb-O. As ligações mais fortes resultaram em uma acentuada estabilidade estrutural durante o estado altamente delitiado e reduzindo o escape de metais de transição por reações entre o eletrólito e o catodo. Outro estudo reportado Lv et al. utilizou Nb como dopante no cátodo NMC 111.¹⁴¹ Uma quantidade otimizada de Nb aumentou a capacidade de descarga inicial do NMC de 150 mAhg⁻¹ para 200 mAhg⁻¹. Foi assumido que a presença de Nb em seu estado Nb⁵⁺ foi capaz de forçar uma redução dos íons Mn⁴⁺ para Mn³⁺. Como resultado, os íons Mn³⁺ participaram das reações redox durante os ciclos de carga/descarga e contribuíram com uma capacidade extra ao material modificado.

Além dos benefícios eletroquímicos oferecidos pelo Nb, um fator estratégico o torna ainda mais atrativo para pesquisas realizadas no Brasil. De acordo com o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), o Brasil possui aproximadamente 98% das reservas ativas de nióbio do mundo, respondendo por cerca de 90% das vendas globais do elemento.¹⁴² Portanto, o país pode explorar o potencial do nióbio no desenvolvimento da nova geração de baterias. Com base em investimentos focados em P&D, o Brasil tem a oportunidade de estar ao lado de figuras proeminentes da indústria energética afim de acelerar o crescimento destas tecnologias inovadoras.

4. MÉTODOS DE SÍNTESE

Vários métodos de síntese são utilizados para preparar materiais catódicos para LIBs. Cada processo possui influências significativas nas propriedades microestruturais e eletroquímicas dos eletrodos de alta densidade energética.¹⁴³ Com o objetivo de atingir uma uniformidade em nível atômico, pesquisadores vem direcionando seus esforços no desenvolvimento de rotas sintéticas que possam atender com eficiência composições catódicas cada vez mais complexas.⁵⁴ Reação em estado sólido, coprecipitação, sol-gel, *spray drying*, reação hidrotermal/solvotermal são os principais métodos de síntese utilizados na área de pesquisa e desenvolvimento de materiais.^{31,143}

Tabela I-3. Comparação dos principais métodos de síntese de materiais catódicos para LIBs.

Métodos de síntese	Vantagens	Desvantagens
Reação de estado sólido	Fácil operação	Baixa uniformidade elementar
	Baixo custo	Reações secundárias que originam impurezas
	Industrialmente escalável	Sem controle morfológico e de tamanho de partícula
Coprecipitação	Alta homogeneidade elementar do precursor	Operação complexa
	Controle morfológico e de tamanho de partícula	Alto custo
	Industrialmente escalável	Elevada geração de resíduos
Sol-gel	Fácil operação	Alto consumo de energia
	Elevada uniformidade e pureza elementar	Baixa escalabilidade industrial
	Granulometria a nível de nanômetro	Reagente precursores limitados
Spray drying	Fácil operação	Requer equipamento complexo
	Granulometria a nível nanômetro	Baixa escalabilidade industrial
hidrotermal/solvotermal	Alta pureza e cristalinidade dos materiais sinterizados	Requer equipamento específico
	Baixa temperatura de operação	Razoável escalabilidade industrial
	Homogeneidade morfológica	Razoável consumo de energia

A Tabela I-3 reúne algumas vantagens e desvantagens que fizeram com que os métodos de síntese citados se tornassem frequentemente empregados. Por muitos anos, a reação em estado sólido foi o principal método utilizado na síntese de óxidos lamelares, como o LiCoO_2 .³¹ Apesar de ser um processo de simples operação, há uma grande dificuldade em atingir a estequiometria desejada em materiais com multi elementos de transição, como o NMC e NCA.¹⁴³ Sendo assim, novos métodos combinados com a reação de estado sólido foram selecionados para preparar os precursores da nova geração. Além disso, estas alternativas sintéticas foram essenciais para uma significativa melhora de desempenho dos materiais.¹⁴⁴

Alguns desse métodos, como coprecipitação e *spray drying*, são industrialmente utilizados nos atuais processos de fabricação de catodos.^{144,145} Já os métodos sol-gel e hidrotermal/solvotermal ainda estão a nível de desenvolvimento e requerem estudos detalhados, embora já apresentem excelentes resultados em experimentos eletroquímicos.¹⁴⁵ A Figura I-14 ilustra um esquema das etapas dos principais processos de sínteses utilizados na produção de catodos. Os tópicos seguintes fornecem uma discussão detalhada das etapas utilizadas em cada método e destaca os parâmetros chave que podem afetar as propriedades catódicas de acordo com o processo de síntese utilizado.

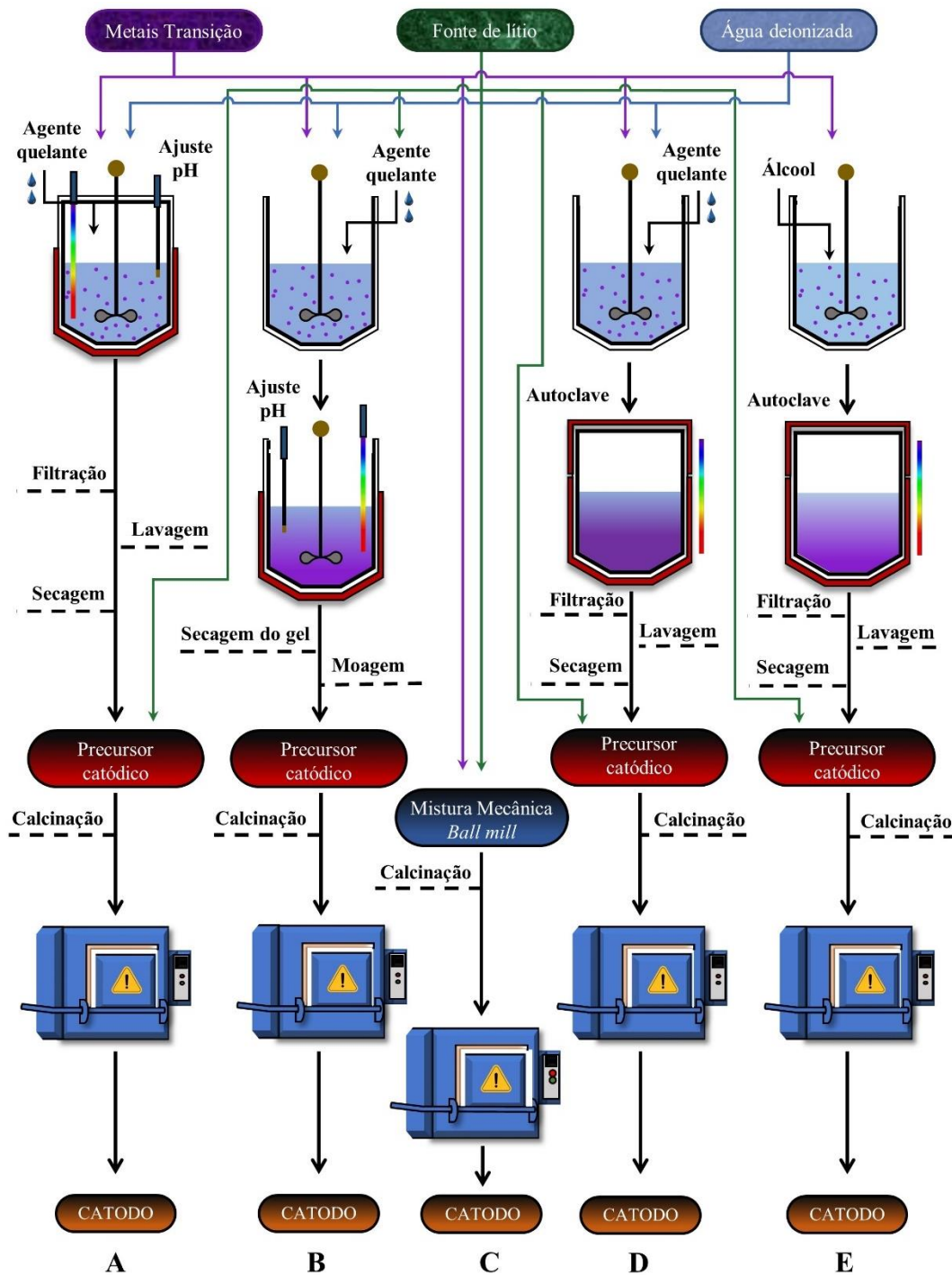


Figura I-14. Ilustração esquemática dos principais processos de síntese catódica utilizando os métodos de (A) coprecipitação, (B) sol-gel, (C) reação de estado sólido, (D) hidrotérmal e (E) solvotérmal.

4.1. Método de coprecipitação

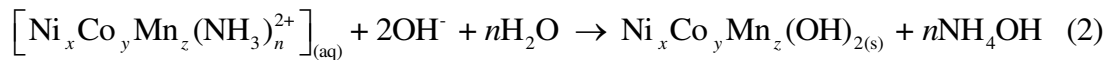
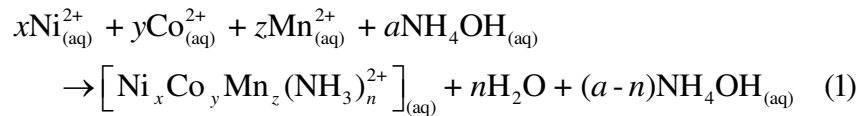
Apesar de recente, a utilização do método de coprecipitação é a principal rota sintética utilizada no desenvolvimento de catodos para LIBs.¹⁴³ Este método de síntese apresenta excelente controle morfológico de partícula, elevada homogeneidade de mistura em escala atômica e é facilmente escalável industrialmente.¹⁴⁶

Como ilustrado pela Figura I-14A, o processo de coprecipitação é dividido em duas etapas principais: (1) coprecipitação dos metais de transição e (2) sinterização. A primeira etapa envolve a mistura estequiométrica de metais de transição, normalmente na forma de nitratos ou sulfatos, gerando uma solução aquosa. Esta solução é então bombeada de maneira controlada para um reator de tanque com agitação contínua (CSTR). Simultaneamente, um agente precipitante é também adicionado ao CSTR sob um controle de fluxo. Parâmetros como pH, concentração das soluções, agitação, temperatura e tempo de reação são rigorosamente monitorados para que se possa obter partículas uniformes dos elementos coprecipitados. Adicionalmente, um agente quelante é inserido no meio reacional para que a taxa precipitação dos diferentes metais ocorra de maneira mais uniforme e simultânea. Em seguida, os precursores catódicos formados são filtrados e lavados com água deionizada para retirada de possíveis impurezas. Como etapa final, os coprecipitados são secados para remover porções de água residual e/ou qualquer solvente utilizado durante o processo de precipitação. Ao passar para fase de sinterização, os precursores são misturados com uma fonte de lítio, tais como hidróxido de lítio (LiOH) ou carbonato de lítio (Li₂CO₃). A mistura entre o precursor e a fonte de lítio é completamente homogeneizada e encaminhada para um processo de calcinação que é responsável por obter o material final com suas respectivas características estruturais e morfológicas.¹⁴⁷

A escolha do agente precipitante é uma etapa importante para o desenvolvimento de todo o processo. Baseado na literatura, a coprecipitação pode ser classificada em três tipos, de acordo com o respectivo agente precipitante: (1) hidróxido, (2) carbonato e (3) oxalato.⁹⁹ Aqui, será detalhado o método de coprecipitação por hidróxido de sódio (NaOH), por ser o mais antigo e mais utilizado para a síntese de catodos para LIBs.^{143,144,147}

4.1.1. Coprecipitação por hidróxido

Neste método uma solução de NaOH é usada como agente precipitante e como controle de pH. A precipitação dos metais é realizada em valores de pH entre 11 e 11,5.¹⁴⁸ Na coprecipitação por hidróxido, uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) é o agente quelante responsável por evitar a formação de fases indesejadas do material e possui um papel importante na formação de densas partículas esféricas.¹⁴⁴ Como cada metal possui sua respectiva taxa de precipitação, o NH₄OH é usado para igualar a velocidade de precipitação dos diferentes elementos presentes no meio reacional.¹⁴⁹ Para elucidar o entendimento do papel do agente quelante, as reações químicas (1) e (2) oferecem um exemplo da interação entre os metais de transição e NH₄OH durante a precipitação do precursor catódico do material NMC.



Na equação química (1), primeiramente há a formação de um complexo temporário entre os metais e a amônia. Logo em seguida, os íons metálicos são liberados simultaneamente para formar as partículas de hidróxidos de maneira controlada. Sendo assim, a escolha do agente quelante deve ser realizada cuidadosamente, pois o mesmo precisa ser capaz de se ligar equivalentemente com diferentes metais.¹⁴⁹ Além disso, a interação entre metal-ligante deve ser forte o suficiente para que o complexo possa existir, mas fraca o suficiente para que os íons metálicos possam ser liberados na presença de hidróxidos.¹⁵⁰

Embora apresente grandes vantagens, a coprecipitação por hidróxido é um processo complexo que necessita da otimização de diversos parâmetros de síntese, tais como tempo de reação, agitação, concentração do agente quelante e pH.¹⁵¹ Adicionalmente, este método requer um maior cuidado quando utilizado em materiais com alto conteúdos de manganês devido a formação de impurezas, tais como MnOOH, MnO₂ e Mn₃O₄, que podem coexistir com o precursor alvo [(Mn(OH)₂].¹⁵²

4.2. Método sol-gel

Este método se tornou uma das principais rotas de fabricação aplicadas no desenvolvimento de eletrodos para LIBs, principalmente em centros de pesquisa.¹⁵³ Como ilustrado pela Figura I-14B, o preparo do material catódico se inicia na mistura estequiométrica dos metais de transição em sua forma de nitrato ou acetato dissolvidos em água deionizada

(Solução A). Em seguida o nitrato de lítio ou acetato de lítio é previamente solubilizado em uma solução de ácido cítrico que irá atuar como agente quelante e fonte de íons lítio para o material (Solução B). A solução B é lentamente gotejada na solução A sob agitação constante. A solução resultante é ajustada em pH ~ 8 utilizando normalmente NH_4OH para formar uma suspensão coloidal (“sol”). O meio “sol” é aquecido à 80°C com agitação contínua até que a transição para uma solução transparente e viscosa (gel). O gel é seco e moído para dar origem ao catodo final.¹⁵⁴ Neste método o controle da morfologia de partícula é extremamente difícil, o que leva a um aumento de custo e um maior gasto energético.¹⁵⁵

Li et al. demonstraram que a mudança nos parâmetros de síntese, tais como o tipo de agente quelante, temperatura e pH tiveram um efeito significativo no tamanho de partícula e estabilidade estrutural do catodo $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$.¹⁵⁵ A síntese sol-gel oferece vantagens como uma excelente mistura elementar, baixa temperatura de síntese, boa cristalinidade de partícula, adequado controle estequiométrico dos elementos e tamanho de partículas uniformes que chegam a nível de nanômetros.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ Embora seja um método com excelente homogeneidade composicional mesmo em nível manométrico, o controle da morfologia de partícula é extremamente difícil.¹⁵⁴ Além disso, o processo operacional se torna complexo devido ao rigoroso controle de parâmetros que requer um longo tempo de preparação e testes de otimização. Tais desvantagens levam a um aumento de custo e um maior gasto energético.^{154,159}

4.3. Método de reação do estado sólido

A reação de estado sólido é o método mais tradicional reportado na literatura para o preparo de materiais ativos para LIBs.¹⁴³ Materiais reagentes são utilizados para formar novos compostos por meio da difusão iônica sob alta temperatura de calcinação. A sua principal vantagem está associada em atingir uma excelente proporção estequiométrica entre lítio/metal de transição na estrutura do material. No entanto, é limitado para catodos que possuem apenas um componente de metal de transição, tais como LiCoO_2 e LiMnO_2 .²⁵ Para materiais mais complexos como a classe NCM e NCA, a distribuição proporcional entre lítio e os metais de transição na estrutura do eletrodo é afetada devido à diferença na taxa de transporte de massa dos metais.¹⁴⁴

Como demonstrado pela Figura I-14C, os metais de transição e lítio, ambos em suas formas de óxidos ou hidróxidos, são continuamente misturados por *ball-mill* ou utilizando almofariz e pistilo por horas com ou sem a utilização de solventes. Em uma etapa seguinte, a

mistura pode ser transformada em pastilhas para iniciar o processo de sinterização a 1000°C por 15 – 20h. As queimas podem ocorrer em uma atmosfera de O₂ ou N₂ para garantir a pureza do catodo.¹⁶⁰

A elevada temperatura é responsável por acelerar o processo de difusão dos elementos e o longo tempo de sinterização auxilia o material formado a atingir o equilíbrio estrutural.¹⁶¹ Portanto, temperatura, tempo, taxas de aquecimentos e resfriamento são parâmetros essenciais para a produção de catodos com fases puras e estruturalmente ordenados.¹⁶⁰ Neste caso, um aquecimento agressivo pode levar a estruturas metaestáveis. Tempos exagerados implicam em uma perda de lítio estrutural.¹⁶² Outros métodos de síntese são utilizados em conjunto com a reação de estado sólido para a fabricação de catodos multicomponentes de metais de transição e, conseqüentemente, obtém-se uma distribuição estequiométrica adequada.³¹

4.4. Método Hidrotermal/solvotermal

A aplicação deste método foi reconhecida a partir da síntese de óxidos anódicos, tais como NiCo₂O₄, MnCo₂O₄ e ZnCo₂O₄. Estes materiais apresentaram excelentes taxas de capacidade específica e boa estabilidade cíclica ao serem comparados com seus pares sintetizados por outros métodos.^{163–165} Por esse motivo, sua utilização também na síntese de catodos vem se tornando cada vez mais frequente.¹⁶⁶

A principal vantagem destes métodos é a excelente distribuição homogênea de tamanho de partícula, elevado controle morfológico do material final e um aumento considerável da cristalinidade.^{166,167} No método hidrotermal (Figura I-14D), quantidades estequiométricas dos metais de transição em suas respectivas formas de sais de nitrato ou acetato são dissolvidas em água deionizada. Em seguida, é adicionada à solução um agente quelante, como por exemplo ureia ou NH₄OH, seguido de um ajuste de pH em torno de 10 – 11. A solução resultante é transferida para um reator autoclave de alta pressão e aquecido a uma temperatura entre 150 – 250 °C por 12 – 15h. Após a lavagem e secagem do precipitado, o mesmo é misturado com uma fonte de lítio, LiOH ou Li₂CO₃, para se iniciar o processo de sinterização em mufla.¹⁶⁷

No método solvotermal, Figura I-14E, apresenta praticamente as mesmas etapas expostas anteriormente. Porém, a principal diferença está na utilização de solventes orgânicos na preparação da solução de metais, como etanol ou isopropanol, sem a necessidade de agentes quelantes. Além disso, sais de nitratos de metais de transição são utilizados neste método devido à maior solubilidade desses reagentes em solventes alcoólicos.¹⁶⁸

Embora ambos os métodos sejam de simples aplicação e utilizam condições brandas de temperatura, sua principal desvantagem está no longo tempo de autoclave.¹⁶⁷ Shi et al. estudaram os efeitos da quantidade estequiométrica de ureia na fabricação do material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ por rota hidrotermal.¹⁶⁹ Os resultados demonstraram que o precursor sofreu um desvio da estequiometria alvo quando a razão entre ureia e metais de transição foi de 2:1 e 3:1. No entanto, uma razão intermediária de 5:2 foi eficaz na precipitação de todo metal de transição.

Adicionalmente, Cao et al. compararam as propriedades eletroquímicas do catodo $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ sintetizado via método solvotermal (NCA 88-s) e coprecipitação (NCA 88-c).⁶⁷ O eletrodo NCA 88 preparado pela síntese solvotermal exibiu partículas primárias mais densas e um tamanho de partícula secundária mais uniforme quando comparado ao método convencional de coprecipitação. Ambos os materiais atingiram uma capacidade de descarga de primeiro ciclo próxima a 200 mAhg^{-1} e apresentaram a capacidades semelhantes após 100 ciclos em temperatura ambiente. No entanto, quando ciclados a 55°C , o NCA 88-s atingiu uma capacidade de descarga de $154,6 \text{ mAhg}^{-1}$ no centésimo ciclo, correspondendo a aproximadamente 76% de retenção energética. Por outro lado, o NCA 88-c apresentou uma capacidade de $130,3 \text{ mAhg}^{-1}$ após 100 ciclos, retendo 63,31% de sua capacidade inicial. Estes resultados demonstraram que o material sintetizado via rota solvotermal apresentou estabilidade térmica superior em comparação com NCA-c.

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO APLICADAS NO SISTEMA LIBS

Diferentes técnicas de caracterização vêm sendo extensivamente utilizadas como ferramentas indispensáveis para compreensão estrutural, morfológica e monitoramento das reações eletroquímicas de catodos.¹⁷⁰ Uma combinação de caracterizações *ex situ* e *in situ* promovem um profundo entendimento dos processos que ocorrem no interior do sistema catódico em diferentes estágios de operação.¹⁷¹ Estas técnicas, em conjunto, são capazes de oferecer um abrangente entendimento de como o processo eletroquímico afeta os componentes da bateria sob determinadas condições de operação.¹⁷⁰ Além disso, a aquisição de informações sobre o sistema possui um impacto benéfico na otimização e *design* de materiais armazenadores de energia mais eficientes. Como resultado, há uma contribuição significativa na melhoria da relação entre custo e desempenho dos dispositivos LIBs.

5.1. Composição química e identificação de fases

5.1.1. Espectroscopia atômica

A espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou com plasma de micro-ondas (MP-OES) são as principais técnicas analíticas empregadas na determinação da composição estequiométrica real dos elementos químicos que compõe o catodo.¹⁷⁰ Tanto a ICP-OES como a MP-OES fornecem espectros de emissão multielementar com picos de intensidade característicos de cada elemento, os quais são usados para identificação e quantificação.¹⁷² As vantagens das técnicas multielementares é determinar simultaneamente as proporções dos elementos em um material complexo e verificar potenciais impurezas.¹⁷³ Li et al. utilizaram ICP-OES para determinar a relação estequiométrica dos seguintes materiais catódicos: $\text{LiNi}_{0.89}\text{Mn}_{0.055}\text{Co}_{0.055}\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{0.89}\text{Mn}_{0.044}\text{Co}_{0.042}\text{Al}_{0.013}\text{Mg}_{0.011}\text{O}_2$ (NMCAM) e $\text{LiNi}_{0.89}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$ (NMA).⁷⁶ Os resultados apresentados na Figura I-15A demonstraram que todos os valores estimados foram bem próximas dos valores teóricos (ver índices estequiométricos dos materiais acima), indicando uma excelente distribuição elementar do método de síntese aplicado.

As técnicas de absorção atômica na chama (FAAS) ou no forno de grafite (GFAAS) também podem ser empregadas para fins específicos de quantificação. No entanto, é preciso ter uma lâmpada para cada elemento a ser quantificado ou um instrumento de fonte contínua de alta resolução (HR CS AAS).¹⁷² Para a quantificação específica do Li^+ , a técnica de emissão atômica na chama (FAES) é a recomendada.

5.1.2. Análise térmica

A análise térmica diferencial (DTA), a calorimetria de varredura diferencial (DSC) e a termogravimetria (TGA) são técnicas que oferecem informações do comportamento estrutural do material por meio de suas propriedades termoquímicas e termofísicas.^{174,175} Estes métodos de análise são capazes de identificar impurezas, mistura de fases e como elas se relacionam entre si. Além disso, a DSC é muito utilizada na investigação da estabilidade térmica dos componentes da bateria no estudo de superaquecimentos ocasionados por sobrecargas.¹⁷⁶ A Figura I-15B apresenta os experimentos de DSC dos materiais delitiados NMC, NCA, NMCAM e NMA fabricados por Li et al.⁷⁶ Cada pico exotérmico representa o limite de temperatura em que cada material é termicamente estável. De acordo com as curvas, a presença

de alumínio nos materiais aumentou a estabilidade térmica do catodo. Além disso, os materiais com teores de manganês geraram menores fluxos de calor nos eventos exotérmicos.

5.1.3. Espectroscopia de raios-X de energia dispersiva

A espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS ou EDX) é uma técnica analítica que permite a caracterização química e elementar dos materiais catódicos.¹⁷⁷ Os raios-X produzidos pela EDS são um resultado de transições eletrônicas no interior dos átomos que emitem fótons com comprimentos de onda característicos de raios-X. A energia envolvida nessas transições é única de cada átomo, o que permite a identificação e quantificação da grande maioria dos elementos químicos.¹⁷⁸ Quando acoplada ao microscópio eletrônico, sua principal utilização é na execução de mapeamentos químicos que permitem investigar como os elementos estão distribuídos nas partículas do material.¹⁷⁹ Como pode ser observado pela Figura I-15C, Li et al. utilizaram EDS para investigar a distribuição elementar dos metais constituintes de cada material catódico estudado.⁷⁶ De acordo com o mapa químico, todos elementos investigados em seu respectivo precursor estavam uniformemente distribuídos. Além disso, a maior intensidade de cores se correlacionou proporcionalmente aos teores dos metais, ou seja, na região de cores mais intensas, maior a proporção do respectivo metal no material.

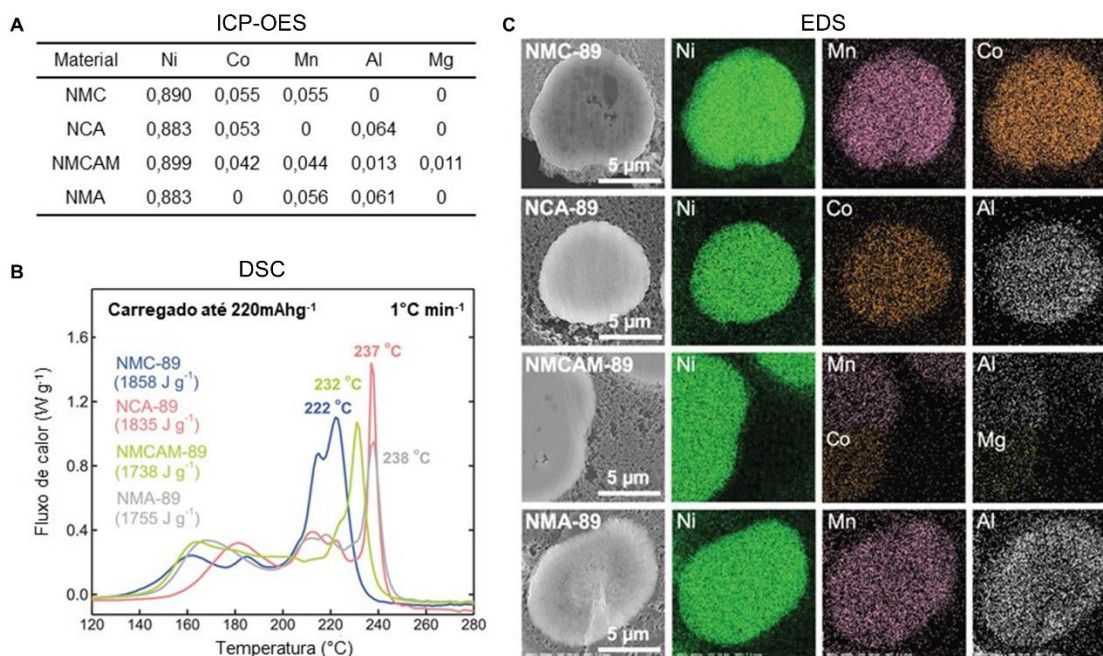


Figura I-15. (A) Composição estequiométrica dos materiais precursores a partir dos dados de ICP-OES após a síntese de coprecipitação. (B) Perfil calorimétrico de varredura diferencial dos catodos NMC, NCA, NMCAM e NMA completamente delitiados. (C) Imagens EDS da

distribuição elementar dos quatro catodos estudados após etapa de calcinação. Adaptado de Li et al.(2020).⁷⁶

5.2. Caracterização morfológica e estrutural

5.2.1. Difração de raios-X (XRD)

A técnica *ex-situ* de difração de raios-X (XRD) é a caracterização mais importante no desenvolvimento de materiais em estado sólido.¹⁸⁰ É uma técnica poderosa na determinação da estrutura e identificação das propriedades de fases cristalinas, tais como estado de tensão, composição, orientação preferencial, tamanho de grão e defeitos.¹⁷⁸ Além disso, a XRD fornece um conhecimento completo sobre o ordenamento estrutural do material, uma vez que informações sobre posições atômicas e ocupâncias de cada átomo em seus respectivos sítios também podem ser adquiridas.¹⁸¹ A difração característica de cada material normalmente é comparada com padrões de difração localizados em um banco de dados cristalográfico, como o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), para identificação estrutural.^{180,181} No entanto, análises mais criteriosas utilizando o método matemático de refinamento de Rietveld são aplicadas para determinar de forma exata a indexação de picos, estrutura do material, seus parâmetros de rede, volume e posições dos átomos.¹⁸²

O método de Rietveld é baseado na otimização dos parâmetros do modelo estrutural através do ajuste por quadrados mínimos da curva teórica aos picos do difratograma experimental.¹⁸³ Sun et al. utilizaram a técnica XRD e o refinamento de Rietveld para investigar o efeito da dopagem de titânio (Ti) na estrutura do material NMC 811.¹⁸⁴ De acordo com a Figura I-16, os cálculos de refinamento indicaram que os dois catodos puderam ter seus picos indexados ao sistema hexagonal do tipo α -NaFeO₂, apresentando grupo espacial R3m. A divisão dos picos (006) / (102) e (108) / (110) indicaram uma estrutura lamelar ordenada para ambas as amostras. Os autores conseguiram informações de parâmetros de rede da célula unitária, presença de Ni²⁺ em sítios de Li⁺ e efeito da dopagem por Ti.

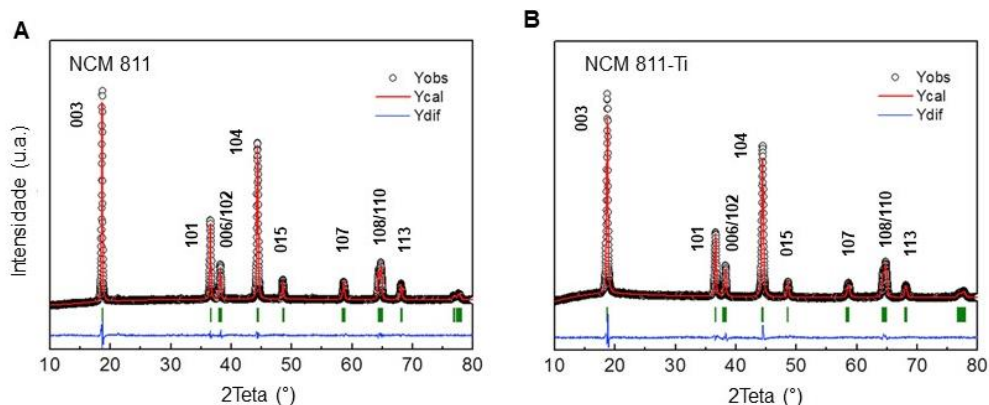


Figura I-16. Padrões de difração refinados dos materiais (A) NCM 811 e (B) NCM 811-Ti. Adaptado de Sun et al. (2019).¹⁸⁴

Com o objetivo de entender os mecanismos de funcionamento, degradação e transformações de fase na estrutura cristalina dos cátodos durante a carga/descarga, a técnica XRD *in operando* ou *in-situ* foi desenvolvida e aplicada sob várias condições operacionais.^{185,186}

Mo et al. aplicaram a técnica XRD *in operando* para investigar o efeito da dopagem de Nd nas transformações estruturais do catodo NMC.¹⁸⁷ A mudança estrutural devido a extração e intercalação de íons de lítio foi evidenciada pelo deslocamento dos picos em ambos os cátodos na faixa de potencial de 2,8 – 4,6 V sob densidade de corrente de 20 mA g^{-1} (Figura I-17). Durante a carga os autores observaram que o NMC sofreu uma contração abrupta em 4,3V (Figura I-17A), causando surgimento de fissuras responsáveis pela degradação do catodo. A dopagem de Nd no NMC mitigou este processo de contração, uma vez que a estrutura do catodo se expandiu em toda faixa de potencial estudada (Figura I-17B), melhorando a estabilidade do NMC.

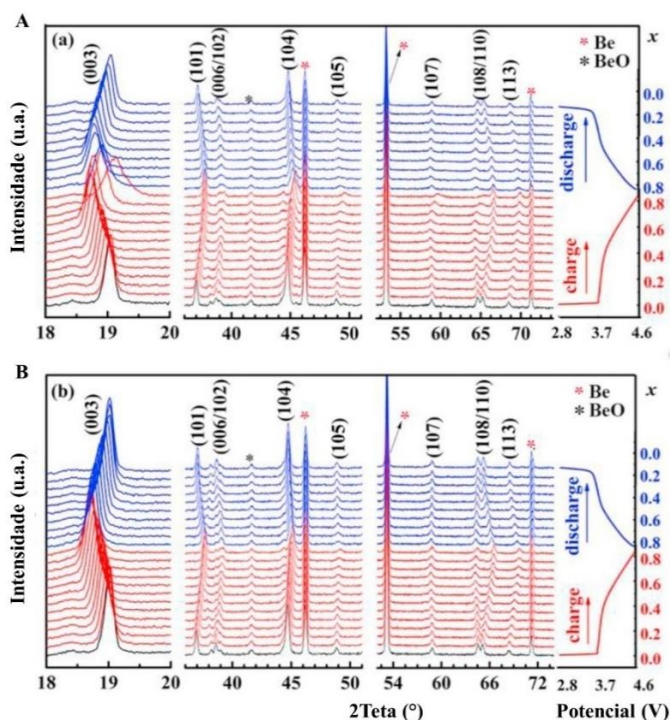


Figura I-17. Padrões XRD in-situ durante o primeiro ciclo de carga/descarga dos catodos (A) NMC e (B) Nd-NMC. Adaptado de Mo et al. (2019).¹⁸⁷

5.2.2. Microscopia eletrônica

Em conjunto com as técnicas de avaliações estruturais, as microscopias eletrônicas de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) são utilizadas na caracterização morfológica através de imagens, a nível micro (SEM) e nano (TEM) escalar da superfície dos eletrodos.¹⁸⁸ Devido seu poder nano escalar, a TEM é capaz de auxiliar na identificação de diferentes fases estruturais do material e oferecer informações sobre difração de elétrons.^{170,178} A TEM foi utilizada por Kim et al. para explicar como a morfologia do catodo LiNiO_2 dopado com W foi capaz de aumentar a porcentagem de retenção cíclica para valores superiores à 85% no centésimo ciclo contra 68% do catodo não dopado (Figura I-18).¹⁸⁹ Os materiais dopados com W exibiram uma mistura de fases estruturais divididas entre *rocksalt* (próximo a superfície) e lamelar (interior da partícula) após a síntese. Por apresentar uma estrutura mais compacta e pobre em lítio, a fase *rocksalt* atua como uma espécie de escudo que reduz as reações secundárias de degradação entre eletrólito e catodo.

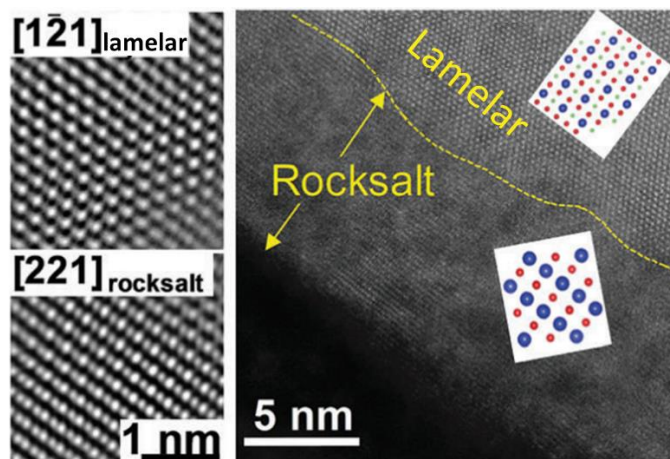


Figura I-18. Imagem de microscopia de transmissão de alta resolução do catodo dopado W – LiNiO₂. Adaptado de Kim et al. (2018).¹⁸⁹

5.2.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico da luz que ocorre após a interação da radiação monocromática com moléculas e átomos que compõem o material analisado.¹⁸⁵ O espectro Raman é característico para cada material, oferecendo informações estruturais, composição química de superfície e, principalmente, como os átomos estão ligados entre si.¹⁹⁰

O estudo de LIBs com espectroscopia Raman expandiu para o monitoramento *in operando* da estabilidade estrutural durante os processos de carga e descarga.^{190,191} Mo et al. utilizaram a técnica como um complemento ao XRD *in operando* no monitoramento das transformações de fases dos catodos NCM dopado por Nd e não dopado durante um processo de carga completo.¹⁸⁷ De acordo com os espectros Raman (Figura I-19), ambos os materiais tiveram dois picos principais em 598 e 489cm⁻¹ que representam, respectivamente, modos de vibração das ligações [M – O] e [O – M – O], característicos de materiais lamelares do tipo LiMO₂ (M = metais de transição).

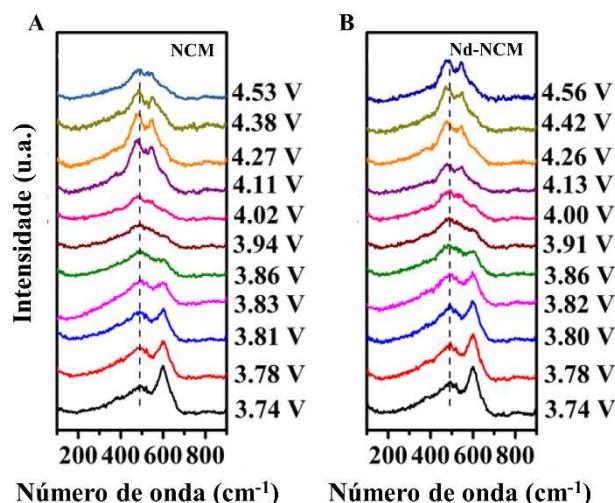


Figura I-19. Espectros in operando Raman dos eletrodos (A) NCM e (B) Nd-NCM durante o primeiro ciclo de carga. Adaptado de Mo et al. (2019).¹⁸⁷

Como ilustrado pela Figura I-19A, à medida que o Li^+ era extraído durante a carga, houve uma redução da intensidade do pico 598 cm^{-1} , indicando uma mudança nas ligações entre os átomos, originadas pelas transformações de fases. Associado a isso, o pico em 489 cm^{-1} se deslocou para baixos números de onda durante a carga no NMC até $4,11\text{ V}$ e, repentinamente em $4,27\text{ V}$, este pico retorna ao deslocamento anterior. Esse fenômeno é atribuído à contração da estrutura NMC, que dificulta a passagem de Li^+ para o interior do catodo. Para o Nd-NMC o fenômeno de contração não foi observado, ao contrário, observou-se apenas expansão estrutural durante todo o processo de carga (Figura I-19B). O Nd-NMC apresentou maior estabilidade das ligações facilitando o carregamento da LIBs.

5.2.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é uma técnica utilizada na aquisição de informações à nível elementar dos eletrodos para LIBs.¹⁹² A XPS fornece dados sobre a composição atômica da superfície do material tais como identificação elementar, estado químico de oxidação e o número de coordenação dos átomos.¹⁹³ A técnica usa raios-X, os quais são incididos sobre a superfície do material para remover elétrons das camadas mais internas dos átomos. A fotoionização e a dispersão da energia do fotoelétron emitido são usados para estudar a composição e o estado eletrônico da superfície do material.^{193,194}

Sun et al. investigaram o efeito da dopagem de Ti na natureza química e no estado de valência do Ni no catodo NMC 811 utilizando XPS.¹⁸⁴ A Figura I-20 mostra que o espectro de XPS do Ni para o NCM 811 e o dopado Ti-NCM 811 apresentaram dois picos principais para

elétrons do nível 2p com duas componentes spin-órbita $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ em 855 e 872 eV, respectivamente. A deconvolução da componente $2p_{3/2}$ sugeriu uma mistura dos estados de valência do Ni em Ni^{2+} e Ni^{3+} para ambos os catodos. Porém, a razão entre a intensidade dos picos Ni^{3+}/Ni^{2+} aumentou para o Ti-NCM 811 indicando menor presença do estado Ni^{2+} na estrutura. O Ni^{2+} é responsável pelo desordenamento estrutural dos materiais que contem altas proporções de níquel.

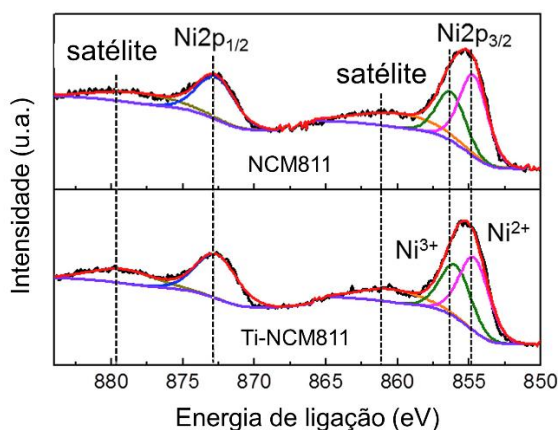


Figura I-20. Espectro de XPS do Ni para elétrons do nível 2p nos catodos NCM 811 e Ti-NCM 811. Adaptado de Sun et al. (2019).¹⁸⁴

5.3. Caracterizações eletroquímicas

Para a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de baterias, a análise dos processos eletroquímicos que ocorrem nos eletrodos são fundamentais para uma avaliação completa do dispositivo.¹⁹⁵ A voltametria cíclica (CV), testes galvanostáticos de carga e descarga (GCD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) são as principais técnicas utilizadas para a compreensão do comportamento eletroquímico do sistema.¹⁹⁶ Esta seção introduz os princípios básicos e as aplicações práticas das etapas necessárias para aquisição dos dados eletroquímicos das respectivas técnicas comumente empregadas.

5.3.1. Preparação de catodos e montagem da célula eletroquímica

Para a realização da caracterização eletroquímica, o material catódico sintetizado é preparado como um eletrodo que permite sua utilização em uma célula eletroquímica. A Figura I-21 apresenta três etapas que geralmente são realizadas durante a preparação e utilização dos eletrodos em uma célula eletroquímica.¹⁹⁶ De acordo com a literatura científica, o material ativo sintetizado é misturado com aditivos aglutinantes e condutores em proporções específicas para garantir adesão e condutividade eletrônica adequadas.^{197,198} A razão em massa comumente

utilizada para estes três componentes é dada por 80% do material ativo, 10% aditivo aglutinante e 10% aditivo condutor. Uma suspensão é formada misturando os três componentes em uma quantidade otimizada de solvente orgânico (Figura I-21, etapa 1).¹⁹⁹ No entanto, dependendo das características do material sintetizado, as proporções entre componentes sólidos e solvente podem sofrer modificações.¹⁶⁶ O fluoreto de polivinilideno (PVDF), carbono e N-metil-2-pirrolidona (NMP) são, respectivamente, aglutinante, aditivo condutor e solvente normalmente utilizados.²⁰⁰ Após a completa homogeneização da mistura, a suspensão é depositada em uma folha de alumínio, usada como coletor de elétrons.

Dois métodos de deposição podem ser aplicados na manufatura de catodos: (A) o modo espalhamento e (B) revestimento por gotas (Figura I-21, etapa 2).¹⁹⁶ No método de espalhamento, a suspensão catódica é espalhada sobre o alumínio por um aplicador controlado por um micrômetro. Dessa maneira, é possível ajustar com exatidão a espessura do revestimento, assim como garantir um espalhamento constante em toda superfície do coletor de elétrons.¹⁹⁸ Em seguida, a folha de alumínio revestida é transferida para uma estufa à vácuo para completa evaporação e secagem do solvente. Por fim, pequenos eletrodos em forma de discos são cortados em dimensões adequadas para sua utilização na célula eletroquímica. No método de revestimento por gotas, uma suspensão catódica menos viscosa é gotejada usando pipeta sobre discos de alumínio individuais pré-cortados, até que toda superfície seja preenchida. Em seguida, o solvente utilizado também é evaporado em estufa à vácuo.¹⁹⁶

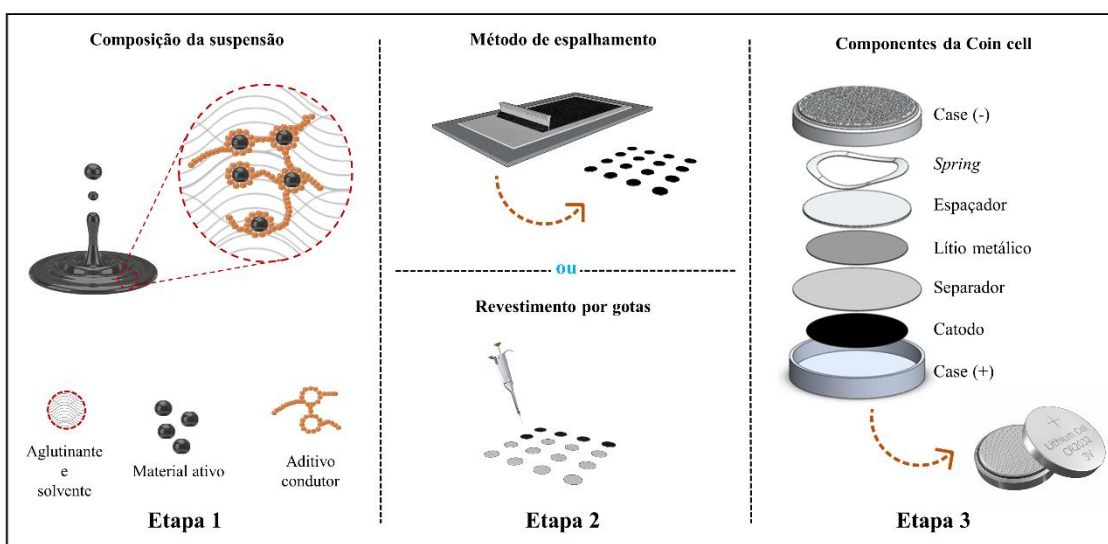


Figura I-21. Representação esquemática da preparação de eletrodos e montagem de célula eletroquímica para caracterização.

Após o preparo dos catodos, células eletroquímicas são montadas para que as técnicas de caracterização possam ser aplicadas.¹⁹⁷ As LIBs são frequentemente estudadas em uma configuração de dois eletrodos. Dessa maneira, o material de interesse, neste caso o catodo, é designado como eletrodo de trabalho e um segundo eletrodo, o lítio metálico, atua como eletrodo de referência e contra eletrodo.¹⁹⁶ As *coin cells* ou células do tipo moeda são empregadas como células eletroquímicas a nível laboratorial.²⁰⁰ A etapa 3 da Figura I-21 é uma representação esquemática dos componentes de uma *coin cell* com sua ordem de montagem.

Os componentes das *coin cells* são divididos entre tampas inferior e superior (*cases*), espaçador, *spring* (mola), separador, eletrólito, catodo depositado no coletor de elétrons e anodo. As tampas (*cases*) inferior e superior são a estrutura da *coin cell*. O espaçador e *spring* (mola) tem a função de, respectivamente, estruturar com firmeza os componentes e evitar excesso de pressão durante o fechamento e vedação da célula. Dependendo da dimensão da *coin cell*, tanto o catodo como o lítio metálico podem ser cortados em discos de 15 mm ou 11 mm. O separador é uma membrana microporosa de polipropileno ou fibra de vidro com dimensão superior ao conjunto de eletrodos. Este componente é responsável por separar fisicamente o catodo e o lítio metálico, impedindo um curto-circuito.^{197,198}

Diferentes tipos de eletrólitos orgânicos são utilizados em LIBs, porém uma solução orgânica de hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em carbonato de etileno (EC) 50%(v/v) e dimetil carbonato (DMC) 50%(v/v) é frequentemente empregada. O eletrólito é aplicado em ambos os lados do separador para que o fluxo de íons lítio entre o catodo e o anodo possa ocorrer.¹⁹⁹

Todo o processo de montagem, inclusive seu fechamento, deve ocorrer em um ambiente inerte com concentração de umidade e oxigênio inferior à 5 ppm. Por essa razão, nesta etapa é comum o uso de *glove box*.²⁰¹ Isso é necessário, por dois motivos: (1) a elevada reatividade do lítio metálico com água, oxigênio e nitrogênio e (2) evitar que tenha água residual dentro da célula, uma vez que a água contribui para reações paralelas indesejadas, conseqüentemente, envenenando o sistema.²⁰¹ Após a etapa de montagem, as células devem permanecer estáticas por pelo menos 2 horas antes de iniciar qualquer teste eletroquímico. Este período permite a impregnação completa do eletrólito em ambos os eletrodos, garantindo que as células estejam adequadamente preparadas para os subsequentes testes eletroquímicos.¹⁹⁷

5.3.2. Testes galvanostáticos de carga e descarga

A cronopotenciometria ou teste galvanostático de carga e descarga (GCD) é a principal técnica empregada na determinação de parâmetros energéticos fundamentais de um catodo para LIBs.¹⁷⁰ A GCD registra a variação do potencial da bateria durante os processos de carga e descarga sob aplicação de uma corrente constante em função do tempo. Como resultado, a técnica oferece informações para avaliar a capacidade específica, eficiência de ciclabilidade e reversibilidade dos materiais catódicos.^{195,196} Além disso, é frequentemente utilizada para verificar o comportamento do eletrodo ao longo das transições de fase que ocorrem durante a extração e inserção de Li⁺.²⁰²

Para a execução desse tipo de caracterização se faz necessário definir a faixa de potencial de trabalho desejada, assim como a densidade de corrente (*C-rate*) que será aplicada durante os ciclos de carga e descarga. No entanto, para o cálculo adequado do parâmetro *C-rate* é necessário ter o conhecimento da capacidade teórica do eletrodo e do material que será submetido à caracterização.¹⁹⁵

Uma das principais respostas adquiridas pela técnica que o pesquisador tem interesse são as curvas de carga/descarga do eletrodo em análise.⁴ Essas curvas podem ser apresentadas por meio de um gráfico de potencial vs tempo, potencial vs composição estequiométrica de Li⁺ ou, como é habitualmente representada, potencial vs capacidade específica (Figura I-22A).⁶⁰ O perfil das curvas de carga/descarga é determinado pelas contribuições termodinâmica e cinética das reações que ocorrem no catodo e anodo em uma configuração de célula de dois eletrodos.¹⁶⁷ No entanto, como o lítio metálico é altamente não polarizável, as contribuições do anodo (contra eletrodo) são mínimas.²⁰⁰ Além disso, o comprimento das curvas nada mais é que a medida da capacidade de carga/descarga de um determinado material em função da temperatura, *c-rate* e características intrínsecas do eletrodo.¹⁹⁶

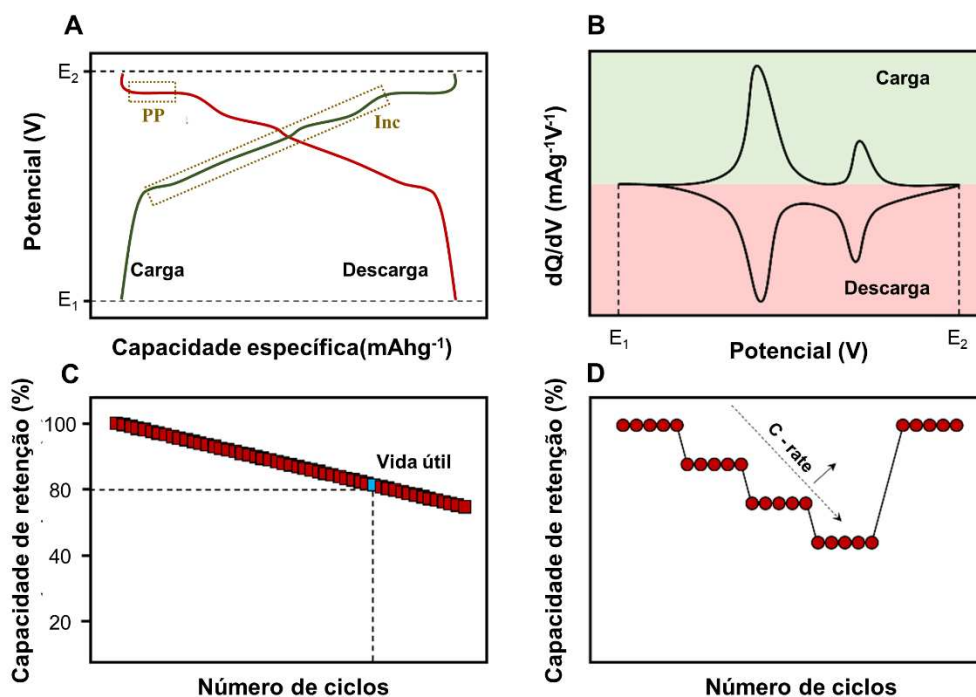


Figura I-22. Representação do (A) perfil da curva de carga e descarga de um catodo de intercalação do sistema LIBs. (B) Curvas de capacidade diferencial para um ciclo completo de carga/descarga. Estudo da retenção da capacidade em função do (C) número de ciclos e (D) aumento de C-rate.

As curvas de carga/descarga são caracterizadas pela presença de curvas inclinadas (Inc), com mudança de potencial, e/ou platôs planos (PP), com potencial constante, que se correlacionam sequencialmente com as subreações eletroquímicas. Os PP trazem informação das transições de fases do material catódico durante os processos de carregamento e descarregamento.¹⁹⁵ Por outro lado, os PI se relacionam com a variação da concentração de solução sólida formada a partir da intercalação de Li⁺ na estrutura. Além disso, um declínio e uma subida acentuada de potencial é uma característica das reações de intercalação durante os processos de descarga e carga, respectivamente. Esta particularidade indica o limite do domínio cinético e início do domínio de transporte de massas.^{196,202}

As singularidades das curvas de carga/descarga são avaliadas a partir do gráfico de capacidade diferencial (dQ/dV). Neste caso, o gráfico é construído a partir da inversa da derivada do gráfico de potencial vs capacidade específica, plotado em função do potencial (dQ/dV vs potencial).¹⁷⁷ Dessa maneira, cada platô irá se apresentar como picos que se correlacionam com determinada transformação de fase em função da variação do potencial, como representado pela Figura I-22B.²⁰³

A partir de repetidos processos de carga e descarga, o ciclo de vida da bateria é estimado baseado no número de ciclos necessários para que a capacidade se reduza a 80% do valor da capacidade do primeiro ciclo (Figura I-22C). Este parâmetro é extremamente importante no desenvolvimento de baterias que tentam combinar alta densidade energética com prolongados tempos de uso.²⁰⁴ Adicionalmente, a retenção da capacidade específica da bateria também é avaliada por meio do aumento da densidade de corrente (*C-rate*) aplicada ao sistema eletroquímico a cada conjunto de ciclos (Figura I-22D).²⁰³ Geralmente, há uma redução da capacidade em altos *C-rates* devido a maior polarização do catodo. Portanto, os procedimentos disponíveis pela técnica GCD são bem flexíveis, de modo que o desempenho energético do material pode ser explorada ao máximo.¹⁹⁵

5.3.3. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica usada para investigar eventos redox que ocorrem na interface sólido/líquido das LIBs.²⁰⁵ Na CV varreduras lineares (LSV) anódicas e catódicas entre dois potenciais são realizadas em função do tempo e a corrente é medida. Portanto, na CV se aplica uma dupla varredura de potencial em relação ao tempo, chamada de varredura triangular (Figura I-23A).¹⁷² Como resultado, a técnica gera um gráfico de corrente vs potencial conhecido como voltamograma cíclico (Figura I-23A).

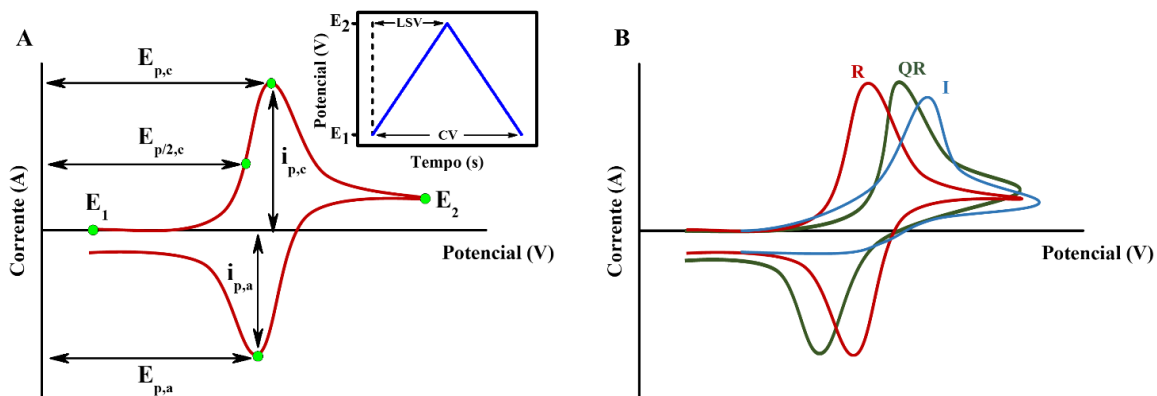


Figura I-23. (A) Definição dos principais parâmetros de interesse em um voltamograma cíclico. (B) Comportamento dos picos de corrente em função dos sistemas eletroquímicos reversíveis (R), quasi-reversíveis (QR) e irreversíveis (I). Adaptado de Kim et al. (2020).²⁰⁵

A partir da CV pode-se obter informações sobre reversibilidade das reações faradaicas do sistema, correlacionando-as com as transformações de fases do material no qual se constitui o eletrodo.¹⁹⁶ Além disso, é possível investigar a janela de potencial de trabalho ideal para o sistema a partir da determinação dos potenciais de oxidação e redução das reações envolvidas

nos eletrodos. Adicionalmente, estudos do processo de difusão de íons Li^+ na interface eletrodo/eletrólito são frequentemente realizados por meio da estimativa de seu coeficiente de difusão.²⁰⁶

Na prática, os parâmetros mais importantes a serem identificados em um voltamograma cíclico são a faixa de potencial estudada (E_1 e E_2), os potenciais de pico catódico ($E_{p,c}$) e anódico ($E_{p,a}$) e as correntes de pico catódica ($i_{p,c}$) e anódica ($i_{p,a}$). Com estes parâmetros e outras informações experimentais, é possível determinar o coeficiente de difusão de um sistema reversível.^{172,195}

A distinção entre processos reversíveis, quasi-irreversíveis e irreversíveis (Figura I-23B) é de significativa importância para avaliar se o catodo em desenvolvimento está apto para atuar em uma LIB.^{205,207} Em um sistema reversível, a transferência de carga que ocorre na superfície do eletrodo é suficientemente rápida. Deste modo, os potenciais de picos (E_p) são independentes da taxa de varredura utilizada. Como consequência, as I-7 e I-8 são satisfeitas para esse tipo de sistema.²⁰⁵

$$\Delta E_p = |E_{p,a} - E_{p,c}| = \frac{0,059}{n} \text{ mV} \quad \text{Equação I-7}$$

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{2,20RT}{nF} = \frac{56,5}{n} \text{ mV} \quad \text{Equação I-8}$$

em que ΔE_p é a diferença entre os potenciais de pico e n é o número de elétrons envolvidos

Nas LIBs, a intercalação de Li^+ tende a seguir sistemas quasi-reversíveis, uma vez que os picos catódicos e anódicos dependem da velocidade de varredura.¹⁷² Como resultado, o sistema eletroquímico apresenta diferentes comportamentos de difusão em função da velocidade de varredura, ocorrendo um deslocamento gradual das correntes de pico, que resultam em valores de ΔE_p incompatíveis com o sistema reversível.²⁰⁵

Embora existam equações que expressam o comportamento da CV, a sua principal utilização em LIBs se dá no sentido de gerar informações qualitativas sobre processos eletroquímicos em diferentes condições de operação.¹⁹⁵ Muralidharan et al. aplicaram a CV para avaliar materiais de alto níquel dopados com Fe e Al durante os ciclos de carga/descarga.⁷² Os materiais estudados foram NFA811, NFA-A e NFA-F. Os resultados (Figura I-24) revelaram que os três materiais apresentaram três principais pares de picos redox centrados em torno dos potenciais de $\sim 3,75\text{V}$, $\sim 4,0\text{V}$ e $\sim 4,3\text{V}$. Estes picos estão associados às transformações de fases do material. Como observado, a magnitude dos picos de corrente permaneceu estável

após o primeiro ciclo do NFA-A (maior conteúdo de Al), indicando maior estabilidade e reversibilidade estrutural quando comparado aos os outros dois catodos.

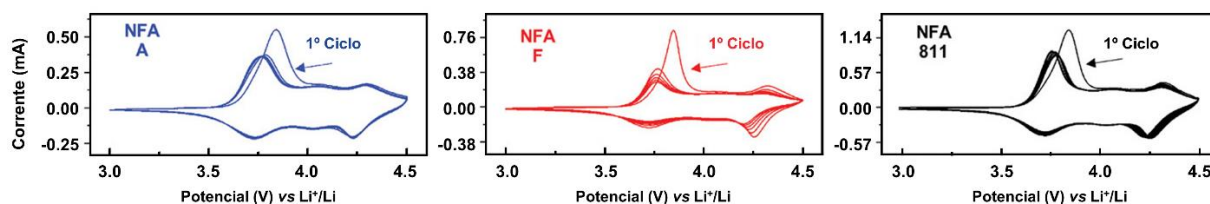


Figura I-24. Voltamograma cíclico dos materiais catódicos NFA-A, NFA-F e NFA 811 sob velocidade de varredura de 0,1mV/s em uma faixa de potencial de 3,0V – 4,5V. Adaptado de Muralidharan et al. (2020).⁷²

5.3.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Em termos práticos, a impedância pode ser definida como uma medida da capacidade de um circuito em resistir ao fluxo de corrente elétrica. Cada componente da bateria, tais como catodo, anodo, eletrólito, separador e coletores de corrente, é uma fonte de impedância.²⁰⁸ Geralmente, repetidos ciclos de carga/descarga são responsáveis pelo aumento da impedância da célula devido a degradação do catodo e eletrólito, levando a sobrecargas durante os processos de ciclagem.²⁰⁹ A técnica utilizada para estudar estes fenômenos é denominada espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Com a EIS é possível determinar a resistência interna da bateria, a impedância da interface eletrodo/eletrólito, a resistência de transferência de cargas e a resistividade associada ao processo difusional de íons lítio.²⁰⁹⁻²¹¹ Alguns desses parâmetros são frequentemente correlacionados a características intrínsecas da bateria tais como, estado de carga (SOC) e estado de saúde (SOH).^{210,211} Além disso, estimativas do coeficiente de difusão e investigação do comportamento cinético das reações eletroquímicas em função das modificações estruturais e morfológicas do eletrodo podem ser realizadas a partir da EIS.²¹²

As medidas de impedância são realizadas a partir da aplicação de uma perturbação elétrica de baixa amplitude em função da frequência. Dessa forma, um potencial senoidal (modo potenciostático) ou corrente senoidal (modo galvanostático) é empregada a um estado estacionário de tensão ou corrente sob diferentes frequências (faixa de 10 mHz – 100 KHz), de acordo com a Equações I-9 e I-10.²¹³

$$E(t) = |E_0| \text{sen}(\omega t) \quad \text{Equação I-9}$$

$$I(t) = |I_0| \text{sen}(\omega t - \varphi) \quad \text{Equação I-10}$$

onde ω é a frequência angular, E_0 e I_0 são a amplitude do sinal e φ deslocamento de fase. Como E e I também satisfazem a lei de Ohm, a impedância $Z(\omega)$ pode ser expressa como na Equação I-11.

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{|E_0|\sin(\omega t)}{|E_0|\sin(\omega t - \varphi)} \quad \text{Equação I-11}$$

Representar a impedância usando números complexos fornece uma maneira concisa e abrangente de descrever a impedância de circuitos elétricos. Sendo assim, uma representação alternativa de $Z(\omega)$ é expressa pela Equação I-12.

$$Z(\omega) = Z_0 \cos\varphi + Z_0 \sin\varphi j = Z_{real} + jZ_{imag} \quad \text{Equação I-12}$$

onde Z_0 é a magnitude de E_0/I_0 .

Com base nesta equação, o espectro de impedância pode ser descrito pelo gráfico de Nyquist, no qual representa as partes real (Z_{real}) e imaginária (Z_{imag}) de $Z(\omega)$ usando coordenadas cartesianas.²⁰⁸ O gráfico de Nyquist fornece informações sobre o possível mecanismo ou fenômeno governante a partir da construção de um circuito elétrico equivalente que se ajusta ao espectro de impedância. Resistores, capacitores e indutores representam os elementos do modelo de circuito. Cada elemento do circuito possui um significado físico que representa todo o sistema da célula eletroquímica. Portanto, compreender o modelo ajustado é extremamente importante para interpretar o sistema LIBs.^{214,215}

A Figura I-25 apresenta o gráfico de Nyquist e o seu respectivo modelo de circuito equivalente para um teórico sistema LIBs.¹⁸³ De acordo com a Figura I-25A, o espectro de impedância é caracterizado pela presença de dois semicírculos localizados em altas para médias frequências seguido de uma reta inclinada em 45° para baixas frequências.¹⁸³

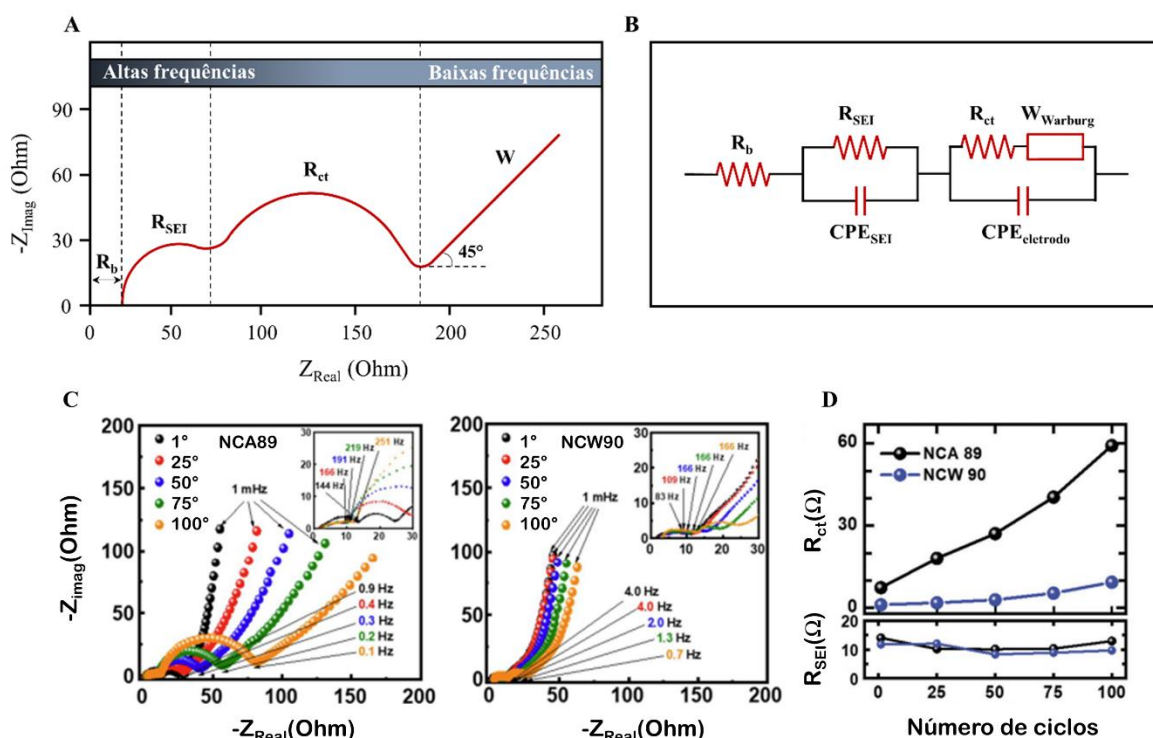


Figura I-25. (A) Gráfico de Nyquist e (B) modelo de circuito elétrico equivalente para um sistema teórico LIBS. (C) Espectro de impedância dos materiais NCA89 e NCW 90 com os seus respectivos valores de resistência de transferência de carga, R_{ct} , e resistência de interface de eletrólito sólido, R_{SEI} . Adaptado de Ryu et al. (2019).²¹⁶

O modelo de circuito equivalente (Figura I-25B), revela que o deslocamento do semicírculo em alta frequência no eixo real está associado a impedância interna dos elementos da bateria, R_b , (eletrólito, separador, eletrodos, coletores de elétrons e contatos elétricos).^{210,214} O primeiro semicírculo se origina a partir da impedância de uma camada que se forma na interface eletrodo/eletrólito, R_{SEI} . Essa camada interfacial é chamada de interface de eletrólito sólido (SEI) e é gerada por meio da decomposição do eletrólito. Além da resistividade, a SEI também apresenta um comportamento capacitivo, CPE_{SEI} , que é resultado da formação de uma dupla camada elétrica. R_{SEI} possui grande influência na capacidade específica do material, uma vez que a depender de seu valor de resistividade, impede o fluxo adequado de Li^+ .^{195,214}

O segundo semicírculo está relacionado com a impedância de transferência de carga, R_{ct} . Parâmetro este que associa a cinética das reações eletroquímicas com as modificações estruturais e morfológicas do eletrodo, assim como sua relação com a temperatura de operação do dispositivo.²⁰⁸ O processo de transferência de carga também possui um comportamento capacitivo, $CPE_{eletrodo}$. Por fim, a linha inclinada imediatamente após o segundo semicírculo

representa a impedância de Warburg (W). W está associado ao processo difusional de Li^+ que ocorre no eletrodo.

Ryu et al. compararam a resistência da transferência de carga, R_{ct} , nos materiais de alto Ni dopados com Al (NCA) e W (NCW) em função do número de ciclos.²¹⁶ A partir dos respectivos espectros de impedância (Figura I-25C), a resistência à transferência de carga (R_{ct}) e a resistência ao eletrólito sólido (R_{SEI}) foram estimadas. De acordo com a Figura I-25D o material dopado com W diminuiu significativamente a os valores de R_{ct} quando comparados ao material dopado com Al. Por outro lado, os diferentes dopantes não tiveram influência significativa nos valores de R_{SEI} . Portanto, as reações de intercalação foram capazes de acontecer de maneira mais eficiente no material NCW.

Os gráficos de Nyquist e o modelo de circuito equivalente não são universais.²¹⁵ Ou seja, não há um modelo padrão para caracterizar os fenômenos que ocorrem no dispositivo LIBs. Cada material apresenta suas próprias características que devem ser incluídas na construção de um circuito equivalente adequado por meio da análise de seu respectivo espectro de impedância.

6. REFERÊNCIAS

1. Dunn, B., Kamath, H. & Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices System power ratings, module size. *Science* **334**, 928–935 (2011).
2. Goodenough, J. B. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries. *Accounts of Chemical Research* **46**, 1053–1061 (2013).
3. Palacín, M. R. & Guibert, A. D. Batteries: Why do batteries fail? *Science* **351**, 1253292 (2016).
4. Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today* **19**, 109–123 (2016).
5. Goodenough, J. B. & Park, K. S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 1167–1176 (2013).
6. Du, W., Gupta, A., Zhang, X., Sastry, A. M. & Shyy, W. Effect of cycling rate, particle size and transport properties on lithium-ion cathode performance. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **53**, 3552–3561 (2010).
7. Linden, D. & Reddy, T. *Handbook of batteries*. (McGraw-Hill Professional, 2002).
8. Lin, H. F. *et al.* Stabilizing Li-Rich Layered Cathode Materials Using a LiCoMnO₄ Spinel Nanolayer for Li-Ion Batteries. *Nanomaterials* **12**, 3425 (2022).
9. Dahn, J. R., Burns, J. C. & Stevens, D. A. Importance of coulombic efficiency measurements in R & D efforts to obtain long-lived li-ion batteries. *Electrochemical Society Interface* **25**, 75–78 (2016).
10. Meesala, Y., Jena, A., Chang, H. & Liu, R. S. Recent Advancements in Li-Ion Conductors for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *ACS Energy Letters* **2**, 2734–2751 (2017).
11. Li, M., Lu, J., Chen, Z. & Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **30**, (2018).
12. Placke, T., Kloepsch, R., Dühnen, S. & Winter, M. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *Journal of Solid State Electrochemistry* **21**, 1939–1964 (2017).
13. Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M. & Pasaoglu, G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **89**, 292–308 (2018).

14. Manthiram, A. An Outlook on Lithium Ion Battery Technology. *ACS Central Science* **3**, 1063–1069 (2017).
15. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. Li-ion battery materials: Present and future. *Materials Today* **18**, 252–264 (2015).
16. Blomgren, G. E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **164**, A5019–A5025 (2017).
17. Goodenough, J. B. & Kim, Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials* **22**, 587–603 (2010).
18. Whittingham, M. S. History, evolution, and future status of energy storage. *Proceedings of the IEEE* **100**, 1518–1534 (2012).
19. Canepa, P. *et al.* Odyssey of Multivalent Cathode Materials: Open Questions and Future Challenges. *Chemical Reviews* **117**, 4287–4341 (2017).
20. Yoo, H. D., Markevich, E., Salitra, G., Sharon, D. & Aurbach, D. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today* **17**, 110–121 (2014).
21. Guan, P. *et al.* Recent progress of surface coating on cathode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry* **43**, 220–235 (2020).
22. Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* **192**, 1126–1127 (1976).
23. Manthiram, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature Communications* **11**, 1550 (2020).
24. Koch, V. R. Status of the secondary lithium electrode. *Journal of Power Sources* **6**, 357–370 (1981).
25. Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mat. Res. Bull* **15**, 783–789 (1980).
26. Chikkannanavar, S. B., Bernardi, D. M. & Liu, L. A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **248**, 91–100 (2014).
27. Goodenough, J. B. Metallic oxides. *Progress in Solid State Chemistry* **5**, 145–399 (1975).

28. Dutta, G., Manthiram, A., Goodenough, J. B. & Grenier, J.-C. Chemical synthesis and properties of $\text{Li}_{1-\delta-x}\text{Ni}_{1+\delta}\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$. *Journal of Solid State Chemistry* **96**, 123–131 (1992).
29. Armstrong, A. R. & Bruce, P. G. Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature* **381**, 499–500 (1996).
30. Yuan, L. X. *et al.* Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries. *Energy and Environmental Science* **4**, 269–284 (2011).
31. Bianchini, M., Roca-Ayats, M., Hartmann, P., Brezesinski, T. & Janek, J. There and back again—The journey of LiNiO_2 as a cathode active material. *Angewandte Chemie* **131**, 10542–10569 (2019).
32. Palmer, M. G. *et al.* In situ phase behaviour of a high capacity LiCoPO_4 electrode during constant or pulsed charge of a lithium cell. *Chem. Commun.* **52**, 14169–14172 (2016).
33. Aravindan, V., Gnanaraj, J., Lee, Y.-S. & Madhavi, S. LiMnPO_4 – A next generation cathode material for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **1**, 3518–3539 (2013).
34. Lee, M.-J., Lee, S., Oh, P., Kim, Y. & Cho, J. High Performance LiMn_2O_4 Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries. *Nano Lett.* **14**, 993–999 (2014).
35. Yang, J. H., Kim, H. & Ceder, G. Insights into layered oxide cathodes for rechargeable batteries. *Molecules* **26**, 3173–3185 (2021).
36. Cui, C. *et al.* Structure and Interface Design Enable Stable Li-Rich Cathode. *Journal of the American Chemical Society* **142**, 8918–8927 (2020).
37. Delmas, C., Carlier, D. & Guignard, M. The Layered Oxides in Lithium and Sodium-Ion Batteries: A Solid-State Chemistry Approach. *Advanced Energy Materials* **11**, 2001201 (2021).
38. Reimers, J. N. & Dahn, J. R. Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 . *Journal of The Electrochemical Society* **139**, 2091–2097 (1992).
39. Delmas, C., Fouassier, C. & Hagemuller, P. Structural classification and properties of the layered oxides. *Physica B+C* **99**, 81–85 (1980).
40. Qian, J. *et al.* Electrochemical surface passivation of LiCoO_2 particles at ultrahigh voltage and its applications in lithium-based batteries. *Nature Communications* **9**, 4918 (2018).

41. Xie, Y., Jin, Y. & Xiang, L. Li-rich layered oxides: Structure, capacity and voltage fading mechanisms and solving strategies. *Particuology* **61**, 1–10 (2022).
42. Duan, J. *et al.* Building Safe Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Review. *Electrochemical Energy Reviews* **3**, 1–42 (2020).
43. Andre, D. *et al.* Future generations of cathode materials: An automotive industry perspective. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 6709–6732 (2015).
44. Liu, W. *et al.* Nickel-Rich Layered Lithium Transitional-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie* **127**, 4518–4536 (2015).
45. Sari, H. M. K. & Li, X. Controllable Cathode–Electrolyte Interface of Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ for Lithium Ion Batteries: A Review. *Advanced Energy Materials* **9**, 1901597 (2019).
46. Choi, J., Alvarez, E., Arunkumar, T. A. & Manthiram, A. Proton Insertion into Oxide Cathodes during Chemical Delithiation. *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, A241 (2006).
47. Manthiram, A., Murugan, A. V., Sarkar, A. & Muraliganth, T. Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion. *Energy and Environmental Science* **1**, 621–638 (2008).
48. Chang, L. *et al.* *International Journal of Energy Research* **46**, 23145–23172 (2022).
49. Laubach, S. *et al.* Changes in the crystal and electronic structure of LiCoO₂ and LiNiO₂ upon Li intercalation and de-intercalation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3278–3289 (2009).
50. Manthiram, A., Knight, J. C., Myung, S. T., Oh, S. M. & Sun, Y. K. Nickel-Rich and Lithium-Rich Layered Oxide Cathodes: Progress and Perspectives. *Advanced Energy Materials* **6**, 1501010 (2016).
51. Schoonman, J., Tuller, H. L. & Kelder, E. M. Defect chemical aspects of lithium-ion battery cathodes. *Journal of Power Sources* **81–82**, 44–48 (1999).
52. Broussely, M., Pertion, F., Labat, J., Staniewin, R. J. & Romero, A. Li/LixNiO₂ and Li/LixCoO₂ rechargeable systems: comparative study and performance of practical cells. *Journal of Power Sources* **43–44**, 209–216 (1993).
53. Reimers, J. N., Rossen, E., Jones, C. D. & Dahn, J. R. Structure and electrochemistry of LixFeyNi_{1-y}O₂. *Solid State Ionics* **61**, 335–344 (1993).
54. Luo, Y. hong *et al.* Nickel-rich and cobalt-free layered oxide cathode materials for lithium ion batteries. *Energy Storage Materials* **50**, 274–307 (2022).

55. Britala, L., Marinaro, M. & Kucinskis, G. A review of the degradation mechanisms of NCM cathodes and corresponding mitigation strategies. *Journal of Energy Storage* **73**, 108875 (2023).
56. Yoon, C. S., Jun, D.-W., Myung, S.-T. & Sun, Y.-K. Structural Stability of LiNiO₂ Cycled above 4.2 V. *ACS Energy Letters* **2**, 1150–1155 (2017).
57. Schipper, F. *et al.* Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society* **164**, A6220–A6228 (2017).
58. Rozier, P. & Tarascon, J. M. Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges. *Journal of The Electrochemical Society* **162**, A2490–A2499 (2015).
59. Choi, J. U., Voronina, N., Sun, Y. K. & Myung, S. T. Recent Progress and Perspective of Advanced High-Energy Co-Less Ni-Rich Cathodes for Li-Ion Batteries: Yesterday, Today, and Tomorrow. *Advanced Energy Materials* **10**, 2002027 (2020).
60. Noerochim, L., Suwarno, S., Idris, N. H. & Dipojono, H. K. Recent development of nickel-rich and cobalt-free cathode materials for lithium-ion batteries. *Batteries* **7**, 1–16 (2021).
61. Zhang, S., Ma, J., Hu, Z., Cui, G. & Chen, L. Identifying and Addressing Critical Challenges of High-Voltage Layered Ternary Oxide Cathode Materials. *Chemistry of Materials* **31**, 6033–6065 (2019).
62. Yoon, C. S. *et al.* Self-Passivation of a LiNiO₂ Cathode for a Lithium-Ion Battery through Zr Doping. *ACS Energy Letters* **3**, 1634–1639 (2018).
63. Jamil, S. *et al.* Significance of gallium doping for high Ni, low Co/Mn layered oxide cathode material. *Chemical Engineering Journal* **441**, 135821 (2022).
64. Aishova, A., Park, G. T., Yoon, C. S. & Sun, Y. K. Cobalt-Free High-Capacity Ni-Rich Layered Li[Ni_{0.9}Mn_{0.1}]O₂ Cathode. *Advanced Energy Materials* **10**, www.advenergymat.de1903179 (2020).
65. Yoon, C. S. *et al.* Cation Ordering of Zr-Doped LiNiO₂ Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials* **30**, 1808–1814 (2018).
66. Li, J. *et al.* Facilitating the Operation of Lithium-Ion Cells with High-Nickel Layered Oxide Cathodes with a Small Dose of Aluminum. *Chemistry of Materials* **30**, 3101–3109 (2018).

67. Cao, G. *et al.* Synthesis of a fine $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries: Via a solvothermal route and its improved high-temperature cyclic performance. *RSC Advances* **10**, 9917–9923 (2020).
68. Noh, H. J., Youn, S., Yoon, C. S. & Sun, Y. K. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **233**, 121–130 (2013).
69. Kim, U. H. *et al.* Heuristic solution for achieving long-term cycle stability for Ni-rich layered cathodes at full depth of discharge. *Nature Energy* **5**, 860–869 (2020).
70. Chu, B., You, L., Li, G., Huang, T. & Yu, A. Revealing the Role of W-Doping in Enhancing the Electrochemical Performance of the $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode at 4.5 V. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 7308–7316 (2021).
71. Muralidharan, N. *et al.* $\text{LiNi}_x\text{Fe}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, a new cobalt-free layered cathode material for advanced Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **471**, 228389 (2020).
72. Muralidharan, N. *et al.* Lithium Iron Aluminum Nickelate, $\text{LiNi}_x\text{Fe}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ —New Sustainable Cathodes for Next-Generation Cobalt-Free Li-Ion Batteries. *Advanced Materials* **32**, 2002960 (2020).
73. Mu, L. *et al.* The sensitive surface chemistry of Co-free, Ni-rich layered oxides: identifying experimental conditions that influence characterization results. *Journal of Materials Chemistry A* **8**, 17487–17497 (2020).
74. Mu, L. *et al.* Structural and Electrochemical Impacts of Mg/Mn Dual Dopants on the LiNiO_2 Cathode in Li-Metal Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces* **12**, 12874–12882 (2020).
75. Seong, W. M. & Manthiram, A. Complementary Effects of Mg and Cu Incorporation in Stabilizing the Cobalt-Free LiNiO_2 cathode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces* **12**, 43653–43664 (2020).
76. Li, W., Lee, S. & Manthiram, A. High-Nickel NMA: A Cobalt-Free Alternative to NMC and NCA Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **32**, 2002718 (2020).
77. Wu, F. *et al.* An Optimized Synthetic Process for the Substitution of Cobalt in Nickel-Rich Cathode Materials. *Acta Physico - Chimica Sinica* **38**, 2007017 (2021).
78. Kim, U. H. *et al.* Microstructure Engineered Ni-Rich Layered Cathode for Electric Vehicle Batteries. *Advanced Energy Materials* **11**, (2021).

79. Liu, D. *et al.* Revealing the Effect of Ti Doping on Significantly Enhancing Cyclic Performance at a High Cutoff Voltage for Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **7**, 10661–10669 (2019).
80. Mei, C. *et al.* Stabilization of crystal and interfacial structure of Ni-rich cathode material by vanadium-doping. *Journal of Colloid and Interface Science* **617**, 193–203 (2022).
81. Tan, X. *et al.* Al, Zr dual-doped cobalt-free nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International* **33**, 108–115 (2023).
82. Kim, J. *et al.* Prospect and Reality of Ni-Rich Cathode for Commercialization. *Advanced Energy Materials* **8**, 1702028 (2018).
83. Myung, S. T. *et al.* Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives. *ACS Energy Letters* **2**, 196–223 (2017).
84. Schmuch, R., Wagner, R., Hörpel, G., Placke, T. & Winter, M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nature Energy* **3**, 267–278 (2018).
85. Li, W., Erickson, E. M. & Manthiram, A. High-nickel layered oxide cathodes for lithium-based automotive batteries. *Nature Energy* **5**, 26–34 (2020).
86. Buyer's Guide. Metal prices. .
87. Saadoun, I. & Delmas, C. On the $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ System. *Journal of Solid State Chemistry* **136**, 8–15 (1998).
88. Zhecheva, E. & Stoyanova, R. Stabilization of the layered crystal structure of LiNiO_2 by Co-substitution. *Solid State Ionics* **66**, 143–149 (1993).
89. Ammundsen, B. & Paulsen, J. Novel Lithium-Ion Cathode Materials Based on Layered Manganese Oxides. *Advanced Materials* **13**, 943–956 (2001).
90. Ohzuku, T. & Makimura, Y. Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: A possible alternative to LiCoO_2 for advanced Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters* 744–745 (2001) doi:<https://doi.org/10.1246/cl.2001.744>.
91. Hwang, B. J., Tsai, Y. W., Carlier, D. & Ceder, G. A combined computational/experimental study on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. *Chemistry of Materials* **15**, 3676–3682 (2003).

92. Zheng, J., Kan, W. H. & Manthiram, A. Role of Mn Content on the Electrochemical Properties of Nickel-Rich Layered $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1+x}\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.08$) Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 6926–6934 (2015).
93. Kim, M. H., Shin, H. S., Shin, D. & Sun, Y. K. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ via co-precipitation. *Journal of Power Sources* **159**, 1328–1333 (2006).
94. Klein, S. *et al.* Exploiting the Degradation Mechanism of NCM523 Graphite Lithium-Ion Full Cells Operated at High Voltage. *ChemSusChem* **14**, 595–613 (2021).
95. Geldasa, F. T., Kebede, M. A., Shura, M. W. & Hone, F. G. Identifying surface degradation, mechanical failure, and thermal instability phenomena of high energy density Ni-rich NCM cathode materials for lithium-ion batteries: a review. *RSC Adv.* **12**, 5891–5909 (2022).
96. Harlow, J. E. *et al.* A Wide Range of Testing Results on an Excellent Lithium-Ion Cell Chemistry to be used as Benchmarks for New Battery Technologies. *J. Electrochem. Soc.* **166**, A3031 (2019).
97. Li, T. *et al.* Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Energ. Rev.* **3**, 43–80 (2020).
98. Edge, J. S. *et al.* Lithium ion battery degradation: what you need to know. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 8200–8221 (2021).
99. Zheng, J. *et al.* Ni/Li Disordering in Layered Transition Metal Oxide: Electrochemical Impact, Origin, and Control. *Acc. Chem. Res.* **52**, 2201–2209 (2019).
100. Zhu, Y. *et al.* Effect of Ni^{2+} on Lithium-Ion Diffusion in Layered $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ Materials. *Crystals* **11**, 465 (2021).
101. Yu, H. *et al.* Study of the lithium/nickel ions exchange in the layered $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries: experimental and first-principles calculations. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1068–1078 (2014).
102. Li, S. *et al.* Direct Observation of Defect-Aided Structural Evolution in a Nickel-Rich Layered Cathode. *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 22092–22099 (2020).
103. Zheng, J., Yan, P., Estevez, L., Wang, C. & Zhang, J.-G. Effect of calcination temperature on the electrochemical properties of nickel-rich $\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ cathodes for lithium-ion batteries. *Nano Energy* **49**, (2018).

104. Hu, J.-P. *et al.* High-Rate Layered Cathode of Lithium-Ion Batteries through Regulating Three-Dimensional Agglomerated Structure. *Energies* **13**, 1602 (2020).
105. Peng, L., Zhu, Y., Khakoo, U., Chen, D. & Yu, G. Self-assembled LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ nanosheet cathodes with tunable rate capability. *Nano Energy* **17**, 36–42 (2015).
106. Orlova, E. D., Savina, A. A., Abakumov, S. A., Morozov, A. V. & Abakumov, A. M. Comprehensive Study of Li⁺/Ni²⁺ Disorder in Ni-Rich NMCs Cathodes for Li-Ion Batteries. *Symmetry* **13**, 1628 (2021).
107. Gao, S., Zhan, X. & Cheng, Y.-T. Structural, electrochemical and Li-ion transport properties of Zr-modified LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ positive electrode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **410–411**, 45–52 (2019).
108. Hestenes, J. C., Sadowski, J. T., May, R. & Marbella, L. E. Transition Metal Dissolution Mechanisms and Impacts on Electronic Conductivity in Composite LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode Films. *ACS Mater. Au* **3**, 88–101 (2023).
109. Kitz, P. G., Novák, P. & Berg, E. J. Influence of Water Contamination on the SEI Formation in Li-Ion Cells: An Operando EQCM-D Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 15934–15942 (2020).
110. Teichert, P., Eshetu, G. G., Jahnke, H. & Figgemeier, E. Degradation and Aging Routes of Ni-Rich Cathode Based Li-Ion Batteries. *Batteries* **6**, 8 (2020).
111. Ivanishcheva, I. A., Ivanishchev, A. V. & Dixit, A. Positive effect of surface modification with titanium carbosilicide on performance of lithium-transition metal phosphate cathode materials. *Monatsh Chem* **150**, 489–498 (2019).
112. Yin, S. *et al.* Fundamental and solutions of microcrack in Ni-rich layered oxide cathode materials of lithium-ion batteries. *Nano Energy* **83**, 105854 (2021).
113. Kondrakov, A. O. *et al.* Anisotropic Lattice Strain and Mechanical Degradation of High- and Low-Nickel NCM Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **121**, 3286–3294 (2017).
114. Ryu, H.-H., Park, K.-J., Yoon, C. S. & Sun, Y.-K. Capacity Fading of Ni-Rich Li[Ni_xCo_yMn_{1-x-y}]O₂ (0.6 ≤ x ≤ 0.95) Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: Bulk or Surface Degradation? *Chem. Mater.* **30**, 1155–1163 (2018).

115. Sim, S.-J., Lee, S.-H., Jin, B.-S. & Kim, H.-S. Effects of lithium tungsten oxide coating on $\text{LiNi}_0.90\text{Co}_0.05\text{Mn}_0.05\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **481**, 229037 (2021).
116. Lim, J.-M. *et al.* Intrinsic Origins of Crack Generation in Ni-rich $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.1\text{Mn}_0.1\text{O}_2$ Layered Oxide Cathode Material. *Sci Rep* **7**, 39669 (2017).
117. Butt, A. *et al.* Recent Advances in Enhanced Performance of Ni-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries: A Review. *Energy Technology* **10**, 2100775 (2022).
118. Yan, W., Yang, S., Huang, Y., Yang, Y., & Guohui Yuan. A review on doping/coating of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **819**, 153048 (2020).
119. Ko, G. *et al.* Doping strategies for enhancing the performance of lithium nickel manganese cobalt oxide cathode materials in lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials* **60**, 102840 (2023).
120. Salgado, R. M. *et al.* The Latest Trends in Electric Vehicles Batteries. *Molecules* **26**, 3188 (2021).
121. Maier, J. Doping Strategies in Inorganic and Organic Materials. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **643**, 2083–2087 (2017).
122. Yan, J. *et al.* Recent progress on the modification of high nickel content NCM: Coating, doping, and single crystallization. *Interdisciplinary Materials* **1**, 330–353 (2022).
123. Wang, M., Chen, Y., Zhang, L. & Chen, L. The doping effect on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_0.305\text{Mn}_0.33\text{Co}_0.33\text{M}_0.025\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Y}, \text{Cr}$) for lithium-ion batteries. in *2013 International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment* vol. 2 532–536 (2013).
124. Weigel, T. *et al.* Structural and Electrochemical Aspects of $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.1\text{Mn}_0.1\text{O}_2$ Cathode Materials Doped by Various Cations. *ACS Energy Lett.* **4**, 508–516 (2019).
125. Zhu, Z. *et al.* Enhanced structural and electrochemical stability of $\text{LiNi}_0.83\text{Co}_0.11\text{Mn}_0.06\text{O}_2$ cathodes by zirconium and aluminum co-doping for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources* **498**, 229857 (2021).
126. Rajkamal, A. & Kim, H. Formation of Pillar-Ions in the Li Layer Decreasing the Li/Ni Disorder and Improving the Structural Stability of Cation-Doped Ni-Rich $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.1\text{Mn}_0.1\text{O}_2$: A First-Principles Verification. *ACS Appl. Energy Mater.* **4**, 14068–14079 (2021).

127. Ghorbanzadeh, M., Allahyari, E., Riahiyar, R. & Hadavi, S. M. M. Effect of Al and Zr co-doping on electrochemical performance of cathode $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ for Li-ion battery. *J Solid State Electrochem* **22**, 1155–1163 (2018).
128. Eilers-Rethwisch, M., Winter, M. & Schappacher, F. M. Synthesis, electrochemical investigation and structural analysis of doped $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2-x}\text{M}_x]\text{O}_2$ ($x = 0, 0.05$; $M = \text{Al, Fe, Sn}$) cathode materials. *Journal of Power Sources* **387**, 101–107 (2018).
129. Li, G. *et al.* Effect of Trace Al Surface Doping on the Structure, Surface Chemistry and Low Temperature Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode. *Electrochimica Acta* **212**, 399–407 (2016).
130. Chen, Q., Du, C., Qu, D., Zhang, X. & Tang, Z. Synthesis and characterization of Zr-doped $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries. *RSC Adv.* **5**, 75248–75253 (2015).
131. Schipper, F. *et al.* Stabilizing nickel-rich layered cathode materials by a high-charge cation doping strategy: zirconium-doped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$. *J. Mater. Chem. A* **4**, 16073–16084 (2016).
132. Liu, S. *et al.* Comparative studies of zirconium doping and coating on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material at elevated temperatures. *Journal of Power Sources* **396**, 288–296 (2018).
133. Dahiya, P. P., Ghanty, C., Sahoo, K., Basu, S. & Majumder, S. B. Suppression of Voltage Decay and Improvement in Electrochemical Performance by Zirconium Doping in Li-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **165**, A3114 (2018).
134. Wang, D. *et al.* Role of zirconium dopant on the structure and high voltage electrochemical performances of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **188**, 48–56 (2016).
135. Li, J., Zhang, M., Zhang, D., Yan, Y. & Li, Z. An effective doping strategy to improve the cyclic stability and rate capability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode. *Chemical Engineering Journal* **402**, 126195 (2020).
136. Li, H. *et al.* Niobium doping of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode materials with enhanced structural stability and electrochemical performance. *Ceramics International* **46**, 23773–23779 (2020).
137. Teng, T. *et al.* High-Ni layered $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ modified by Nb for Li-ion batteries. *Ceramics International* **48**, 8680–8688 (2022).

138. Zhao, L., Wu, Q. & Wu, J. Improving rate performance of cathode material $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ via niobium doping. *J Solid State Electrochem* **22**, 2141–2148 (2018).
139. Nico, C., Monteiro, T. & Graça, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science* **80**, 1–37 (2016).
140. Xin, F. *et al.* What is the Role of Nb in Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries? *ACS Energy Lett.* **6**, 1377–1382 (2021).
141. Lv, C. *et al.* 1D Nb-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanostructures as excellent cathodes for Li-ion battery. *Electrochimica Acta* **297**, 258–266 (2019).
142. Instituto Brasileiro de Mineração. *Brazil Country Mining Guide 2023*.
143. Lv, Y. *et al.* A review of nickel-rich layered oxide cathodes: synthetic strategies, structural characteristics, failure mechanism, improvement approaches and prospects. *Applied Energy* **305**, 117849 (2022).
144. Bensalah, N. & Dawood, H. Review on synthesis, characterizations, and electrochemical properties of cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Material Science & Engineering* **5**, 1000258 (2016).
145. Uddin, M. J., Alaboina, P. K. & Cho, S. J. Nanostructured cathode materials synthesis for lithium-ion batteries. *Materials Today Energy* **5**, 138–157 (2017).
146. Li, H., Xu, Q., Shi, X. X., Song, D. W. & Zhang, L. Q. Electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ with different synthesis methods. *Rare Metals* **34**, 580–585 (2015).
147. Dong, H. & Koenig, G. M. A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced: Via coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials. *CrystEngComm* **22**, 1514–1530 (2020).
148. Xu, Z. *et al.* Effects of precursor, synthesis time and synthesis temperature on the physical and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ cathode materials. *Journal of Power Sources* **248**, 180–189 (2014).
149. Bomme, A. V. & Dahn, J. R. Analysis of the growth mechanism of coprecipitated spherical and dense nickel, manganese, and cobalt-containing hydroxides in the presence of aqueous ammonia. *Chemistry of Materials* **21**, 1500–1503 (2009).
150. Kong, J. Z. *et al.* High-capacity $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ lithium-ion battery cathode synthesized using a green chelating agent. *Journal of Solid State Electrochemistry* **18**, 181–188 (2014).

151. Zhang, S. Characterization of high tap density $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material synthesized via hydroxide co-precipitation. *Electrochimica Acta* **52**, 7337–7342 (2007).
152. Liang, L. *et al.* Co-precipitation synthesis of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ precursor and characterization of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for secondary lithium batteries. *Electrochimica Acta* **130**, 82–89 (2014).
153. Shaju, K. M. & Bruce, P. G. Macroporous $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: A High-Power and High-Energy Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **18**, 2330–2334 (2006).
154. Danks, A. E., Hall, S. R. & Schnepf, Z. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons* **3**, 91–112 (2016).
155. Li, W. *et al.* The effect of chelating agent on synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$. *SN Applied Sciences* **2**, 1–8 (2020).
156. Wang, C. C., Jarvis, K. A., Ferreira, P. J. & Manthiram, A. Effect of synthesis conditions on the first charge and reversible capacities of lithium-rich layered oxide cathodes. *Chemistry of Materials* **25**, 3267–3275 (2013).
157. Singh, G., Sil, A., Ghosh, S. & Panwar, A. Effect of citric acid content on synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and its electrochemical characteristics. *Ceramics International* **36**, 1831–1836 (2010).
158. He, D., Guo, Q., Yin, H., Li, J. & Gong, Z. Sol-gel combustion synthesis of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ as cathode materials for lithium ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science* **12**, 455–465 (2017).
159. Song, M. Y. & Lee, R. Synthesis by sol-gel method and electrochemical properties of LiNiO_2 cathode material for lithium secondary battery. *Journal of power sources* **111**, 97–103 (2022).
160. Tan, L. & Liu, H. High rate charge-discharge properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized via a low temperature solid-state method. *Solid State Ionics* **181**, 1530–1533 (2010).
161. Pan, C. C. *et al.* Recent development of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$: Impact of micro/nano structures for imparting improvements in lithium batteries. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* **23**, 108–119 (2013).
162. Yamada, S., Fujiwara, M. & Kanda, M. Synthesis and properties of LiNiO_2 as cathode material for secondary batteries. *Journal of Power Sources* **54**, 20–213 (1995).

163. Li, J., Xiong, S., Liu, Y., Ju, Z. & Qian, Y. High electrochemical performance of monodisperse NiCo₂O₄ mesoporous microspheres as an anode material for Li-ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces* **5**, 981–988 (2013).
164. Fu, C. *et al.* One-step calcination-free synthesis of multicomponent spinel assembled microspheres for high-performance anodes of Li-ion batteries: A case study of MnCo₂O₄. *ACS Applied Materials and Interfaces* **6**, 2439–2449 (2014).
165. Reddy, M. V. *et al.* Nano-ZnCo₂O₄ Material Preparation by Molten Salt Method and Its Electrochemical Properties for Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **158**, A1423 (2011).
166. Cao, G. *et al.* Towards superior high-rate cyclability of fine LiNi_{0.88}Co_{0.12}O₂ cathode materials for lithium-ion battery via a solvothermal routine. *Materials Letters* **246**, 169–173 (2019).
167. Ye, N., Yan, T., Jiang, Z., Wu, W. & Fang, T. A review: Conventional and supercritical hydro/solvothermal synthesis of ultrafine particles as cathode in lithium battery. *Ceramics International* **44**, 4521–4537 (2018).
168. Essehli, R. *et al.* Hydrothermal synthesis of Co-free NMA cathodes for high performance Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **545**, 231938 (2022).
169. Shi, Y., Zhang, M., Fang, C. & Meng, Y. S. Urea-based hydrothermal synthesis of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material for Li-ion battery. *Journal of Power Sources* **394**, 114–121 (2018).
170. Lu, J., Wu, T. & Amine, K. State-of-the-art characterization techniques for advanced lithium-ion batteries. *Nature Energy* **2**, 17011 (2017).
171. Huang, J. Y. *et al.* In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO₂ nanowire electrode. *Science* **330**, 1515–1520 (2010).
172. Skoog, D., West, D., Holler, J. & Crouch, S. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. (Cengage Learning, 2014).
173. Kröger, T.-N., Wiemers-Meyer, S., Harte, P., Winter, M. & Nowak, S. Direct Multielement Analysis of Polydisperse Microparticles by Classification-Single-Particle ICP-OES in the Field of Lithium-Ion Battery Electrode Materials. *Anal. Chem.* **93**, 7532–7539 (2021).
174. Abraham, J., Mohammed, A. P., Kumar, M. P. A., George, S. C. & Thomas, S. Thermoanalytical techniques of nanomaterials. in *Characterization of Nanomaterials:*

Advances and Key Technologies 213–236 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-08-101973-3.00008-0.

175. Abd-Elghany, M. & Klapötke, T. M. A review on differential scanning calorimetry technique and its importance in the field of energetic materials. *Physical Sciences Reviews* **3**, 20170103 (2018).

176. Sarfraz, A., Raza, A. H., Mirzaeian, M., Abbas, Q. & Raza, R. Electrode Materials for Fuel Cells. in *Encyclopedia of Smart Materials* 341–356 (Elsevier, 2021). doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11742-4.

177. Zuo, W. *et al.* Li-rich cathodes for rechargeable Li-based batteries: Reaction mechanisms and advanced characterization techniques. *Energy and Environmental Science* **13**, 4450–4497 (2020).

178. Brundle, C. R., Evans, C. A. J. & Wilson, S. *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*. (Butterworth-Heinemann, 1992).

179. Allen, L. J., D'Alfonso, A. J., Freitag, B. & Klenov, D. O. Chemical mapping at atomic resolution using energy-dispersive X-ray spectroscopy. *Materials Research Society Bulletin* **37**, 47–52 (2012).

180. Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela & Aboul-Enein, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* vol. 45 289–299 (2015).

181. Ameh, E. S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **105**, 3289–3302 (2019).

182. Holder, C. F. & Schaak, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano* **13**, 7359–7365 (2019).

183. Rietveld, H. M. The Rietveld method. *Physica Scripta* **89**, 098002 (2014).

184. Sun, H. *et al.* Enabling high rate performance of Ni-rich layered oxide cathode by uniform titanium doping. *Materials Today Energy* **13**, 145–151 (2019).

185. Zhu, W. *et al.* Application of Operando X-ray Diffraction and Raman Spectroscopies in Elucidating the Behavior of Cathode in Lithium-Ion Batteries. *Frontiers in Energy Research* **6**, 1–16 (2018).

186. Bak, S. M., Shadike, Z., Lin, R., Yu, X. & Yang, X. Q. In situ/operando synchrotron-based X-ray techniques for lithium-ion battery research. *NPG Asia Materials* **10**, 563–580 (2018).

187. Mo, Y. *et al.* Correlating structural changes of the improved cyclability upon Nd-substitution in $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$ cathode materials. *Energy Storage Materials* **18**, 260–268 (2019).
188. Qian, D., Ma, C., More, K. L., Meng, Y. S. & Chi, M. Advanced analytical electron microscopy for lithium-ion batteries. *NPG Asia Materials* **7**, 1–12 (2015).
189. Kim, U. H. *et al.* Pushing the limit of layered transition metal oxide cathodes for high-energy density rechargeable Li ion batteries. *Energy and Environmental Science* **11**, 1271–1279 (2018).
190. Zhang, X., Tan, Q. H., Wu, J. B., Shi, W. & Tan, P. H. Review on the Raman spectroscopy of different types of layered materials. *Nanoscale* **8**, 6435–6450 (2016).
191. Flores, E., Novák, P. & Berg, E. J. In situ and Operando Raman spectroscopy of layered transition metal oxides for Li-ion battery cathodes. *Frontiers in Energy Research* **6**, 1–16 (2018).
192. Wood, K. N. & Teeter, G. XPS on Li-Battery-Related Compounds: Analysis of Inorganic SEI Phases and a Methodology for Charge Correction. *ACS Applied Energy Materials* **1**, 4493–4504 (2018).
193. Krishna, D. N. G. & Philip, J. Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. *Applied Surface Science Advances* **12**, 100332 (2022).
194. Greczynski, G. & Hultman, L. X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Progress in Materials Science* vol. 107 100591 (2020).
195. Yang, X. & Rogach, A. L. Electrochemical Techniques in Battery Research: A Tutorial for Nonelectrochemists. *Advanced Energy Materials* **9**, 1900747 (2019).
196. Talaie, E. *et al.* Methods and protocols for electrochemical energy storage materials research. *Chemistry of Materials* **29**, 90–105 (2017).
197. Marks, T., Trussler, S., Smith, A. J., Xiong, D. & Dahn, J. R. A Guide to Li-Ion Coin-Cell Electrode Making for Academic Researchers. *Journal of The Electrochemical Society* **158**, A51 (2011).
198. Dai, F. & Cai, M. Best practices in lithium battery cell preparation and evaluation. *Commun Mater* **3**, 1–6 (2022).

199. Trask, S. E. *et al.* From coin cells to 400 mAh pouch cells: Enhancing performance of high-capacity lithium-ion cells via modifications in electrode constitution and fabrication. *Journal of Power Sources* **259**, 233–244 (2014).
200. Bonnick, P. & Dahn, J. R. A Simple Coin Cell Design for Testing Rechargeable Zinc-Air or Alkaline Battery Systems. *Journal of The Electrochemical Society* **159**, A981–A989 (2012).
201. Ahmed, S., Nelson, P. A. & Dees, D. W. Study of a dry room in a battery manufacturing plant using a process model. *Journal of Power Sources* **326**, 490–497 (2016).
202. Li, D. & Zhou, H. Two-phase transition of Li-intercalation compounds in Li-ion batteries. *Materials Today* **17**, 451–463 (2014).
203. Pastor-Fernández, C., Yu, T. F., Widanage, W. D. & Marco, J. Critical review of non-invasive diagnosis techniques for quantification of degradation modes in lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **109**, 138–159 (2019).
204. Chebiam, R. V., Kannan, A. M., Prado, F. & Manthiram, A. Comparison of the chemical stability of the high energy density cathodes of lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* **3**, 624–627 (2001).
205. Kim, T. *et al.* Applications of voltammetry in lithium ion battery research. *Journal of Electrochemical Science and Technology* **11**, 14–25 (2020).
206. Kisu, K. *et al.* Electrochemical kinetics of nanostructure LiFePO₄/graphitic carbon electrodes. *Electrochemistry Communications* **72**, 10–14 (2016).
207. Elgrishi, N. *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* **95**, 197–206 (2018).
208. Meddings, N. *et al.* Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review. *Journal of Power Sources* **480**, 228742 (2020).
209. Schuster, S. F., Brand, M. J., Campestrini, C., Gleissenberger, M. & Jossen, A. Correlation between capacity and impedance of lithium-ion cells during calendar and cycle life. *Journal of Power Sources* **305**, 191–199 (2016).
210. Wang, X., Wei, X. & Dai, H. Estimation of state of health of lithium-ion batteries based on charge transfer resistance considering different temperature and state of charge. *Journal of Energy Storage* **21**, 618–631 (2019).

211. Xu, J., Mi, C. C., Cao, B. & Cao, J. A new method to estimate the state of charge of lithium-ion batteries based on the battery impedance model. *Journal of Power Sources* **233**, 277–284 (2013).
212. Rui, X. H., Ding, N., Liu, J., Li, C. & Chen, C. H. Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material. *Electrochimica Acta* **55**, 2384–2390 (2010).
213. Santos, J. P. A. dos *et al.* Best practices for electrochemical characterization of supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry* **80**, 265–283 (2023).
214. Choi, W., Shin, H. C., Kim, J. M., Choi, J. Y. & Yoon, W. S. Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for lithium-ion batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology* **11**, 1–13 (2020).
215. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*. (Wiley-Interscience, 2005).
216. Ryu, H. H. *et al.* $\text{Li}[\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.09}\text{W}_{0.01}]\text{O}_2$: A New Type of Layered Oxide Cathode with High Cycling Stability. *Advanced Energy Materials* **9**, 1902698 (2019).

CHAPTER II

Enhanced cyclability and energy density of mid-nickel layered oxide cathode material $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ by niobium doping via solvothermal method.

ABSTRACT

Ni-based layered oxide materials are one of the most promising cathode materials for the new generation of lithium-ion batteries because of their higher energy capacity. This work aims to synthesize Nb-doped $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ materials via the solvothermal and solid-state methods to enhance the cyclability and energy density of the layered oxide cathode. The effects of Nb doping on the microstructure and the electrochemical performance of the cathodes were investigated. The structural lattice parameters expanded due to the larger ionic radius of the Nb dopant. The $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cation mixing degree was also reduced with the Nb introduction, especially for Nb0.5, Nb1.0, and Nb1.5 cathodes. It was found that Nb doping enhanced the electrochemical activity of $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$, increasing its initial discharge capacity to 169.61 mAhg^{-1} when 1% of Nb was used as a dopant in contrast to the capacity of 149.45 mAhg^{-1} presented by the pristine material. The modified 1.0Nb-NCM material shows remarkable cycling at the rate of 1 C (2.8–4.3 V) with a capacity retention of 92.7% after 100 cycles. This work suggests a rational strategy for high-performance cathode for lithium-ion batteries, proposing the extension of Nb doping to enhance Ni-mid material's cyclability.

Keywords: Lithium-ion battery; nickel layered oxide cathode; solvothermal synthesis; Nb-doped cathodes.

1. INTRODUCTION

The great demand for better energy storage systems due to the continuous electrification of internal combustion engine vehicles has accelerated the pursuit of high-energy-density cathode materials.¹ In this context, Ni-based oxide cathodes, especially the $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{Co}_x\text{O}_2$ (NMC) family, are deemed the most suitable candidates for advanced cathode material due to their versatile properties depending on their different transition metal compositions.²

NMC materials offer a comprehensive design possibility, but their compositions strongly influence their structural stability, chemical stability, and capacity.³ Contrasted to symmetrical three-component materials (such as $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, etc.), the asymmetric three-component material (such as $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) is capable of balancing the energy density, power density, and safety.⁴ As a result, the mid-nickel content materials ($0.5 < \text{Ni} < 0.7$) have gained prominence due to their applicability in the EV market.⁵

Despite impressive progress in developing NMC materials, some failure mechanisms remain challenging.^{6,7} NMC cathodes with $\text{Ni} > 0.5$ can exhibit capacity fade during long-term cycling and poor rate capacity due to $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ site exchange caused by the similar radius of Li^+ (0.76 Å) / Ni^{2+} (0.69 Å).^{8,9} Additionally, severe crystal structure degradation is induced by microcracks formation in cathode particles and spontaneous side reactions between the cathode's surface and electrolyte during the charge and discharge process.¹⁰⁻¹²

Due to its feasibility, low cost, and high controllability, elemental doping is the most prominent approach to mitigating NMC cathode failure mechanisms.^{13,14} The structural incorporation of small amounts of metals, such as Al, Ti, Nb, Zr, W, Te, or Mo, has significantly improved pristine cathodes' structural and electrochemical properties.^{13,15-18} Although most doping elements have electrochemically inactive properties, they have several purposes: (1) increasing the electronic and ionic conductivity of the cathode; (2) restraining migration of Ni^{2+} ions to the Li layers, decreasing the cation mixing, and (3) suppressing oxygen release by strengthening transition metal oxide bond.^{19,20}

Among the doping metals, niobium (Nb) has garnered considerable attention in recent years.²¹ Some studies have demonstrated that Nb is fundamental in developing NMC materials with fast charging capabilities, stable delivery of high energy densities, improved safety, and long-term cyclability.²²⁻²⁴ Due to its multi-benefits and the stronger bond energy of Nb-O, Nb doping can enhance the performance of various NMC compositions.^{22,25,26} Although the doping method is known to be used in high-nickel materials, few scientific studies explore the potential

of Nb as a dopant in mid-nickel cathodes.²⁷ Therefore, the Nb doping effects on the microstructure and electrochemical performance of the mid-NMC cathodes deserve further investigation.

Here, we report the development of $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (Pr = pristine) cathode synthesized by solvothermal method followed by solid-state reaction. Additionally, a series of Pr cathodes doped with 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0 mol% Nb (denoted 0.5Nb, 1Nb, 1.5 Nb, and 2Nb, respectively) were prepared to investigate the effect of Nb doping on the microstructure and electrochemical performance of the modified materials.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Synthesis of pristine and Nb-doped $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ (NMC) cathodes

Briefly, the cathode materials were prepared by a two-step process.

In the first step, an NMC precursor was synthesized by a solvothermal routine in a high-pressure reactor. Here, the ideal synthesis temperature and solvent's effect on the cathode's microstructure were investigated.

In the second step, the as-prepared precursor was mixed with a lithium source and sintered at elevated temperatures, resulting in a pristine NMC cathode. The doped samples were prepared by mixing an NMC precursor, lithium, and a niobium source and sintered at elevated temperatures.

2.1.1. NMC precursor synthesis

In the process of synthesis of NMC precursor, stoichiometric amounts of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with a Ni:Mn:Co molar ratio of 0.55:0.25:0.20 were initially dissolved in 350 mL of ethanol solvent 97%. The metal salts and alcohol solvent were purchased from Sigma-Aldrich (Brazil) and Vetec (Brazil), respectively. The total concentration of metals in the solution was defined as 0.1 mol L^{-1} , and the solution pH was set to 3. The resulting mixture was transferred to a high-pressure and high-temperature hydrothermal reactor (Model 316L, Yanzheng) made of 316L stainless steel. The reactor was heated, as described below, according to the temperature conditions study for 12 hours. After heat treatment, the precipitates were collected by filtration, washed with absolute ethanol several times, and dried at $90 \text{ }^\circ\text{C}$ in a vacuum oven.

The reactor temperature was set at 170, 190, and 210 °C to investigate the effect of temperature on the stoichiometric composition of the precursor. Ethanol was chosen as solvent because it is the principal alcohol used in the cathode's synthesis by the solvothermal routine.²⁸⁻³¹. Additionally, using the best temperature condition, a comparative study using ethanol and isopropyl alcohol as a solvent was performed to assess the impact of the solvent on the cathode's microstructure.

2.1.2. Pristine and Nb-doped NMC materials

The precursors synthesized via ethanol (Et) and isopropanol (Iso) were used to prepare the pristine and Nb-doped cathodes. The bare powders were obtained by solid-state reaction. Precisely, as-prepared Et and Iso precursors were mixed with 5% excess lithium carbonate (Precursor:Li₂CO₃ = 1:1.05 wt%) using a mortar and pestle until complete homogenization. The mixed powder was maintained at 500 °C for 6h to burn off the organic compounds. The pretreated materials were again ground and then calcined at 900 °C for 12 h in the air to obtain the final cathode powders LiNi_{0.55}Mn_{0.25}Co_{0.20}O₂. The pristine cathodes from Et and Iso precursors were labeled Pr_{Et} or Pr_{Iso}, respectively.

The Nb-doped Li[NiMnCo]_{1-x}Nb_xO₂ materials were prepared using four different contents of niobium, labeled as Nb0.5 (x=0.005), Nb1.0 (x=0.01), Nb1.5 (x=0.015) and Nb2.0 (x=0.02). The precursor was mixed with the appropriate amount of Nb₂O₅ optical grade from Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) according to their respective molar ratios. For example, knowing the number of moles of Ni, Mn, and Co, it is possible to calculate the number of moles of Nb as follows: Nb/(Ni+Mn+Co+Nb) = 0.005 for Nb0.5 cathode. The same calculation was performed for Nb1.0, Nb1.5 and Nb2.0. The Nb-precursors (NMC precursor + Nb) were mixed with 5% excess lithium carbonate in each doped sample using a mortar and pestle until complete homogenization. The same calcination routine ascribed above was performed in this step.

2.2. Physical-chemical characterizations

2.2.1. Flame atomic spectroscopy

The flame atomic spectroscopy was used to quantitatively determine the stoichiometric composition of Ni, Co, Mn, and Li elements in the precursors and final cathode materials. All samples were digested in aqua regia solution (HCl:HNO₃ = 3:1 mol) using conventional heating

at 60 °C for 40 minutes. Then, they were analyzed in an Agilent Atomic Absorption Spectrometer, model Spectra 240FS AA. Ni, Co, and Mn were determined using the flame atomic absorption (FAAS) technique, while the quantification of lithium applied the flame atomic emission (FAES) mode. The instrumental parameters for each element are summarized in Table II-1.

Table II-1. Instrument parameters used in chemical quantification by flame atomic spectroscopy.

Element	Mode	Flame	Wavelength (nm)	Lamp
Ni	Atomic absorption	Air/acetylene	232	Ni-hollow cathode lamp
Mn	Atomic absorption	Air/acetylene	279.5	Mn-hollow cathode lamp
Co	Atomic absorption	Air/acetylene	240.7	Co-hollow cathode lamp
Li	Atomic emission	Air/acetylene	670.8	-

2.2.2. Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy

The morphology of the precursors and final cathode materials were examined via scanning electron microscopy technique (SEM). The SEM images were recorded at different magnifications using a JEOL JSM 6010LA scanning electron microscope operated with an accelerating voltage of 5 kV – 15kV with 10 mm as the working distance value. Additionally, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), an analytical technique integrated into an SEM microscope, was applied in the chemical characterization of the materials. The EDS provided the identification and semi-quantitative analysis of elements in each sample. With the simultaneous use of SEM, the EDS enabled elemental mapping of sample surfaces, investigating the spatial distribution of the elements in the materials.

2.2.3. X-ray diffraction

The crystal structure of the precursors and cathode materials was analyzed by an X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance) using Bragg-Brentano geometry with Cu-K α radiation (1.5418 Å) with the operating conditions of 40 kV and 40 mA. The XRD data of

precursors were collected in the 2θ range of $5^\circ - 85^\circ$ with a scan rate of $0.05^\circ/\text{s}$. The experimental diffractograms were compared with powder diffraction files (PDF) from the International Centre for Diffraction Data (ICDD).

The XRD data of the final cathodes were collected in the 2θ range of $10^\circ - 80^\circ$ with a scan rate of $0.03^\circ/\text{s}$. The Rietveld refinement was performed in the pristine and doped cathode materials XRD patterns to investigate the doping effect in the NMC's structural properties. The Rietveld method determined the cathodes' structural phase identification, lattice parameters, atomic positions, and atomic occupations. The Fullprof software (version 7.95) was used to develop all refinements.

Briefly, the Rietveld refinement consists of fitting a theoretical curve to the peaks of the experimental diffractogram, minimizing the difference between the experimental point pattern and the calculated point pattern.³² The function to be minimized by the method is given by Equation II-1, where $y_i(\text{obs})$ and $y_i(\text{calc})$ are, respectively, the experimental and calculated intensity at each $2\theta_i$ point of the XRD data, and w_j is a statistical parameter given by $w_j=1/y_i(\text{obs})$.

$$S = \sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2 \quad \text{Equation II-1}$$

The Rietveld method uses the mathematical method of least squares to define the parameters of the intensity equations that describe the profiles of experimental diffraction patterns.³³ The initially informed parameters are refined iteratively through a process whose convergence results in adjusting the theoretical curve to the experimental data.

The statistical R factors were used to assess the quality of the refinements. The profile factor (R_p) and weighted profile factor (R_{wp}) establish the deviations between the experimental and calculated points during the fitting.³⁴ The R factors are defined by the Equations II-2 and II-3.

$$R_p = \frac{\sum_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]}{\sum_i y_i(\text{obs})} \times 100 \quad \text{Equation II-2}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum_i w_i [y_i(\text{obs})]^2} \right]^{1/2} \times 100 \quad \text{Equation II-3}$$

where $y_i(\text{obs})$ and $y_i(\text{calc})$ are, respectively, experimental and calculated intensity in each $2\theta_i$ point of XRD data, and w_j is a statistical weight observed at the $2\theta_i$ point.

Another statistical parameter evaluated was the “goodness of fit” (χ^2), which is the relation between R_{wp} and an R expected (R_{exp}), as demonstrated by Equation II-4. The R_{exp} is the theoretical R_{wp} value defined by equation II-5.

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad \text{Equation II-4}$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i [y_i(obs)]^2} \right]^{1/2} \times 100 \quad \text{Equation II-5}$$

where N is the number of points in the diffractogram, P is the number of refined parameters, $y_i(obs)$ is the experimental intensity in each XRD data's $2\theta_i$ point, and w_j is a statistical weight observed at the $2\theta_i$ point.

According to the literature, R_p and R_{wp} values lower than 10% and a χ^2 lower than 3 indicate good data refinement.³⁴

2.3. Electrochemical characterizations

2.3.1. Preparation of NMC cathodes and cell assembly

The undoped and doped NMC samples were made into slurries for electrode fabrication. The cathode slurries consisted of the active material, acetylene black (Soltex), and polyvinylidene fluoride (PVdF) (Sigma-Aldrich) in a weight ratio of 80:10:10 in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) (Sigma-Aldrich). After thoroughly mixing, the resulting slurries were cast onto an Al sheet with a lab coater. The cathode electrodes were dried under vacuum at 80 °C overnight and punched using a 1.5 cm disc cutting machine. The discs were fabricated with an active mass loading of around 3-5 mg/cm² and transferred to an argon-filled glove box. The electrochemical cells were assembled in 2032 coin cell type with the following internal parts (Figure II-1): *i*) NMC samples as cathode; *ii*) a polypropylene separator; *iii*) a Li-metal anode, and *iv*) 1M LiPF₆ dissolved in ethylene carbonate/dimethyl carbonate (EC/DMC; 1: v/v; Sigma-Aldrich) as an electrolyte.

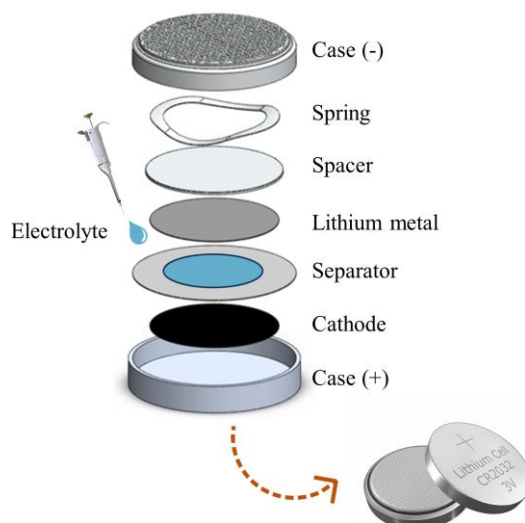


Figure II-1. Schematic representation of 2032 coin cell assembly.

Figure II-1 provides a schematic representation of the coin cell components and their assembly order. The coin cell structure comprises lower and upper cases, spacer, spring, separator, electrolyte, cathode, and anode. The role of the spacer is to provide consistency inside the coin cell, while the spring distributes the pressure applied during sealing. The separator is a membrane that physically isolates the cathode and anode, preventing potential short circuits.

2.3.2. Charge and discharge curves

At this moment, the electrochemical performance of the prepared undoped and doped NMC cathodes was evaluated by galvanostatic charge-discharge curves. In the first cycle, the coin cells were galvanostatically charged to 4.3 V (vs. Li/Li⁺) and discharged to 2.8 V at room temperature under 0.1 C-rate (1 C = 180mA g^{-1}). The fabricated cells were tested at various C-rates (0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, and 4 C) to investigate the rate capability of the prepared materials. Moreover, the cells were cycled at a current density of 1 C to compare the cycling performances of Nb-doped materials. All electrochemical tests were carried out on the Neware BTS 4000 battery cycler.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Physical-chemical characterizations

3.1.1. NMC precursors

3.1.1.1 Temperature condition analysis of solvothermal synthesis

The solvothermal route was performed using ethanol as a solvent medium to investigate the best temperature condition for synthesizing the NMC precursor. Figure II-2 presents the crystal structures of NMC precursor synthesized at 170, 190 and 210 °C for 12h.

According to Cao et al.²⁸ and Cheng et al.³¹ studies, ternary Ni-based precursors synthesized by solvothermal method can exhibit a mixture of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ and $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ compounds. Following this statement, the observed diffraction peaks of the precursor synthesized using ethanol were consistent with a mixture of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ (PDF#22-0752) and $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ (PDF#06-0144) phases. The structural crystalline correspondence with pure nickel materials patterns is due to the relatively higher content of nickel than manganese and cobalt in the precursor. As can be seen by XRD data, the increase in the temperature barely impacted the structure of the precursor material, resulting in high similarity in the XRD patterns for the three temperatures.

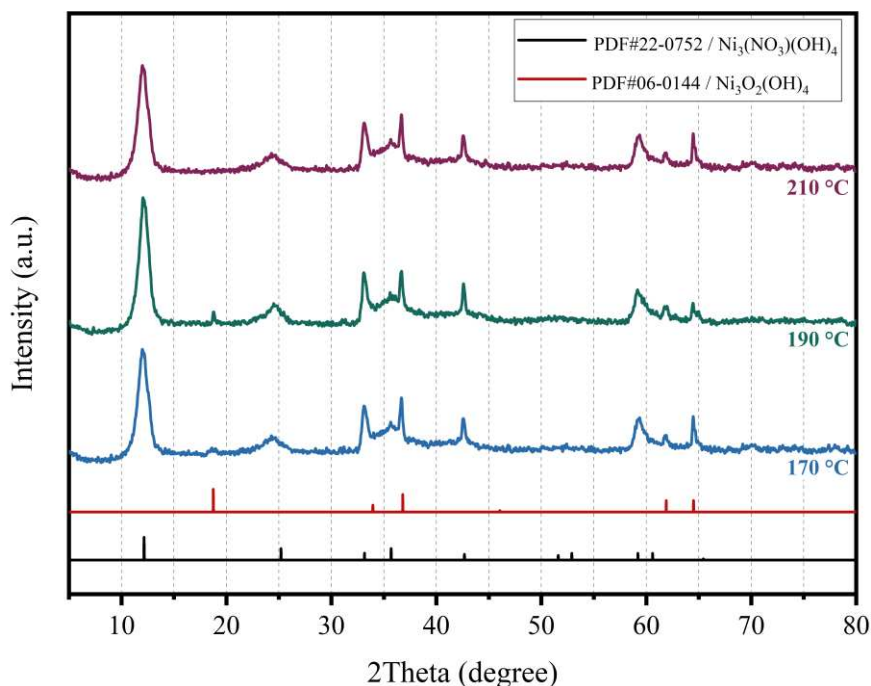
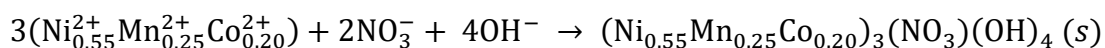
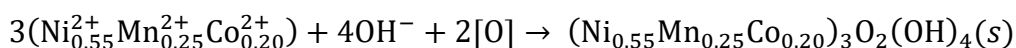
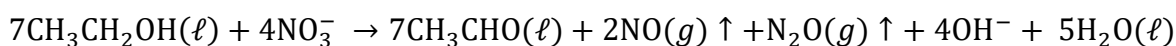


Figure II-2. XRD patterns of the NMC precursor synthesized at 170, 190, and 210 °C for 12h using ethanol. The red and black lines are, respectively, the corresponding peaks from XRD data of pure $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ and $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$.

Furthermore, Cao et al.²⁸ and Cheng et al.³¹ suggested that the precursor's formation mechanism starts with alcohol decomposition followed by the precipitation of the material. The main chemical steps could be explained by the reactions below:



Although the temperature did not impact the crystal structure, the stoichiometric composition of the precursor underwent significant changes.

Table II-2 shows the quantification of Ni, Mn, and Co metals performed by the FAAS technique. According to the results, the materials synthesized at 190 and 210 °C achieved the desired molar ratio with great accuracy compared to their respective theoretical molar ratio values. These results suggest that all metals were precipitated entirely during the reaction. On the other hand, when a temperature reaction decreases to 170°C, a reduced concentration of nickel and manganese is found, indicating an incomplete precipitation of these elements and reinforcing that the 170°C was not high enough to complete the reaction within 12h. As the

precursor composition almost did not change when the reaction temperature increased from 190 to 210°C, the former was chosen for subsequent experiments.

Table II-2. Stoichiometric composition of metals in the precursor according to temperature reaction.

	Metal	Metal concentration (mg/g)	Molar ratio	Theoretical molar ratio
170°C	Ni	168.95	0.4735	0.55
	Mn	89.29	0.2673	0.25
	Co	92.86	0.2592	0.20
190°C	Ni	254.43	0.5495	0.55
	Mn	108.33	0.2496	0.25
	Co	93.24	0.2007	0.20
210°C	Ni	253.95	0.5490	0.55
	Mn	108.43	0.2504	0.25
	Co	93.24	0.2005	0.20

3.1.1.2 Comparative study of ethanol and isopropyl alcohol as a solvothermal solvent and their effects on the microstructure of NMC precursor

Ethanol is the main alcohol solvent used in the solvothermal process due to its excellent vapor pressure value, resulting in a high-pressure during synthesis. The suitable pressure and temperature allow the precipitation of precursors. In this context, isopropyl alcohol was studied as an alternative solvent despite its lower (18.20 mmHg) vapor pressure than ethanol (49.49 mmHg).³⁵

Figure II-3 presents the crystal structures of NMC precursor synthesized with ethanol and isopropyl alcohol at 190 °C for 12h. As demonstrated previously, the observed diffraction peaks of ethanol precursor are consistent with a mixture of Ni(NO₃)₂(OH)₄ (PDF#22-0752) and Ni₃O₂(OH)₄ (PDF#06-0144) phases. However, when an isopropyl alcohol was used, the precursor only presented a pure phase of Ni₃(NO₃)₂(OH)₄. Therefore, the isopropyl routine did not show competition in forming solid compounds, leading to more organized precipitation of the precursor. The main chemical steps are similar to the ethanol route, and it is described as follows:

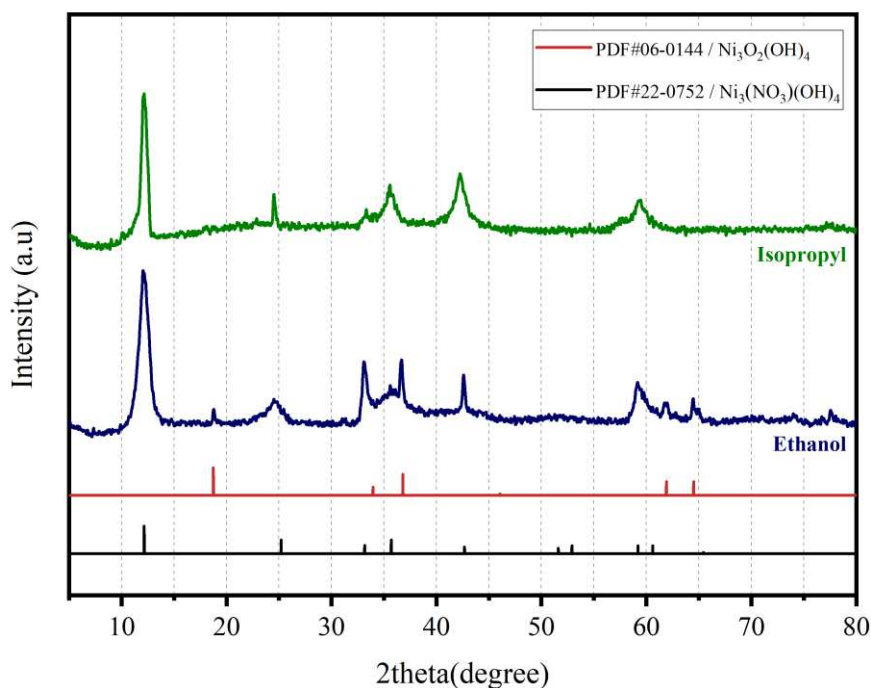
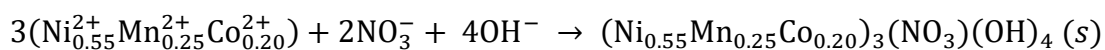
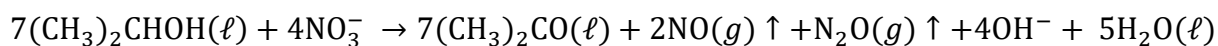


Figure II-3. XRD patterns of the NMC precursor synthesized with ethanol (blue line) and isopropyl alcohol (green line). The red and black lines are, respectively, the corresponding peaks from XRD data of pure $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$.

Additionally, Table II-3 shows that the quantification of Ni, Mn, and Co metals achieved the target values. Thus, replacing ethanol with isopropyl alcohol did not impact the stoichiometric composition of the precursor when 190°C and 12h were used as synthesis conditions.

Table II-3. Stoichiometric composition of metals in the precursor synthesized with isopropyl alcohol as a solvent.

Metal	Metal concentration (mg/g)	Molar ratio	Theoretical molar ratio
Ni	254.10	0.5495	0.55
Mn	108.24	0.2508	0.25
Co	93.05	0.2004	0.20

To corroborate the presence of all metals in the material, Figure II-4 shows the EDS spectra of the precursors synthesized with ethanol and isopropyl alcohol. As can be seen, both precursors had a similar EDS spectrum with Ni, Co, and Mn signals. Furthermore, a nitrogen signal was also detected in both materials, reinforcing the formation of the compound $\text{TM}_3[\text{NO}_3][\text{OH}]_4$ (TM = Ni, Mn, and Co), as suggested previously. The $L\alpha$, $K\alpha$, and $K\beta$ peaks are the characteristic X-ray energy associated with the electronic transitions. For instance, a peak corresponding to the amount of energy possessed by X-rays emitted by an electron in the L-shell going down to the K-shell is identified as a $K\alpha$

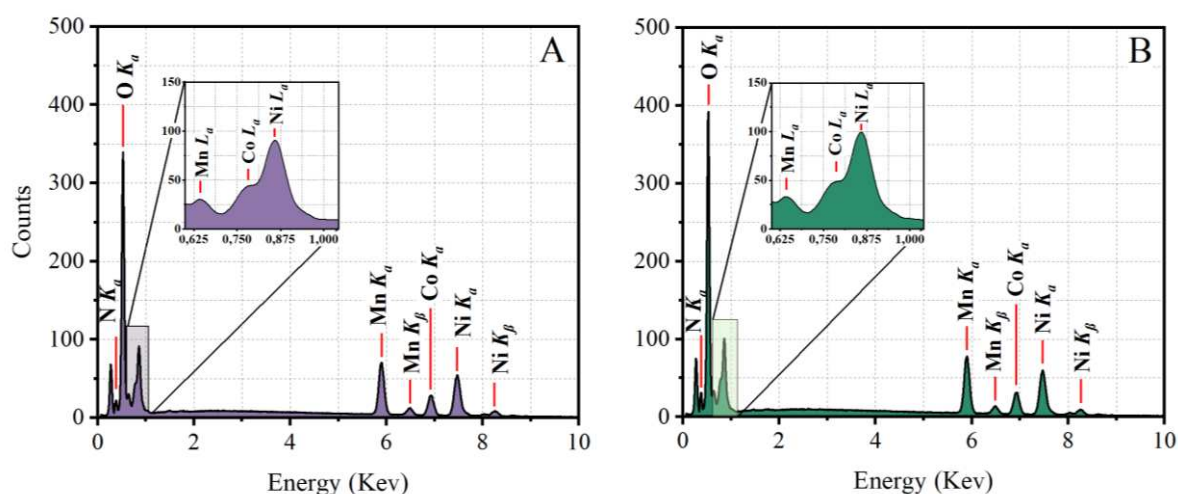


Figure II-4. EDS spectra of the precursor synthesized with (A) ethanol and (B) isopropyl alcohol as a solvothermal solvent.

The morphology of the precursor synthesized with ethanol and isopropyl alcohol is illustrated with different magnifications in Figure II-5. It demonstrated that the particles of both materials are characterized by spherical shape with an average particle diameter of 4 – 6 μm . Each particle comprises nanosized primary grains that agglomerate to form larger particles. The morphologic distribution of the isopropyl precursor (Figure II-5 C) is relatively more uniform when compared to that of the material prepared by ethanol alcohol (Figure II-5 A). Additionally, the effect of replacing the solvothermal solvent was more evident in the primary grains.

It can be observed in Figure II-5 B that the primary grains of ethanol precursor do not have a defined shape. So it is difficult to distinguish them from the larger particles. On the other hand, an isopropyl precursor showed a well-defined grain (Figure II-5 D), demonstrating more organized solid precipitation during synthesis. A well-ordered grain leads to a uniform

microstructure of secondary particles that can shorten the diffusion path of lithium in the solid phase. Consequently, the specific capacity of the cathode can be improved.

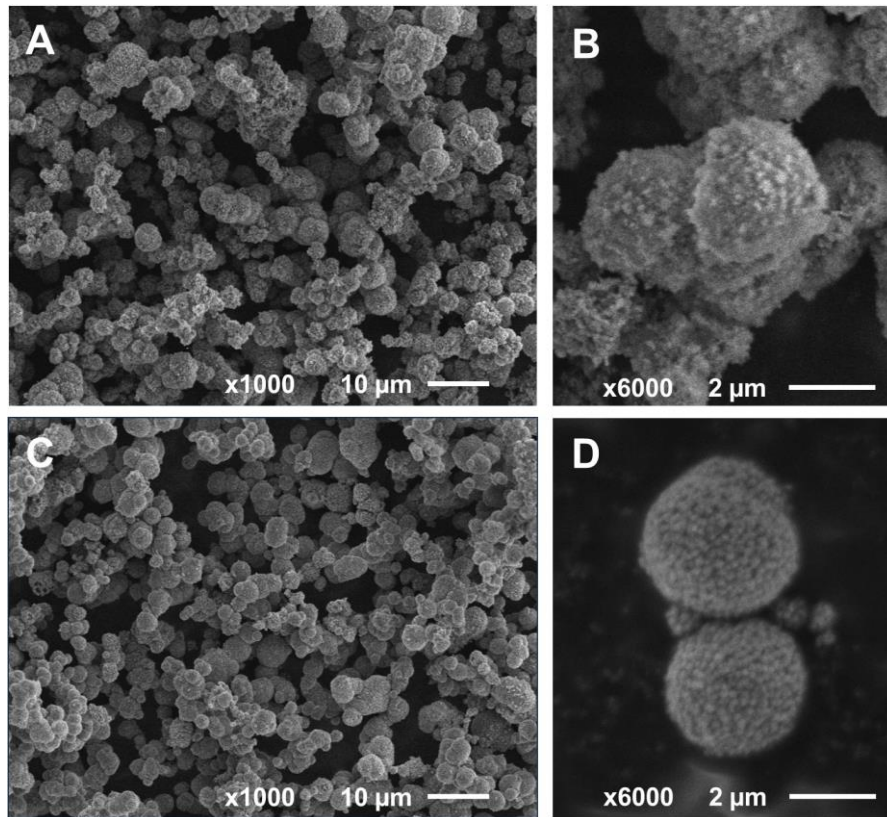


Figure II-5. SEM images of NMC precursor using (A), (B) ethanol, and (C), (D) isopropyl alcohol as a solvent.

Lastly, the EDS images provided an elemental mapping distribution of each transition metal in the ethanol surface and isopropyl (Figure II-6) precursor. Nickel, manganese, and cobalt are, respectively, shown in the figures with indices (B), (F), (C), (G) and (D), (H). The EDS maps for both materials revealed that the solvothermal routine produced precursors with Ni, Mn, and Co uniformly dispersed in the particles. Although the microstructure of the primary grains was impacted by ethanol replacement, the elemental distribution over the surface of the secondary particles was not modified and kept uniform in the precursors.

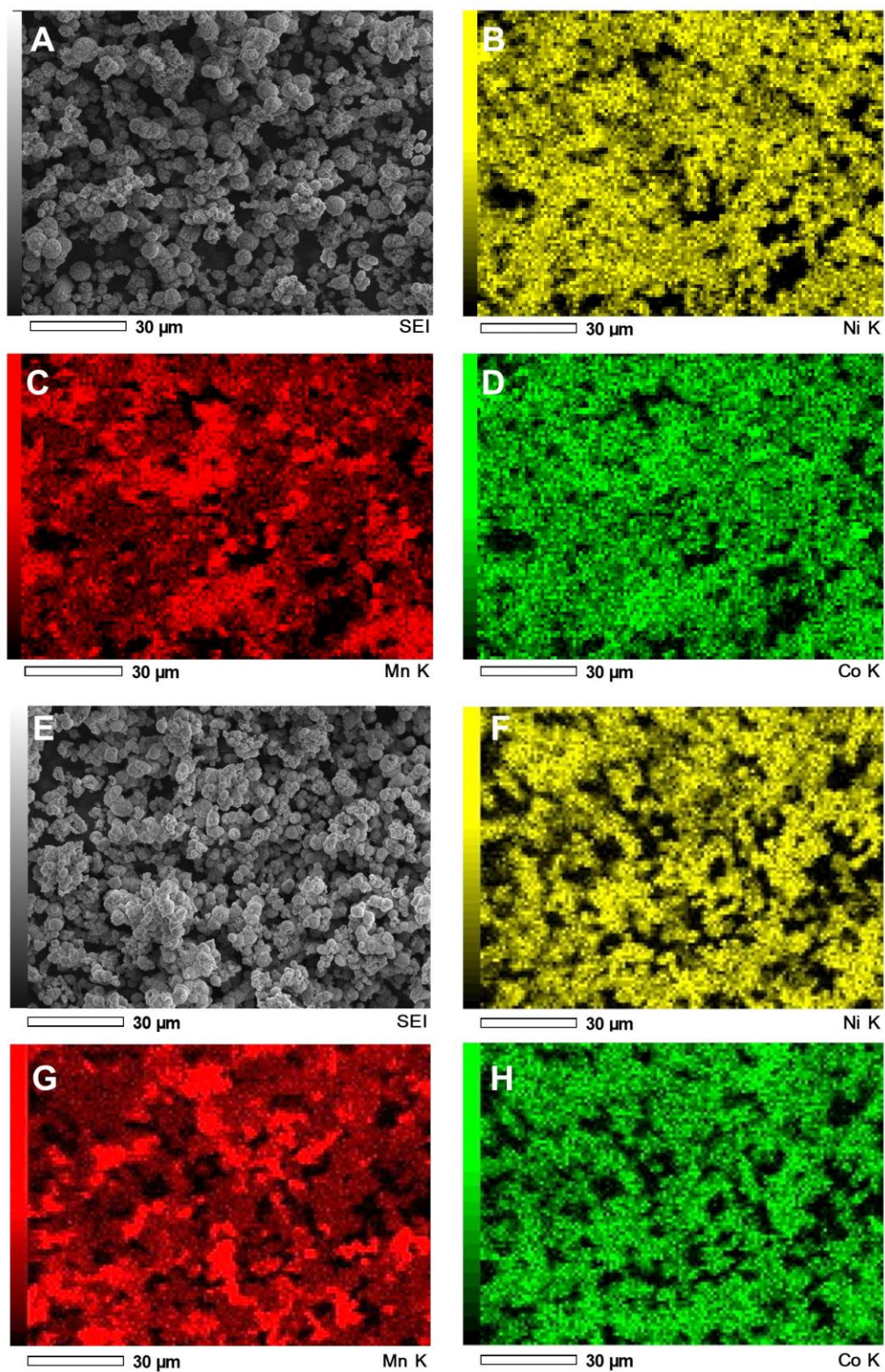


Figure II-6. Elemental distribution of the NMC precursor synthesized by (A) ethanol and (E) isopropyl solvent with their respective chemical map of (B), (F) Ni, (C), (G) Mn and (D), (H) Co.

3.1.2. Pristine NMC materials – $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$

The precursors synthesized via ethanol and isopropyl route were used to prepare the pristine cathode $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ labeled as Pr_{Et} and Pr_{Iso} . Table II-4 shows the chemical compositions of the prepared cathodes determined by flame atomic spectroscopy using absorption mode for quantification of Ni, Mn, and Co and emission mode for Li.

Table II-4. Stoichiometric composition of pristine NMC cathodes using ethanol and isopropyl precursor.

Pr_{Et}			Pr_{Iso}		
Metal	Metal concentration (mg/g)	Molar ratio	Metal	Metal concentration (mg/g)	Molar ratio
Li	73.32	1.0262	Li	73.42	1.0370
Ni	328.71	0.5498	Ni	333.41	0.5511
Mn	138.97	0.2483	Mn	140.69	0.2484
Co	121.19	0.2005	Co	121.79	0.2019

The chemical composition of Pr_{Et} and Pr_{Iso} pristine cathodes were, respectively, $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$. Thus, the quantification results corresponded well with the intended elemental compositions.

The X-ray diffraction patterns of $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ cathodes prepared by ethanol and isopropyl precursor are shown in Figure II-7. All diffraction peaks of Pr_{Et} and Pr_{Iso} could be indexed to a typical hexagonal layered $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure with an $R\bar{3}m$ space group without impurity phases. The narrow profile of the diffraction lines indicates a high crystallinity of the powders. As reported by Gong et al.³⁶, the ordering of the layered structure can be indicated from XRD patterns with the intensity ratios of $I(003)/I(104)$ and the degree of either $(108)/(110)$ or $(006)/(102)$ peak splitting.

The oxygen sub-lattice in the NaFeO_2 -type structure is distorted in the direction of the hexagonal c-axis. This distortion results in splitting the peaks assigned to the Miller indices $(006/102)$ and $(108/110)$ in the XRD patterns, characteristic of layered structures.³⁶

Figure II-7A and Figure II-7B show that both cathodes presented good peak splitting, reinforcing that the materials formed a pure layered phase with good crystallinity. However, comparing the Pr_{Iso} with Pr_{Et} , the former showed a more defined $(006/102)$ peak split, indicating that a pure phase isopropyl precursor improved the structural ordering of the final cathode.

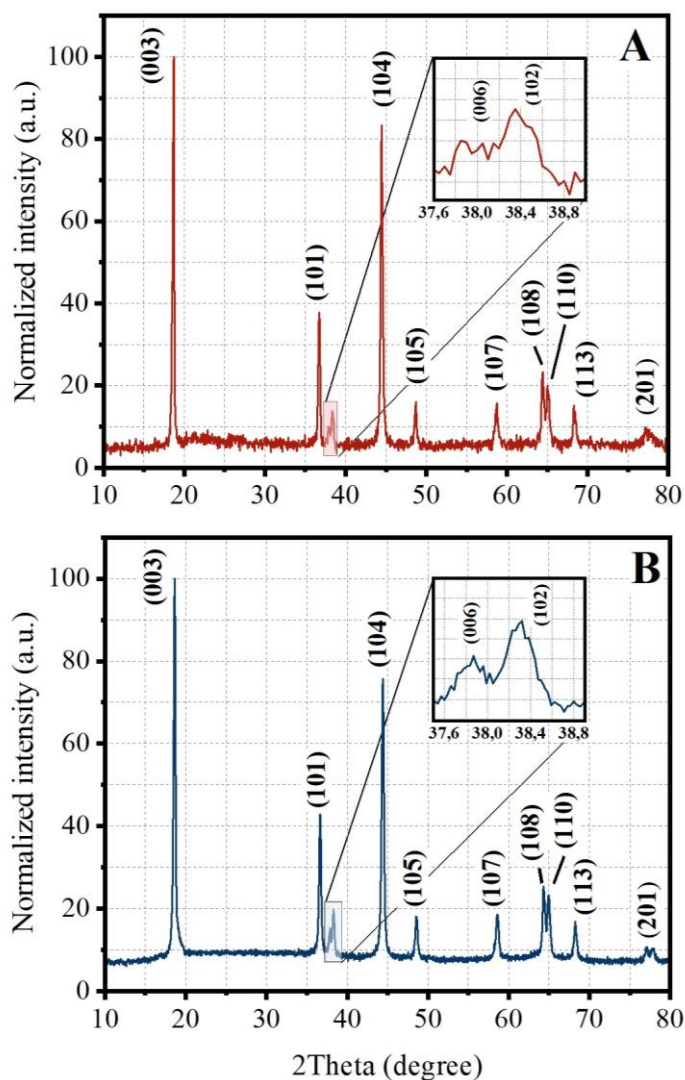


Figure II-7. X-ray diffraction patterns of $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ materials prepared by (A) ethanol and (B) isopropyl precursor.

In the layered structure, the Li, TM (TM = Ni, Mn, Co), and oxygen ions are located at the 3a, 3b, and 6c sites, respectively. Due to the instability of Ni^{3+} ions, part of the Ni atoms can assume their Ni^{2+} state in the structure. Since the ionic radii of Ni^{2+} (0.69 Å) and Li^+ (0.76 Å) are similar, a partial exchange in the occupancy of the sites by Li^+ and Ni^{2+} ions (i.e., Li^+ in 3b and Ni^{2+} in 3a sites) is expected. This $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cations mixing causes degradation in the electrochemical performance of the cathode by blocking the Li^+ migration.

The intensity ratio $\text{IR} = I(003)/I(104)$ could be a sensitive parameter for evaluating the degree of cations mixing in the structure. The smaller the IR value is, the higher the structural deviation is from hexagonal toward cubic symmetry. The intensity ratio of less than 1.2 means higher cations mixing in the material. From the XRD patterns of Pr_{Et} and Pr_{Iso} , the IR values

were 1.21 and 1.32, respectively. In other words, the cathode synthesized with isopropyl precursor exhibited lower $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cations mixing.

The Rietveld refinement procedure was further applied to the XRD patterns to investigate the structural differences between Pr_{Et} and Pr_{Iso} . Figure II-8 illustrates the observed, calculated, and XRD differences, whereas the refinement results are presented in Table II-5.

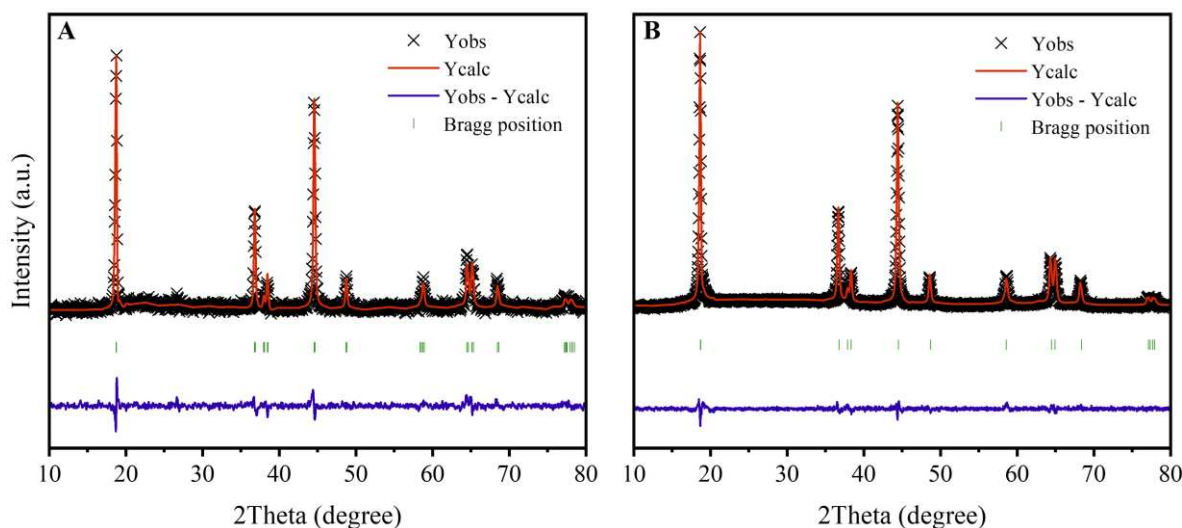


Figure II-8. Rietveld refinement patterns of the XRD data for (A) Pr_{Et} and (B) Pr_{Iso} .

Figure II-8 and Table II-5 show that the statistical R values (R_p and R_{wp}) less than 10% and χ^2 less than 3 indicate good quality of Rietveld refinement analysis for both materials. The R_{wp} is an important statistical parameter because the numerator of its equation is a function to be minimized by the Rietveld method. The R_{wp} can be interpreted as how well the calculated data explains the experimental XRD data. According to the R_{wp} results, the theoretical curves calculated by the refinement could explain 93.25 % and 95.26 % of the real diffraction data for Pr_{Et} and Pr_{Iso} , respectively. The x, y, and z are assigned as positions of atoms in the crystal structure. As can be seen, all atoms had fixed positions except for oxygen, which has one “free” coordinate. However, oxygen had almost no change in its atomic position when Pr_{Et} and Pr_{Iso} were compared. The refinement also determined the atoms’ occupancy (Occ.), associated with the material’s stoichiometry. The Occ is the percentage of atoms occupying a specific structural site. From this parameter, it was possible to quantify the Li/Ni cation mixing for both materials. According to refinement, the occupancy of O, Mn, and Co atoms into their respective sites was, respectively, 100, 24.96, and 20.02% for Pr_{Et} and 100, 24.99, and 20.02% for Pr_{Iso} .

For the Pr_{Et} cathode, the total amount of Ni was 55.07%, with 49.91% of Ni atoms located at 3b sites and 5.16% at 3a sites. Consequently, the total amount of Li was 100.15%, with 94.99% of Li atoms located at 3a sites and 5.16% at 3b sites. On the other hand, the Pr_{Iso} cathode

exhibited a decrease from 5.16 to 4.12% in the Li/Ni cation mixing. Ni was 55.07%, with 50.87% of Ni atoms located at 3b sites and 4.12% at 3a sites. Consequently, the total amount of Li was 100%, with 95.88% of Li atoms located at 3a sites and 4.12% at 3b sites. Therefore, the occupancy results proposed by refinement agree with the previous I(003)/I(104) ratio analysis, indicating a lower degree of cation mixing in the Pr_{ISO} cathode.

Table II-5. Results of Rietveld refinement of the XRD patterns of (A) Pr_{Et} and (B) Pr_{ISO}.

Formula	LiNi _{0.55} Mn _{0.25} Co _{0.20} O ₂				
Crystal Structure	Rhombohedral				
Space group	R $\bar{3}$ m				
Atom	Site	x	y	z	Occ.
(A)					
Li1	3a	0	0	0	0.949(9)
Ni1	3a	0	0	0	0.051(6)
Ni2	3b	0	0	1/2	0.499(1)
Mn	3b	0	0	1/2	0.249(5)
Co	3b	0	0	1/2	0.200(2)
Li2	3b	0	0	1/2	0.051(6)
O	6c	0	0	0.243(5)	1
Cell parameters (Å)	a = b = 2.861(7)		c = 14.211(6)		
Volume (Å ³)	100.793(1)				
R _p (%)	5.45				
R _{wp} (%)	6.75				
R _{exp} (%)	4.22				
χ^2	2.56				
(B)					
Li1	3a	0	0	0	0.958(8)
Ni1	3a	0	0	0	0.041(2)
Ni2	3b	0	0	1/2	0.508(7)
Mn	3b	0	0	1/2	0.249(9)
Co	3b	0	0	1/2	0.200(5)
Li2	3b	0	0	1/2	0.041(2)
O	6c	0	0	0.243(6)	1
Cell parameters (Å)	a = b = 2.868(8)		c = 14.235(6)		

Volume (Å ³)	101.465(5)
R _p (%)	3.77
R _{wp} (%)	4.74
R _{exp} (%)	4.14
χ ²	1.31

The precursor's effect on the final cathode's unit cell parameters was also investigated. According to results from Table II-5, the a and c axis of the unit cell, respectively, increased from 2.861(7) and 14.211(6) Å to 2.868(8) and 14.235(6) Å when an isopropyl precursor was used to prepare the pristine NMC cathode. The c lattice parameter and the z oxygen position were used to calculate TM slab thickness (S_{TM}) and the average Li-gap using the equations proposed by Rougier et al.³⁷ (Equations II-5 and II-6). The Li-gap is the space between oxygen layers where Li atoms are inserted, as illustrated by Figure II-9.

$$S_{\text{TM}} = \left(\frac{2}{3} - 2z_{\text{oxi}}\right) * c \quad \text{Equation II-5}$$

$$\text{Li-gap} = \frac{c}{3} - S_{\text{TM}} \quad \text{Equation II-6}$$

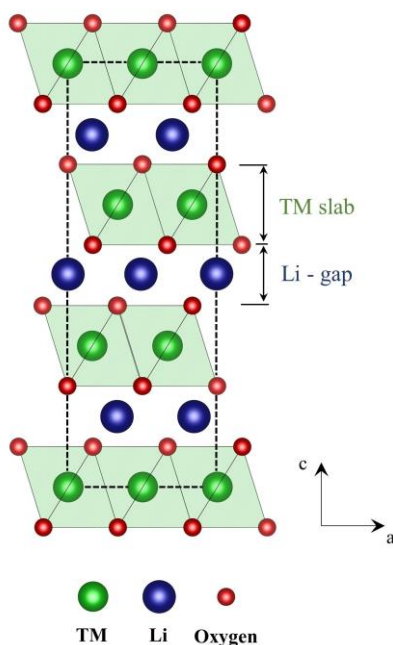


Figure II-9. Schematic illustration of Li-gap in NMC structure.

The determined Li – gap sizes for Pr_{Et} and Pr_{Iso} were, respectively, 2.184 and 2.191 Å. From a lithium-ion diffusion point of view, a larger Li – gap size facilitates the insertion and

extraction of Li^+ ions into the structure. In this context, the increase of Li-gap with an isopropyl precursor tends to produce an NMC cathode with a larger lithium slab and, consequently, better electrochemical behavior.

The surface morphology of pristine NMC particles investigated by scanning electron microscopy is shown in Figure II-10. The SEM micrographs display powders with spherical shapes for both materials despite the degree of sphericity being reduced compared to their respective precursors due to the calcination process at high temperatures. The Pr_{Iso} (Figure II-10 B) exhibited particles with more uniformity and smaller sizes that formed distinguishable agglomerates. Nevertheless, the Pr_{Et} material (Figure II-10 A) showed larger particles transformed into fusing agglomerates.

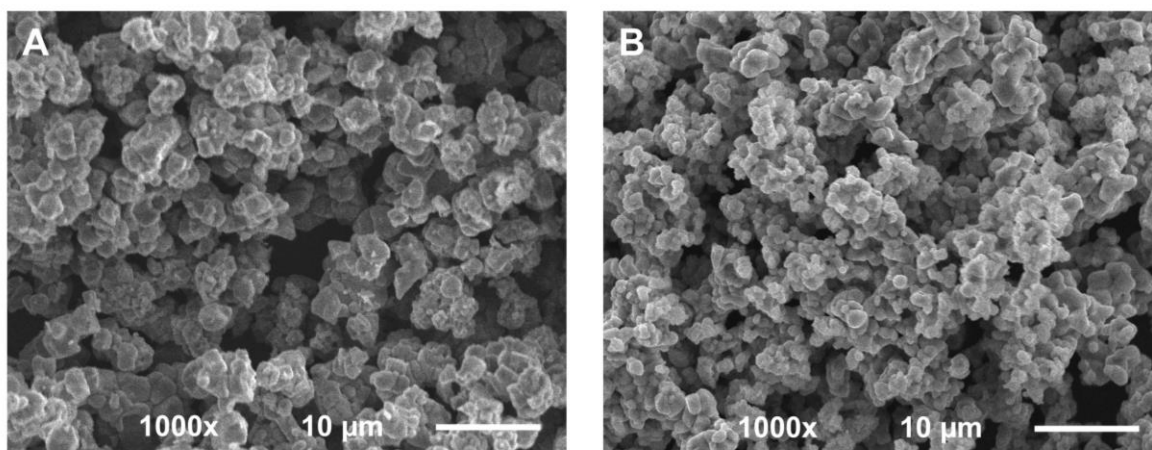


Figure II-10. Scanning electron micrograph of (A) Pr_{Et} and (B) Pr_{Iso} cathode.

Figure II-11 provides the EDS elemental mapping distribution of each transition metal in the surface of Pr_{Et} and Pr_{Iso} cathodes. The Figures with indices A, C, and E correspond to nickel, manganese, and cobalt content in the Pr_{Et} surface. Following the same idea, the indices B, D, and F refer to respective metals in the Pr_{Iso} material. The results show that the final cathodes followed the same behavior as their respective precursors. The elemental distribution over the surface of the secondary particles was not modified after the calcination process and was maintained uniformly in both pristine cathodes.

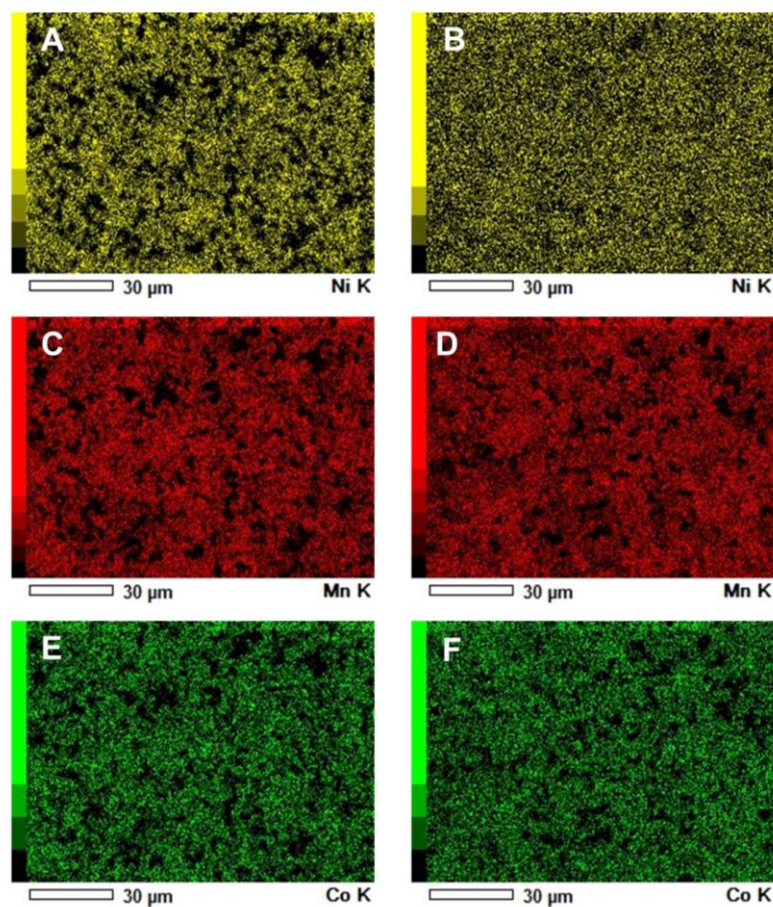


Figure II-11. Elemental distribution of pristine NMC cathode. Chemical map of (A) Ni, (C) Mn, (D) Co for Pr_{Et} and (B) Ni, (D) Mn and (F) Co for Pr_{Iso}.

After evaluating the results of the characterizations of the precursor materials and their effect on the pristine NMC cathode, it was evident that the Pr presented better structural and morphological characteristics. Therefore, this material was chosen to investigate the impact of niobium doping on the structural and electrochemical properties of the $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ cathode.

3.1.3. Nb-doped $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ materials

A series of Nb-doped $\text{Li}[\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}]_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ samples employing an initial Pr_{Iso} material with 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0% mol of Nb were prepared to investigate the effect of Nb doping on the microstructure and electrochemical performance of the NMC cathode. From this point, the pristine and doped materials will be labeled without any subscripts, such as Pr (pristine), Nb0.5 ($x=0.005$), Nb1.0 ($x=0.01$), Nb1.5 ($x=0.015$) and Nb2.0 ($x=0.02$).

XRD analyzed the crystal structures of the as-prepared samples; the results are shown in Figure II-12. The diffraction peaks of all the samples also could be ascribed to layered hexagonal structure α -NaFeO₂ type with $R\bar{3}m$ space group without any detectable impure peaks. The diffraction peaks at (006)/(102) and (108)/(110) were split, which inferred that the Nb dopant would not affect the highly ordered layered structure. As demonstrated by the magnified zone (Figure II-12B), the characteristic (003) peak shifted to a lower degree with the increase of doping amount, which could be attributed to the larger radius of Nb⁵⁺ (0.64 Å) compared to that of Co³⁺ (0.545 Å) and Mn⁴⁺ (0.53 Å). Furthermore, the progressive shift of the (003) peak indicates that Nb atoms are inserted into the material's structure.

The intensity of the I(003) peak relative to the I(104) peak of the XRD data was used again to estimate the Li⁺/Ni²⁺ cation mixing of the doped materials. The I(003)/I(104) ratio revealed a decrease in the cation mixing of the Nb-doped samples. The intensity ratio values for Pr, Nb0.5, Nb1.0, Nb1.5, and Nb2.0 were, respectively, 1.32, 1.49, 1.59, 1.51 and 1.40. The higher the intensity ratio value, the lower the degree of the cations mixing. Therefore, the insertion of niobium in the cathode played a significant role in the structural ordering of the atoms of the NCM material.

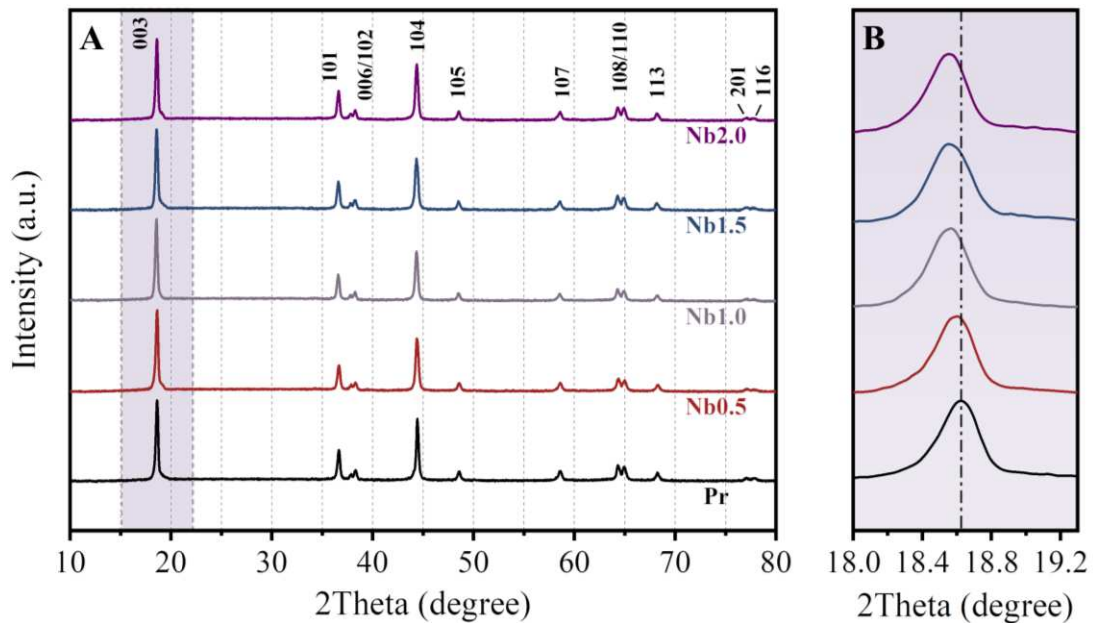


Figure II-12. (a) XRD patterns of bare (Pr) and Nb-doped LiNi_{0.55}Co_{0.25}Mn_{0.20}O₂ (Nb0.5, Nb1, Nb1.5, Nb2); (b) the magnified zone (003) diffraction peaks.

Figure II-13 and Table II-6 show the results of refined XRD patterns of Nb-doped samples with the Rietveld method, which provided detailed structural information. The statistical R values (R_p and R_{wp}) less than 10% and χ^2 less than 3 indicated the good quality of Rietveld

refinement analysis for all doped materials. According to the R_{wp} results, the theoretical curves calculated by the refinement could explain 95.23%, 94.93%, 94.89%, and 94.69% of the real diffraction data for Nb0.5, Nb1.0, Nb1.5 and Nb2.0. The low values of R_{wp} suggest that the parameters calculated by refinement have a high degree of reliability. The structural parameters of all samples are summarized in Table II-6.

All metal atoms had fixed positions, with niobium sharing a 3b site with nickel, manganese, and cobalt. According to the refinement results, the position of oxygen in doped materials was slightly modified to lower values when compared to undoped NMC. This behavior can be associated with increased TM slab thickness due to the presence of Nb^{5+} in the structure. The occupancy (Occ.) of atoms of each doped material was determined, and the Li^+/Ni^{2+} cation mixing was also quantified. The refinement calculations revealed that the occupancy of Nb in the doped materials was, respectively, 0.54%, 0.99%, 1.52%, and 2.04% for Nb0.5, Nb1.0, Nb1.5, and Nb2.0. These percentage values are in agreement with the intended dopant content. Moreover, O, Mn, and Co occupancy in each material followed their respective $Li(Ni_{0.55}Mn_{0.25}Co_{0.20})_{1-x}Nb_xO_2$ stoichiometric composition.

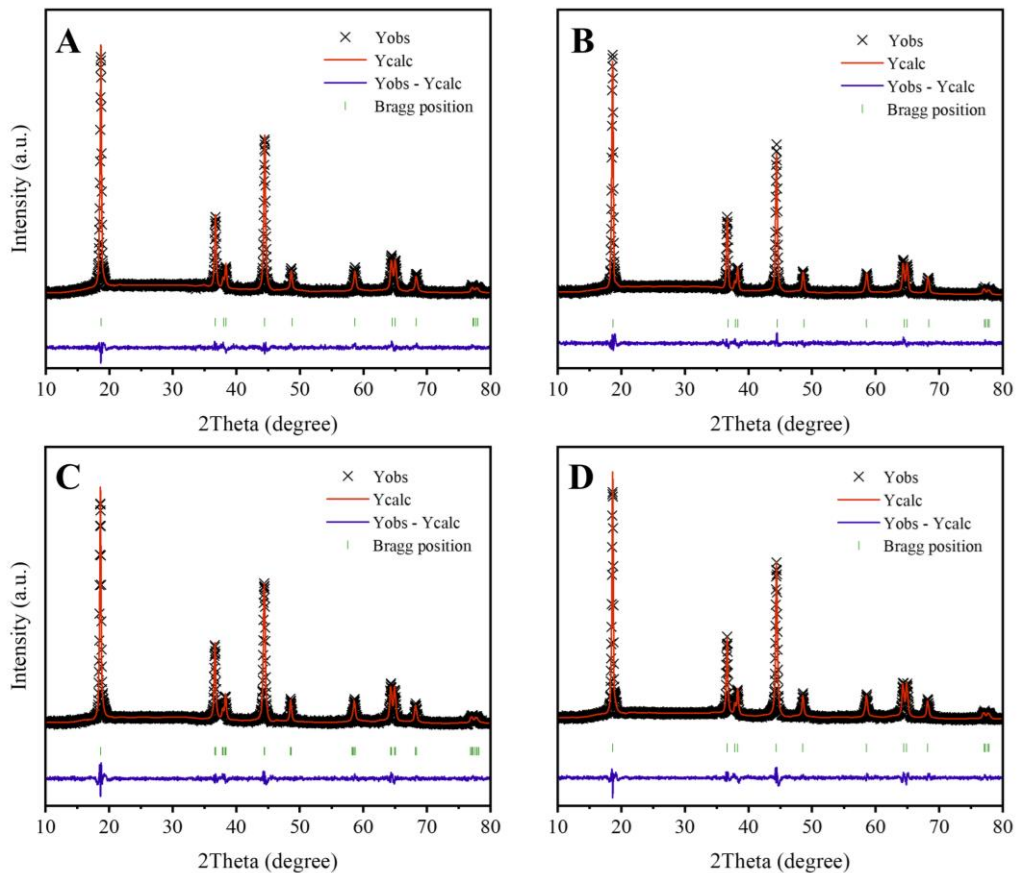


Figure II-13. Rietveld refinement patterns of the XRD data for (A) Nb0.5, (B) Nb1.0, (C) Nb1.5 and Nb2.0 materials.

The percentage of Li/Ni cation mixing decreased significantly in all doped samples compared to the undoped cathode. The Nb0.5, Nb1.0, Nb1.5, and Nb2.0 materials exhibited, respectively, 3.27, 1.88, 3.18, and 3.84% of Ni atoms at 3a lithium sites. For association, the same amount of Li is located at 3b nickel sites. Therefore, the total amount of Li in the 3a sites for Nb0.5, Nb1.0, Nb1.5, and Nb2.0 was, respectively, 96.73, 98.12, 96.82, and 96.16%. These results suggest that the presence of niobium forces the oxidation of part of the Ni²⁺ ions to Ni³⁺ and consequently maintains the majority of Ni atoms in their respective 3b sites. The occupancy results proposed by refinement followed the prediction of the I(003)/I(104) ratio analysis, indicating a lower degree of cation mixing in Nb-doped samples with the lowest value for Nb1.0 material.

Table II-6. Results of Rietveld refinement of the XRD patterns of Nb-doped NMC materials Nb0.5, Nb1.0, Nb1.5 and Nb2.0.

Formula	Li(Ni _{0.55} Mn _{0.25} Co _{0.20}) _{1-x} Nb _x O ₂									
Crystal Structure	Rhombohedral									
Space group	R $\bar{3}$ m									
Atom	Nb0.5					Nb1.0				
	Site	x	y	z	Occ.	Site	x	y	z	Occ.
Li1	3a	0	0	0	0.967(2)	3a	0	0	0	0.981(1)
Ni1	3a	0	0	0	0.032(7)	3a	0	0	0	0.018(8)
Ni2	3b	0	0	1/2	0.514(5)	3b	0	0	1/2	0.526(9)
Mn	3b	0	0	1/2	0.248(8)	3b	0	0	1/2	0.247(5)
Co	3b	0	0	1/2	0.198(9)	3b	0	0	1/2	0.198(0)
Li2	3b	0	0	1/2	0.032(7)	3b	0	0	1/2	0.018(8)
Nb	3b	0	0	1/2	0.005(4)	3b	0	0	1/2	0.009(9)
O	6c	0	0	0.243(7)	1	6c	0	0	0.244(2)	1
Cell parameters (Å)	a = b = 2.870(2)		c = 14,243(8)			a = b = 2.871(0)		c = 14.248(1)		
Volume (Å ³)	101.630(2)					101.708(7)				
R _p (%)	3.76					3.88				
R _{wp} (%)	4.77					5.07				
R _{exp} (%)	4.17					4.35				
χ^2	1.30					1.36				

	Nb1.5					Nb2.0				
	Site	x	y	z	Occ.	Site	x	y	z	Occ.
Li1	3a	0	0	0	0.968(2)	3a	0	0	0	0.961(6)
Ni1	3a	0	0	0	0.031(8)	3a	0	0	0	0.038(4)
Ni2	3b	0	0	1/2	0.509(9)	3b	0	0	1/2	0.500(7)
Mn	3b	0	0	1/2	0.246(2)	3b	0	0	1/2	0.245(0)
Co	3b	0	0	1/2	0.196(9)	3b	0	0	1/2	0.195(9)
Li2	3b	0	0	1/2	0.031(8)	3b	0	0	1/2	0.038(4)
Nb	3b	0	0	1/2	0.015(2)	3b	0	0	1/2	0.020(4)
O	6c	0	0	0.244(4)	1	6c	0	0	0.244(7)	1
Cell parameters (Å)	a = b = 2.872(3)		c = 14.252(7)			a = b = 2.873(1)		c = 14.255(7)		
Volume (Å ³)	101.809(4)					101.912(6)				
R _p (%)	4.01					4.10				
R _{wp} (%)	5.11					5.31				
R _{exp} (%)	4.13					4.05				
χ ²	1.53					1.72				

Figure II-14 summarizes the effect of Nb doping in the lattice parameters of the NMC cathode. Figures II-14 A, B, and C show that the a- and c-axis lattice parameters and corresponding unit cell volume increase progressively with the Nb content. This increase occurs likely owing to the increasing fraction of Nb^{5+} , whose ionic radius (0.64 \AA) exceeds that of Ni^{3+} (0.56 \AA). The expansion of lattice parameters was more intense in the c direction of the unit cell (higher Δc), confirming the gradual insertion of Nb atoms in the NMC structure.

To further evaluate the changes in the inter-slab spacing after Nb doping, Li-gap space, and metal-slab thickness were calculated using equations 5 and 6. As depicted in Figure II-14D, Nb doping increases the Li-gap space from 2.191 to 2.224 \AA and reduces the metal-slab thickness from 2.554 to 2.528 \AA . This behavior can be attributed to the shrinkage of O–TM–O due to the strong bond dissociation energy of Nb–O ($\Delta H_{f298}(\text{Nb–O}) = 753 \text{ kJmol}^{-1}$), resulting in a stretching of the O – Li – O bonds. Therefore, a synergic effect of lower Li⁺/Ni²⁺ cation-mixing and larger Li-gap in Nb-doped cathodes tends to guarantee superior Li⁺ diffusion in the cathode and improve its rate performance.

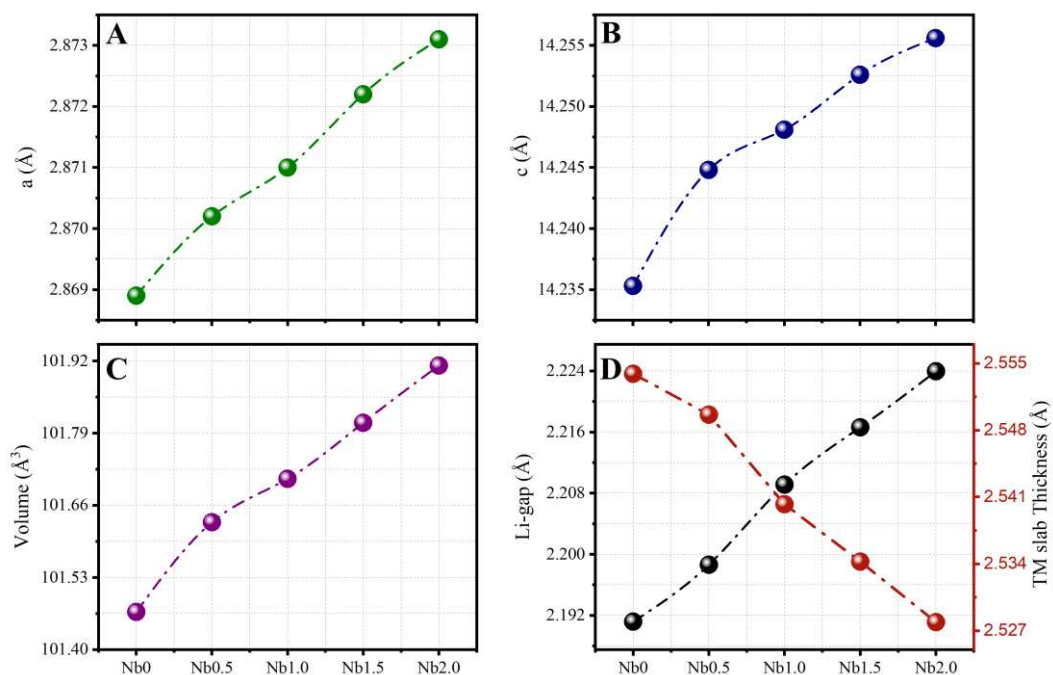


Figure II-14. Calculated values of (A) a- and (B) c-axis lattice parameters with the respective unit cell (C) volume and (D) Li-gap of the Pr, Nb0.5, Nb1.0, Nb1.5 and Nb2.0 cathodes.

Scanning electron microscopy also investigated the surface morphology of Nb-doped NMC cathodes. Figure II-15 shows the SEM micrographs of Nb0.5, Nb1.0, Nb1.5 and Nb2.0 materials. From Figures II-15A, B, C, and D, all Nb-doped samples exhibited uniform particles

with small diameter sizes. Smaller spherical particles formed distinguishable agglomerates, and the difference in particle shape among the cathodes was negligible. In contrast to structural analysis, the surface morphology of the NMC cathode was not affected by the introduction of Nb contents since the morphological characteristics of the undoped material were maintained in the doped samples.

Figure II-16 provides the EDS elemental mapping distribution of Ni (Figure II-16 B), Mn (Figure II-16 C), Co (Figure II-16 D), and Nb (Figure II-16 E) in the surface of the Nb2.0 cathode. As shown in the Figures, the elemental distribution over the surface of the particles was not modified by the doping process when compared to the undoped sample. The surface of the material exhibited a uniform dispersion of all metals. As demonstrated in Figure II-16E, using the solid-state reaction to incorporate Nb did not prevent the excellent dispersion of the element throughout the material.

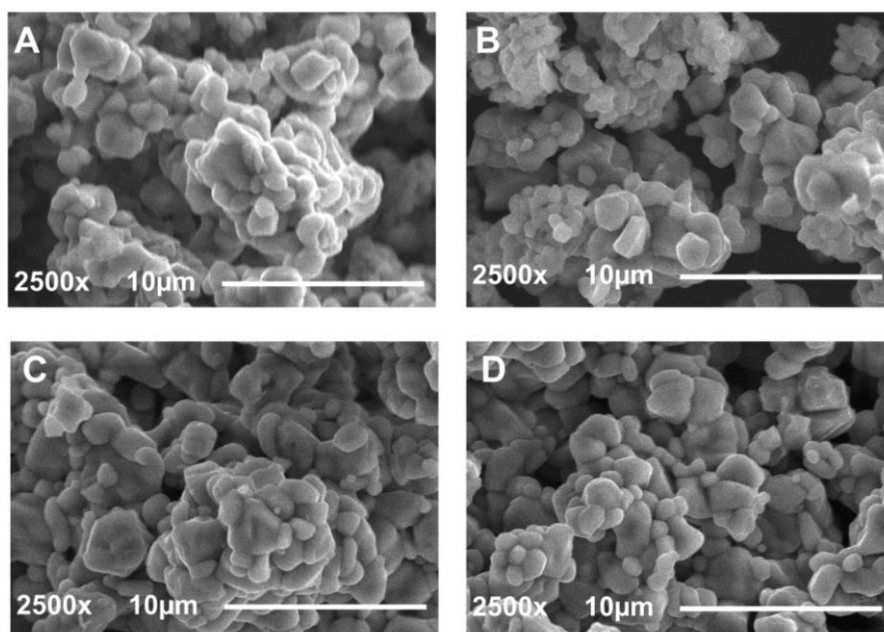


Figure II-15. Scanning electron micrograph of (A) Nb0.5, (B) Nb1.0, (C) Nb1.5 and (D) Nb2.0 cathodes.

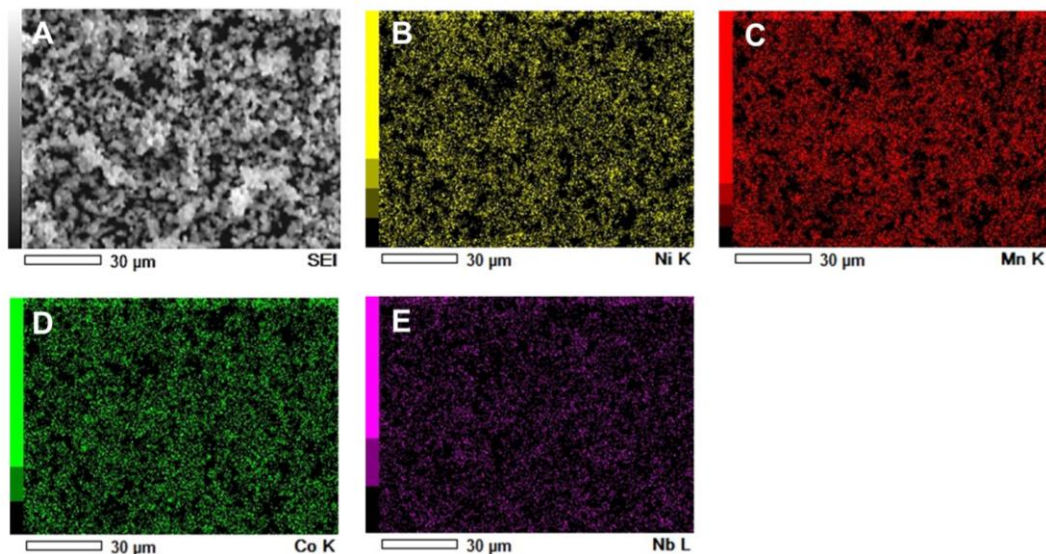


Figure II-16. Elemental distribution of Nb_{2.0} NMC cathode. (A) original image and chemical map of (B) Ni, (C) Mn, (D) Co, and (E) Nb.

3.2. Electrochemical characterizations

3.2.1. First charge and discharge curves of NMC cathodes

The first charge/discharge curves of the undoped and Nb-doped NMC cathodes was evaluated in 2032 coin-type cells cycled between 2.8 - 4.3 V at a constant current of 18 mA_g⁻¹ (0.1 C) for the first cycle. Figures II-17 A – E show that all cathodes delivered nearly identical initial charge capacities around 180 – 185 mA_h⁻¹. However, the initial discharge capacities at 0.1C of Pr, Nb_{0.5}, Nb_{1.0}, Nb_{1.5}, and Nb_{2.0} were, respectively, 149.45, 162.80, 169.61, 157.06, and 153.02 mA_h⁻¹. Furthermore, the first cycle's coulombic efficiency of Pr, Nb_{0.5}, Nb_{1.0}, Nb_{1.5}, and Nb_{2.0} were, respectively, 80.84, 88.71, 93.80, 85.33 and 82.48%. This improvement in the discharge capacity is related to the mitigation of irreversible capacity loss (C_{loss}) in the Nb-doped materials. As highlighted in the graphs, the C_{loss} was reduced from 19.16 % in the pristine NMC to only 6.20% in the Nb_{1.0} material, resulting in a better performance of the stored energy.

Generally, the irreversible capacity loss of NMC cathodes in the first cycle is attributed to the formation of solid cathode electrolyte interface (SEI) and cation disorder. It is a common phenomenon in which substantial Li⁺ ions are consumed during the charge and discharge cycle. In this context, the transition metal dissolution from structural degradation is responsible for increases in the SEI thickness due to parasitic reactions with electrolytes. A thicker SEI layer can block the re-intercalation of Li⁺ ions at the cathode structure, resulting in capacity decay.

According to the results, introducing suitable Nb contents in the NMC cathode improved its structural integrity under the highly delithiated state thanks to reduced $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cations mixing, especially for Nb1.0 material. In addition, the synergistic effect of high structural stability and stronger bond dissociation energy of Nb-O could effectively enhance the discharge capacity of the Nb-NMC materials compared to the undoped cathode. Therefore, the expanded Li slab in the doped materials facilitated the re-intercalation of Li ions in the cathode structure, improving the electrochemical performance of the material during the discharge process.

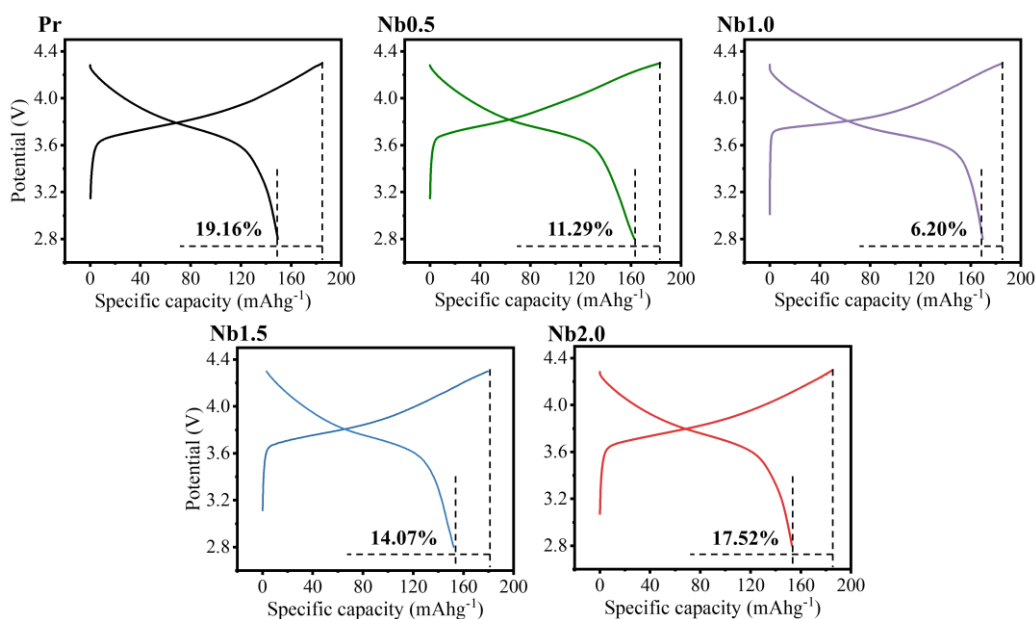


Figure II-17. First charge and discharge curves of the cathodes: (A) Pr, (B) Nb0.5, (C) Nb1.0, (D) Nb1.5, and (E) Nb2.0.

3.2.2. Rate capability and cycling experiments of NMC cathodes

The electrodes of all samples were executed charge-discharge tests by coin cells under the discharge capacity of 0.1, 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C, and 4.0 C to determine the influence of the Nb doping on the rate performance of the materials. The rate capabilities of all samples are shown in Figure II-18A. Charge-discharge tests were performed four times under each current density. The Nb-doped NMC materials exhibited better electrochemical performance as the current density increased, especially for 1.0Nb-NMC material. The average discharge capacities for 1.0Nb-NMC were 169.07, 164.19, 158.98, 154.56, 145.57, and 136.91 mA h g^{-1} at a rate of 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 and 4 C, respectively. Moreover, when the current density resets to 0.1 C, the 1.0Nb-NMC cathode material can still deliver a reversible capacity of 164.48 mA h g^{-1} , very close to the original 169.07 mA h g^{-1} , exhibiting an outstanding

reversibility. In comparison, Pr-NMC yields a lower discharge capacity of 148.87, 144.94, 141.57, 137.03, 126.03, and 113.04 mA h g⁻¹ at 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 and 4 C, respectively.

In addition to the rate performance, the cycle performance of the as-prepared samples is shown in Figure II-18B. After 100 cycles of loop testing at room temperature at 1.0 C, the modified materials displayed better cycling stability than the unmodified cathode. The capacity retentions of Pr, Nb0.5, Nb1.0, Nb1.5, and Nb2.0 samples were 82.80%, 88.56%, 92.70%, 86.00% and 84.28%, respectively. In particular, the 1.0Nb-NMC sample showed excellent rate performance and cycling stability. According to the results, an appropriate amount of Nb doping can form a stable cathode structure during lithium-ion transport, implying a superior cycle performance of the material.

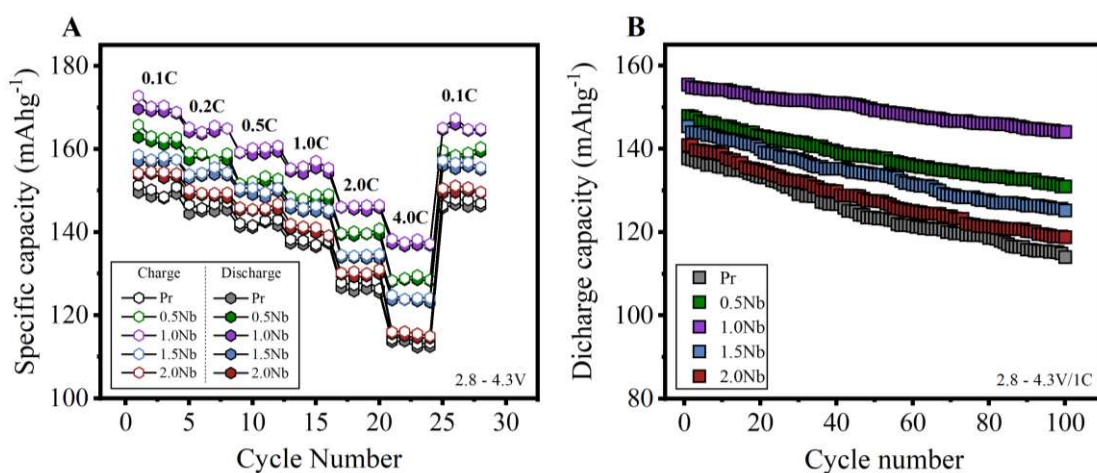


Figure II-18. (A) Rate performance of the prepared samples at different current densities. (B) Cycling performance of the NMC samples at room temperature.

A differential capacity (dQdV⁻¹) analysis was conducted to examine the effects of Nb doping on the phase transition during cycling performance. Figure II-19 compares the curves of pristine and Nb-doped materials in the 1st, 50th, and 100th cycles. All materials' dQdV⁻¹ curves showed the characteristic peaks associated with the multiple phase transitions that occur during lithiation and delithiation. The phases were reversible once all materials exhibited the original hexagonal structure (H1) at the end of the discharge at 2.8V. The most prominent peak appeared around 3.75-3.80 V during charging due to the hexagonal phase (H1) transition to monoclinic (M).³⁸ This specific phase transition behavior could be seen in undoped and doped materials. Pr, Nb0.5, and Nb1.0 exhibited only H1 + M transition without any new phase during 100 cycles.

A new peak around 4V appeared when the Nb content increased to 1.5 and 2% for all cycles. This peak is attributed to a complete transition to the monoclinic phase.³⁹ At the high

delithiated state, the structures of Nb1.5 and Nb2.0 assume a different conformation aiming at their stabilization. However, the evolution to the complete monoclinic phase can induce mechanical stress due to modifying the structural lattice parameters. Thus, the reintercalation of Li^+ ions can be affected during the discharge, resulting in capacity decay. This behavior can be observed when the Nb1.5 material is compared to Nb0.5. Both materials showed highly hexagonal structural order, as verified by the similar value of their respective cation mixing. However, the Nb1.5 exhibited a lower electrochemical performance than the Nb0.5 material due to the extra phase (monoclinic) of the cycle process. Therefore, excess niobium can trigger new phase transitions in the $\text{Li}(\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ cathodes.

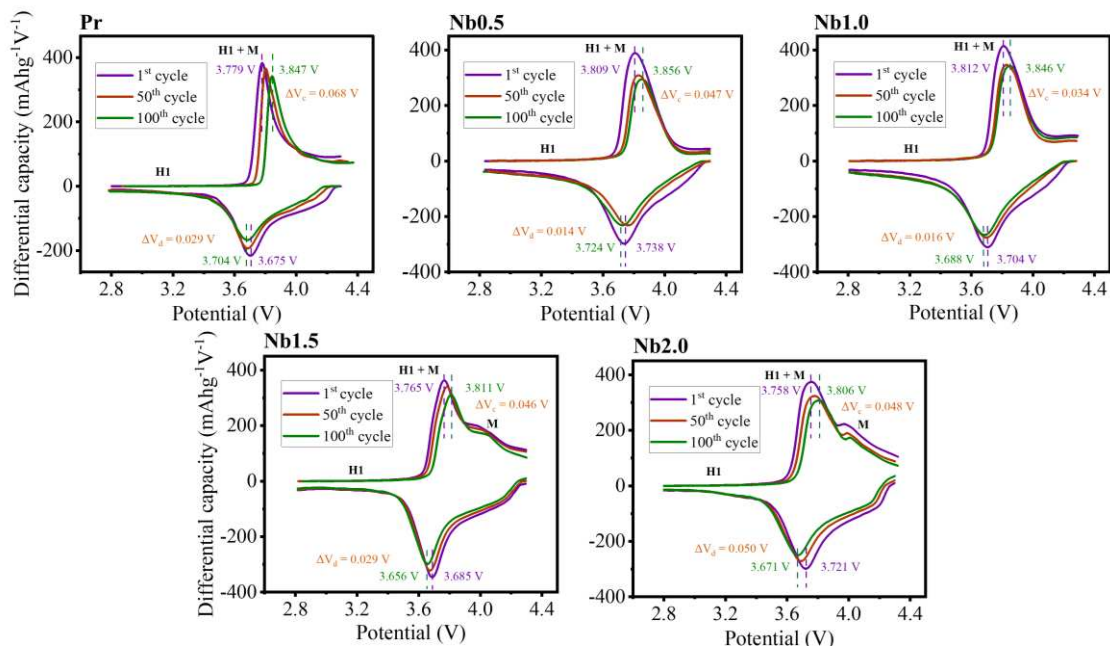


Figure II-19. Differential capacity curves of Pr-NMC and Nb-doped NMC cathodes during cycling performance. The ΔV_c and ΔV_d parameters mean, respectively, the redox potential difference between 1st and 100th during the charge and discharge process.

With the process of charge and discharge, the oxidation and reduction potential of Nb-NMC and Pr-NMC samples were modified from 1st to 100th cycle, and the shift to high potential can be attributed to bigger overpotentials for the Li^+ extraction from the host lattice. However, as expected, the 1.0Nb-NMC material showed a smaller shift of the redox potential after 100 cycles, with $\Delta V_c = 0.034$ V and $\Delta V_d = 0.016$ V. It is indicating that the Nb-ion doping can help reduce the polarization and keep it at a low level, reinforcing the better electrochemical performance of Nb-doped material.

A wide range of studies on Ni-mid NMC compositions is presented in the literature, and their properties are highly varied. The information presented in Table II-7 compare the best

results described in this work with undoped and doped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC 622) materials. The discharge capacity and capacity retention of the synthesized 1.0Nb- $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ cathode presents comparable or superior performance to the NMC 622 cathode, even with a lower Ni content. These results suggest that the Nb-doped NMC material synthesized by the solvothermal method effectively enhances the structural stability and long-term cycling of the mid-nickel layered oxide cathode.

Table II-7. Electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ cathodes from literature reports compared with 1.0Nb- $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ material.

Modification method	Testing conditions	Cycling Performance	Ref.
Undoped	1C, 2.8 - 4.3 V	158.2 mAh/g (initial); 83.72% (100 cycles)	40
1% Mg doping	1C, 2.8 - 4.3 V	160.7 mAh/g (initial); 90.02% (100 cycles)	41
1% La doping	1C, 2.5 - 4.3 V	100 mAh/g (initial); 80% (100 cycles)	42
0.5% Nd doping	1C, 2.5 - 4.3 V	110 mAh/g (initial) 79% (100 cycles)	42
0.5% Ce doping	1C, 2.7 - 4.5 V	155 mAh/g (initial); 74.66% (100 cycles)	43
0.5% Na doping	1C, 2.8 - 4.3 V	152.6 mAh/g (initial), 82.8% (150 cycles)	44
2% Sn doping	1C, 2.5 - 4.3 V	140 mAh/g (initial), 91.42% (100cycles)	45
0.5% Nb doping	1C, 2.8 - 4.3 V	148.32 mAh/g (initial) 88.56% (100 cycles)	This Work
1% Nb doping	1C, 2.8 - 4.3 V	155.55 mAh/g (initial) 92.70% (100 cycles)	This Work

4. CONCLUSION

This work has presented the main experimental results for improving the microstructure and electrochemical properties of mid-Nickel layered oxide cathode by the Nb-doping method.

$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.20})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.015$ and 0.02) cathode materials were successfully prepared via solvothermal with subsequent solid state sintering reaction. The reaction temperature during a solvothermal process influenced the stoichiometric composition of the NMC precursor. A 190°C was chosen as the suitable temperature to precipitate the precursor with the intended composition. Furthermore, the effect of replacing ethanol with isopropyl alcohol as a reaction solvent was evaluated. The former produced a pure-phase precursor with well-ordered grains and uniform spherical secondary particles.

The Pr_{Iso} cathode exhibited an ordered layered structure with lower $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cations mixing than the Pr_{Et} . Moreover, the spherical morphology of the Pr_{Iso} material was maintained with small particle sizes even after a calcination process. The Nb-doped materials also exhibited a typical layered structure with spherical particles, indicating that the Nb dopant did not affect the structural ordering or surface morphology. The $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cations mixing degree was reduced with Nb doping, especially for Nb0.5, Nb1.0, and Nb1.5 cathodes.

The first charge and discharge curves showed that Nb doping enhanced the initial capacity discharge of the mid-NMC cathode, mitigating the irreversible capacity loss. This behavior was attributed to the larger Li-gap in Nb-doped materials, lower cations mixing, and stronger bond dissociation energy of Nb-O, which stabilizes the host structure.

The 0.5% and 1.0% Nb-doped NMC materials exhibited excellent electrochemical performance compared to the pristine cathode. The remarkably improved electrochemical properties can be ascribed to Nb's beneficial effect on the NMC cathode's structural stability.

5. REFERENCES

1. Park, G.-T. *et al.* Nanostructured Co-Free Layered Oxide Cathode that Affords Fast-Charging Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles. *Adv. Energy Mater.* **12**, 2202719 (2022).
2. Yoon, C. S. *et al.* High-Energy Ni-Rich Li[NixCoyMn1-x-y]O2 Cathodes via Compositional Partitioning for Next-Generation Electric Vehicles. *Chem. Mater.* **29**, 10436–10445 (2017).
3. Kim, M. H., Shin, H. S., Shin, D. & Sun, Y. K. Synthesis and electrochemical properties of Li[Ni0.8Co0.1Mn0.1]O2 and Li[Ni0.8Co0.2]O2 via co-precipitation. *J. Power Sources* **159**, 1328–1333 (2006).
4. Noh, H. J., Youn, S., Yoon, C. S. & Sun, Y. K. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[NixCoyMnz]O2 (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **233**, 121–130 (2013).
5. Schmuch, R., Wagner, R., Hörpel, G., Placke, T. & Winter, M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy* **3**, 267–278 (2018).
6. Britala, L., Marinaro, M. & Kucinskis, G. A review of the degradation mechanisms of NCM cathodes and corresponding mitigation strategies. *J. Energy Storage* **73**, 108875 (2023).
7. Klein, S. *et al.* Exploiting the Degradation Mechanism of NCM523 Graphite Lithium-Ion Full Cells Operated at High Voltage. *ChemSusChem* **14**, 595–613 (2021).
8. Geldasa, F. T., Kebede, M. A., Shura, M. W. & Hone, F. G. Identifying surface degradation, mechanical failure, and thermal instability phenomena of high energy density Ni-rich NCM cathode materials for lithium-ion batteries: a review. *RSC Adv.* **12**, 5891–5909 (2022).
9. Edge, J. S. *et al.* Lithium ion battery degradation: what you need to know. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 8200–8221 (2021).
10. Teichert, P., Eshetu, G. G., Jahnke, H. & Figgemeier, E. Degradation and Aging Routes of Ni-Rich Cathode Based Li-Ion Batteries. *Batteries* **6**, 8 (2020).
11. Hestenes, J. C., Sadowski, J. T., May, R. & Marbella, L. E. Transition Metal Dissolution Mechanisms and Impacts on Electronic Conductivity in Composite LiNi0.5Mn1.5O4 Cathode Films. *ACS Mater. Au* **3**, 88–101 (2023).
12. Yin, S. *et al.* Fundamental and solutions of microcrack in Ni-rich layered oxide cathode materials of lithium-ion batteries. *Nano Energy* **83**, 105854 (2021).

13. Yan, W., Yang, S., Huang, Y., Yang, Y., & Guohui Yuan. A review on doping/coating of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* **819**, 153048 (2020).
14. Ko, G. *et al.* Doping strategies for enhancing the performance of lithium nickel manganese cobalt oxide cathode materials in lithium-ion batteries. *Energy Storage Mater.* **60**, 102840 (2023).
15. Guilmard, M., Rougier, A., Grüne, M., Croguennec, L. & Delmas, C. Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of LiNiO₂. *J. Power Sources* **115**, 305–314 (2003).
16. Sun, H. *et al.* Enabling high rate performance of Ni-rich layered oxide cathode by uniform titanium doping. *Mater. Today Energy* **13**, 145–151 (2019).
17. Wang, D. *et al.* Role of zirconium dopant on the structure and high voltage electrochemical performances of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **188**, 48–56 (2016).
18. Aishova, A., Park, G. T., Yoon, C. S. & Sun, Y. K. Cobalt-Free High-Capacity Ni-Rich Layered Li[Ni_{0.9}Mn_{0.1}]O₂ Cathode. *Adv. Energy Mater.* **10**, www.advenergymat.de1903179 (2020).
19. Sun, H. H. *et al.* Beyond Doping and Coating: Prospective Strategies for Stable High-Capacity Layered Ni-Rich Cathodes. *ACS Energy Lett.* **5**, 1136–1146 (2020).
20. Yan, J. *et al.* Recent progress on the modification of high nickel content NCM: Coating, doping, and single crystallization. *Interdiscip. Mater.* **1**, 330–353 (2022).
21. Xin, F. *et al.* What is the Role of Nb in Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries? *ACS Energy Lett.* **6**, 1377–1382 (2021).
22. Li, J., Zhang, M., Zhang, D., Yan, Y. & Li, Z. An effective doping strategy to improve the cyclic stability and rate capability of Ni-rich LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode. *Chem. Eng. J.* **402**, 126195 (2020).
23. Li, H. *et al.* Niobium doping of Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ cathode materials with enhanced structural stability and electrochemical performance. *Ceram. Int.* **46**, 23773–23779 (2020).
24. Teng, T. *et al.* High-Ni layered LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ modified by Nb for Li-ion batteries. *Ceram. Int.* **48**, 8680–8688 (2022).

25. Wu, H. *et al.* Concentration-Gradient Nb-Doping in a Single-Crystal LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O₂ Cathode for High-Rate and Long-Cycle Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 18828–18835 (2023).
26. Levartovsky, Y. *et al.* Enhancement of Structural, Electrochemical, and Thermal Properties of High-Energy Density Ni-Rich LiNi_{0.85}Co_{0.1}Mn_{0.05}O₂ Cathode Materials for Li-Ion Batteries by Niobium Doping. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 34145–34156 (2021).
27. Lv, C. *et al.* 1D Nb-doped LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ nanostructures as excellent cathodes for Li-ion battery. *Electrochimica Acta* **297**, 258–266 (2019).
28. Cao, G. *et al.* Towards superior high-rate cyclability of fine LiNi_{0.88}Co_{0.12}O₂ cathode materials for lithium-ion battery via a solvothermal routine. *Mater. Lett.* **246**, 169–173 (2019).
29. Cao, G. *et al.* Synthesis of a fine LiNi_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O₂ cathode material for lithium-ion batteries: Via a solvothermal route and its improved high-temperature cyclic performance. *RSC Adv.* **10**, 9917–9923 (2020).
30. Kim, S.-B., Ahn, S.-Y., Kim, J.-H., Jang, J.-S. & Park, K.-W. Solvothermal synthesis-driven quaternary Ni-rich cathode for stability-improved Li-ion batteries. *Electrochem. Commun.* **146**, 107426 (2023).
31. Cheng, X. *et al.* Two-step solvothermal synthesis of high capacity LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode for Li-ion batteries. *J. Chin. Chem. Soc.* **68**, 849–857 (2021).
32. Rietveld, H. M. The Rietveld method. *Phys. Scr.* **89**, 098002 (2014).
33. Albinati, A. & Willis, B. T. M. The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 361–374 (1982).
34. Young, R.A. *The Rietveld Method*. (International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 1995).
35. Yaws, C. L. & Satyro, M. A. Chapter 1 - Vapor Pressure – Organic Compounds. in *The Yaws Handbook of Vapor Pressure (Second Edition)* (ed. Yaws, C. L.) 1–314 (Gulf Professional Publishing, 2015). doi:10.1016/B978-0-12-802999-2.00001-5.
36. Gong, Z.-L., Liu, H.-S., Guo, X.-J., Zhang, Z.-R. & Yang, Y. Effects of preparation methods of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode materials on their morphology and electrochemical performance. *J. Power Sources* **136**, 139–144 (2004).
37. Rougier, A., Gravereau, P. & Delmas, C. Optimization of the Composition of the Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1168 (1996).

38. Jamil, S. *et al.* Suppressing H2–H3 phase transition in high Ni–low Co layered oxide cathode material by dual modification. *J. Mater. Chem. A* **8**, 21306–21316 (2020).
39. Nuroidayeva, G., Adair, D., Bakenov, Z. & Uzakbaiuly, B. Revealing Phase Transition in Ni-Rich Cathodes via a Nondestructive Entropymetry Method. *ACS Omega* **8**, 37899–37907 (2023).
40. Huang, Z. *et al.* Investigation on the effect of Na doping on structure and Li-ion kinetics of layered LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode material. *Electrochimica Acta* **192**, 120–126 (2016).
41. Huang, Z. *et al.* Effect of Mg doping on the structural and electrochemical performance of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode materials. *Electrochimica Acta* **182**, 795–802 (2015).
42. Zyberty, M. *et al.* Suppressing Ni/Li disordering in LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ cathode material for Li-ion batteries by rare earth element doping. *Energy Rep.* **8**, 3995–4005 (2022).
43. Wang, R. *et al.* Synergistic effect of Ce⁴⁺ modification on the electrochemical performance of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode materials at high cut-off voltage. *Ceram. Int.* **47**, 1268–1276 (2021).
44. Feng, L., Liu, Y., Wu, L., Qin, W. & Yang, Z. Enhancement on inter-layer stability on Na-doped LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode material. *Powder Technol.* **388**, 166–175 (2021).
45. Eilers-Rethwisch, M. *et al.* Comparative study of Sn-doped Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}-xSn_x]O₂ cathode active materials (x = 0–0.5) for lithium ion batteries regarding electrochemical performance and structural stability. *J. Power Sources* **397**, 68–78 (2018).

GENERAL CONCLUSIONS

Initially, this work provided a comprehensive overview of several key aspects related to the cathode materials in battery research. The main cathode synthesis routes currently employed were described. The concepts and applications of the physical characterization techniques and electrochemical techniques were detailed. Furthermore, the different methods used to prepare the electrodes for coin cells were presented, highlighting their components. Finally, impact references were selected with a detailed description of the theory, applications, and analysis methods. Presenting an overview of the main steps involved in developing energy-storing in portuguese can catalyze and stimulate new brazilian reseachers in the developing next-generation batteries.

In the experimental section, the results suggested that NMC materials were succefully synthesized by solvothermal routine. The introduction of Nb in the NMC system had a benfecial impact on the microstructre of the cathode, improving the material's stability. Consequently, Nb-NMC materials exhibited enhanced initial discharge capacity and better cycling performance when compared to the undoped material. The proposed strategy presented in this work provides a rational approach for preparation for high-performance lithium-ion batteries, indicating that the Nb doping strategy can be extended to Ni-mid materials to improve their performance.