

FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE



DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

"SÍNTESIS DE COMPOSITOS DE NANOCELULOSA Y NANOPARTÍCULAS DE LIFePO4 PARA SU APLICACIÓN COMO MATERIAL CATÓDICO DE BATERÍAS DE ION LITIO"

Tesis presentada por:

Macarena Alicia Kroff Cortez

Para optar al Grado Académico de Doctor en Química.

APROBADA POR:

Dr. EDUARDO MUÑOZ Prof. Examinador

Dr. GONZALO RIVEROS Prof. Examinador

Dra. RENÉ ROJAS Prof. Examinador

Dr. RODRIGO del Río Prof. Director de Tesis

Dr. JAMES O'SHEA Prof. Director de Tesis



Septiembre - 2023

DEDICATORIA

A mi familia que siempre me ha entregado el apoyo incondicional.

A mi marido por alentarme a superarme día a día, por ser mi pilar.

Por último, a todos los científicos que luchan cada año por ser más valorados.

AGRADECIMIENTOS

Quiero partir agradeciendo al programa de Doctorado en Química UC, sobre todo a Lucía Estrada que todos los años estuvo ahí con mis dudas y documentos que firmar, gracias por la eficiencia y preocupación por todos los alumnos de doctorado.

Agradecer a mis tutores de tesis Dr. Rodrigo del Río y Dr. James O'Shea por guiarme en este proyecto de tesis que tuvo sus momentos difíciles pero siempre me aconsejaron para seguir el camino indicado. Dr. James O'Shea gracias por recibirme en su laboratorio en la primera parte de mi pasantía de doctorado a pesar de todas las complicaciones por la pandemia, aprendí muchísimo.

A mis compañeros de generación 2012 de químicos UC y del laboratorio de electroquímica, sin sus risas y palabras de aliento todo este camino hubiera sido terrible. Gracias por entender, criticar y no criticar cuando era debido.

Al laboratorio del Dr. Mauricio Isaacs por facilitarme el uso de equipos en su laboratorio que eran necesarios para la realización de esta tesis.

Agradecer a las personas que me recibieron en las estadías de investigación en Sao Carlos, Brasil, Dr. Nerilso Bocchi, Dr. Romeu Cardoso Rocha-Filho, y Dra. Sonia Regina Biaggio con el laboratorio de Pesquisas en Electroquímica (LaPE) que me iniciaron en el mundo de las baterías.

Dra. Verónica Palomares y Dr. Teófilo Rojo por recibirme en la segunda parte de mi pasantía doctoral en Bilbao, País Vasco. Los alumnos del labo les agradezco hacerme sentir bienvenida.

Por último, agradecer a los proyectos asociados que hicieron posible parte del financiamiento de tesis, como Proyecto Fondecyt 1191359, Fondequip EQM150101; Fondequip EQM170087, Millennium Institute on Green Ammonia as Energy Vector MIGA y por último mi beca de doctorado ANID folio 21180627, sin estos financiamientos hubiera sido imposible realizar el programa de doctorado en Química y esta tesis.

ABREVIACIONES

°C	Grados Celsius
А	Ampere
AR	Agente Reductor
cm	Centímetros
CNT	Nanotubos de carbono
EC/DMC	Etilencarbonato/Dimetilcarbonato
eV	Electronvolt
FESEM	Microscopía de barrido electrónico de emisión de campo
g	Gramo
ĥ	Hora
HEV	Vehículo eléctrico híbrido
	Espectroscopía de Emisión atómica de plasma acoplado
ICF/ALS	inductivamente
L	Litro
LFP	Fosfato de hierro y litio
LFP/C	Composito LFP/Materiales carbonosos
LIB	Batería de ion litio
m/m	Masa/masa
min	Minutos
NCA	Óxido de níquel cobalto y aluminio
NCB	Nanocelulosa bacteriana
NCC	Nanocelulosa cristalina
NCF	Nanocelulosa fibrilar
NMP	N-metilpirrolidona
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
S	Segundos
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA/DSC	Termogravimetría / Calorimetría diferencial de barrido
ТТ	Tratamiento térmico
V	Volt
W	Watt

ABREVIACIONESi
ÍNDICE DE FIGURAS vi
ÍNDICE DE ESQUEMAS xiii
RESUMENxiv
ABSTRACT xv
Capítulo I. Introducción1
1. Contexto global 1 2. Baterías de ion litio 2 2.1. Materiales catódicos 4 2.2. Fosfato de hierro y litio (LFP) 7 3. Metodologías para mejorar desempeño de LiFePO4, enfoques actuales 8 3.1. Metodologías de síntesis 9 3.1.1 Síntesis mediante uso de radiación microondas 10 3.2. Formación de compositos LiFePO4 con materiales carbonosos 11 4. Nanocelulosa como fuente de carbono 12 5. Hipótesis 14 6. Objetivos 14 6.1. Objetivo General 15 6.2. Objetivos Específicos 15
Capítulo II. Parte Experimental
1. Síntesis hidrotermal asistida por microondas de LiFePO4, sin Nanocelulosa
5.3. Difracción de Rayos X (DRX)235.4. Espectroscopía de Emisión atómica de plasma acopladoinductivamente (ICP-AES)245.5. Termogravimetría acoplada con calorimetría diferencial de barrido(TGA-DSC)245.6. Microscopía de barrido electrónico de emisión de campo(FESEM)24

ÍNDICE GENERAL

5.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)24
5.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) 25
6. Caracterizaciones electroquímicas25
6.1. Voltamperometría cíclica25
6.2. Curvas de carga y descarga25
Capitulo III. Resultados y Discusión 26
1. Estudio condiciones de síntesis del compuesto LiFePO ₄ sin NC, mediante síntesis hidrotermal asistido por microondas para la formación de nanopartículas
 1.1. Análisis metodología de irradiación de microondas
2. Influencia del uso de la nanocelulosa durante la síntesis hidrotermal en e tamaño de partícula obtenido del composito LFP/C
 2.1. Obtención compuestos LFP con nanocelulosa (LFP/NC)
3. Desempeño del composito formado a 150°C por 30 min con 1% m/m de NCF muestra N8
 3.1. Caracterizaciones electroquímicas
4. Estudio de la influencia de la NC en el recubrimiento obtenido de las partículas LFP para la formación del composito LFP/C N8
4.1. Efecto de la cantidad de carbono añadido al composito LFP/C97 4.2. Comportamiento electroquímico composito formado con 22,8% de carbón
Capitulo IV. Conclusiones 111
BIBLIOGRAFÍA 114

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4. Condiciones síntesis y masa obtenida de las distintas muestras parael estudio del pH/agente reductor.36

Tabla 6. Experimentos realizados para el análisis de los factores tiempo ytemperatura de reacción.41

Tabla 7. Valores obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld para las muestras del estudio de temperatura y tiempo de reacción, comparadas con el patrón COD-4001849 y con la muestra catalogada como LFP-comercial. ... 45

Tabla 8. Imágenes obtenidas al dispersar NC en agua y la mezcla resultante luego de la síntesis por microondas con distintas concentraciones de NC... 51

Tabla 9. Experimentos realizados para el estudio de la nanocelulosa cristalinay fibrilar como el agente reductor y fuente de carbono.52

Tabla 11. Resumen de los tamaños promedios obtenidos con las distintas
condiciones de síntesis añadiendo 0,15 y 1% m/m de cada NC en el vial de
microondas, en comparación con la condición de síntesis sin NC74
Tabla 12. Porcentaje de carbón obtenido en el composito formado LFP/C en
la condición de síntesis 150°C por 30 min con distinto tipo y cantidad de NC.
Tabla 13. Muestras realizadas para el estudio del efecto del carbono en el
composito LFP/C

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proyecciones sobre la futura demanda de baterías de ion litio hacia el 2030. Extraído de [4] 1
Figura 2. Estructura química básica de una batería de ion litio. Extraído de [8]
Figura 3. Infografía de comparación de batería en cuanto a los cátodos utilizados. Modificado de [16]4
Figura 4. Estructuras cristalinas de LiMO ₂ en capas, espinelas LiM ₂ O ₄ y olivinas LiMPO ₄ , donde M = Mn, Co, Fe y Ni. Modificado de [18]5
Figura 5. A) Estructura cristalina de LiFePO ₄ , ilustrando los canales de difusión 1 D orientados a lo largo de [010]. B) Esquematización de impedimentos en los canales de difusión del ion litio. Modificado de [25] y [27]8
Figura 6. Ilustración funcionamiento de síntesis asistida por ondas microondas y su diferencia con el método convencional de calentamiento por convección.
Figura 7. Imágenes del reactor microondas, compresor, software Synergy, vial con los reactivos utilizados para la síntesis hidrotermal de LFP
Figura 8. Horno y recipiente de alúmina utilizadas en el tratamiento térmico de las muestras para la realización compositos LFP/C
Figura 9. Perfiles de temperatura/tiempo (A), presión/tiempo (B) y potencia/tiempo (C) obtenidos durante la síntesis hidrotermal asistida por microondas de muestra realizada a 180°C por 10 min mediante metodología dinámica (línea negra) y metodología de potencia constante (línea roja)27
Figura 10. Espectroscopía IR realizada a las muestras con distinta

Figura 11. Difractogramas obtenidos con las muestras preparadas a 180°C por 10min con metodología dinámica (línea roja) y potencia constante (línea azul).

Figura 13. Análisis EDS de los compuestos sintetizados con diferentes metodologías de irradiación de microondas: A) Método dinámico, B) Método potencia constante. C-H) Distribución de los elementos Fe, O y P respectivamente según metodología: C, E y G método dinámico, D, F y H método potencia constante. Realizados a una magnificación de 50 000x.... 34

Figura 14. **A**) Espectros IR de las muestras para estudio de pH/agente reductor entre las longitudes de onda 400-2000 cm⁻¹ realizadas en pastilla de KBr. **B**) Difractograma de las muestras A1, E1 y E3 realizadas entre 10 y 80°....... 37

Figura 16. Difractograma obtenido con las muestras para el estudio de temperatura y tiempo de reacción, como también para LFP-comercial y Li₃PO₄.

 Figura 18. Espectros IR de LFP obtenidas con distintas cantidades de NC, entre las longitudes de onda 400-2000 cm⁻¹, realizadas en pastilla de KBr. El grafico **A**) síntesis realizadas con NCC y **B**) realizadas con NCF. El color de línea corresponde a las distintas condiciones de síntesis, donde los colores **rojo** y **verde**:150°C por 15 min; **azul** y **morada**: 150°C por 30 min; **verde olivo** y **celeste**: 205°C por 15 min; y **azul marino** y **rosada**: 205°C por 30 min. .. 53

Figura 24. Imágenes FESEM de LFP sintetizados con diferentes condiciones de tiempo y temperatura de reacción añadiendo 0,15% (A, C, E, G) y 1% m/m (B, D, F, H) de NCC a la síntesis y tratándolos térmicamente a 600°C por 1 hora en atmósfera de nitrógeno, a una magnificación 100 000x. A y B: 150°C por 15 min. C y D: 150°C por 30min. E y F: 205°C por 15min. G y H: 205°C por 30min. Histograma con su ajuste respectivo insertado en cada muestra. 70

Figura 25. Imágenes FESEM de LFP sintetizados con diferentes condiciones de tiempo y temperatura de reacción añadiendo 0,15% (A, C, E, G) y 1% m/m (B, D, F, H) de NCF a la síntesis y tratándolos térmicamente a 600°C por 1 hora en atmósfera de nitrógeno, a una magnificación 100 000x. A y B: 150°C por 15 min. C y D: 150°C por 30min. E y F: 205°C por 15min. G y H: 205°C por 30min. Histograma con su ajuste respectivo insertado en cada muestra. 72

Figura 27. Electrodos de platino con depósito de la mezcla LFP/C-PVDF-C obtenidos luego del secado en estufa a vacío de los electrodos a 80°C toda la noche. **A**) Electrodo con rompimiento película formada. **B**) Electrodos con película depositada utilizando teflón para garantizar la geometría cuadrada.

ix

Figura 31. **A**) Espectros XPS de alta resolución de Fe 2p de las distintas muestras analizadas: LFP-comercial, LFP-sintetizado y LFP/C y para comparación LFP-comercial con tratamiento térmico a 600°C por 1 hora en atmósfera de nitrógeno. **B**) Respectivas foto de los compuestos analizados.

Figura 34. A) Espectros XPS de alta resolución de Fe 2p de las distintas muestras analizadas: LFP-comercial, LFP-sintetizado y LFP/C y para

comparación LFP-comercial con tratamiento térmico a 600°C por 1 hora en atmósfera de nitrógeno93
Figura 35. Espectros XPS de alta resolución del composito LFP/C antes de ciclar y después de ciclar por 10 ciclos a C/10. A) Espectro C 1s. B) Espectro O 1s. C) Espectro F 1s. D) Espectro Fe 2p
Figura 36. Estructuras químicas de dimetil carbonato (DMC) y etilencarbonato (EC), solventes para el electrolito LiPF ₆ utilizado
Figura 37. Voltamperometrías cíclicas. A) Compositos obtenidos con NCF con 12,6% de carbón (línea roja) y 22,8% de carbón (línea negra). B) Compositos formados con NCC con 7,5% de carbón (línea negra) y 16,9% de carbón (línea azul) derivado de la NCC
Figura 38. Imágenes TEM compositos formados con NCF obteniendo porcentajes de carbón de 22,8% (Gráficos A, C y E) y 12,6% (Gráficos B, D y F); en distintas escalas de tamaño. A y B: escala 500 nm; C y D: escala 200 nm; E y F: escala 100 nm
Figura 39. Voltamperometrías cíclicas de compuestos formados con un mismo porcentaje de carbón en el composito LFP/C con distinta NC; NCC (línea negra); NCF (línea roja)
Figura 40. Imágenes TEM compositos con 4% de carbón utilizando NCF (A y B) y NCC (C y D); con diferentes escalas de tamaños; A y C: 1 μm; B y D: 100 nm
Figura 41. Imágenes TEM compositos formados con 4% de carbón (A y B) y con NC adicional después de la síntesis para obtener un composito con 8,2% de carbón (C y D)
Figura 42. Voltamperometría cíclica compositos formados con 12,6% (A y C) y 22,8% de carbón derivado de la NCF (B y D), con diferente ventana de potencial. A y B : entre 2,8 a 4,1 V versus Li/Li ⁺ ; C y D : entre 2,0 a 4,1 V versus Li/Li ⁺

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Metodología general para la obtención compositos LiFePO ₄ /C a				
base de nanocelulosa, por método hidrotermal asistido por microondas con				
tratamiento térmico20				
Esquema 2 Metodología de la formación del electrodo de trabajo y el armado				
de celda electroquímica de tres electrodos21				
Esquema 3. Metodología utilizada para la obtención de una celda				
electroquímica del tipo "coin-cell" de dos electrodos. Imagen de las partes de				
la coin-cell extraído de [68]22				
Esquema 4. Representación esquemática de los posibles casos cuando se				
trabaja con un porcentaje alto y bajo de NCF, para explicar las diferencias de				
tamaño de partícula observados101				
Esquema 5. Preparación de composito LFP/C con 8% de carbón, añadiendo				
4% de carbón de NCF antes del tratamiento térmico 104				

RESUMEN

La demanda por vehículos eléctricos ha aumentado debido principalmente a las limitaciones de emisión de CO₂. En consecuencia, se ha incrementado la demanda de baterías de ion litio también, ya que es la tecnología que sustenta los vehículos eléctricos. En este ámbito, el cátodo de fosfato de hierro y litio (LFP) es un candidato prometedor para las nuevas generaciones de estas baterías debido a su bajo costo, estabilidad térmica y compatibilidad ambiental. Sin embargo, posee poca conductividad eléctrica y una lenta difusión del ion litio, lo que disminuye su capacidad en la práctica y limita su uso. Debido a esto, distintas metodologías han sido propuestas para mejorar el desempeño de LFP, donde la reducción del tamaño de partícula y la formación de compositos con materiales conductores son los más utilizados. En este proyecto se plantea realizar la síntesis hidrotermal asistida por microondas de nanopartículas de LFP en presencia de nanocelulosa, dado que esta puede actuar como agente reductor del hierro y ser la fuente de carbono para la realización posterior del composito LFP/C.

Los parámetros determinantes de la síntesis hidrotermal planeada son el pH con el agente reductor externo añadido, como también la temperatura y tiempo de reacción. En la condición de síntesis propuesta (150°C por 30 min) añadir nanocelulosa (NC) de cualquiera de los tipos ayuda a disminuir los tamaños de partícula promedios observados, además de mejorar las intensidades de la cara cristalina responsable de la difusión del litio (020). Sin embargo al realizar un ciclado del cátodo por 10 ciclos a una velocidad baja, comienzan a aparecer otras especies de hierro +3 o 0, lo que representa una baja en el desempeño del LFP.

Cuando se estudia el recubrimiento de la partícula de LFP con el uso de la nanocelulosa fibrilar (NCF) se observan pocos recubrimientos con porcentajes cercanos a los 12,6% o menores. El composito con 22,8% de carbón es el que presenta el mayor recubrimiento de las partículas de LFP y por ende, mejor respuesta electroquímica. Sin embargo, se continúan observando partículas de tamaño y recubrimiento heterogéneo. Por lo que, el mejoramiento de estos parámetros ayudaría a obtener capacidades cercanas a la teórica.

Utilizando la síntesis hidrotermal asistida por microondas es posible obtener un composito LFP/C con una mejora en el desempeño electroquímica del cátodo conseguido a diferencia del obtenido sin utilizar NC en su síntesis, e incluso al compuesto LFP-comercial. Por lo que la síntesis propuesta tiene un potencial uso como realización de este cátodo para futuras generaciones de cátodos para baterías de ion lito.

ABSTRACT

The demand for electric vehicles has increased mainly due to CO₂ emission limitations. Consequently, the demand for lithium-ion batteries has increased as well, as this is the technology that underpins electric vehicles. In this area, lithium iron phosphate (LFP) cathode is a promising candidate for new generations of these batteries due to its low cost, thermal stability and environmental compatibility. However, it has poor electrical conductivity and slow diffusion of the lithium ion, which decreases its capacity in practice and limits its use. Due to this, different methodologies have been proposed to improve the performance of LFPs, where particle size reduction and the formation of composites with conductive materials are the most widely used. In this project, microwave-assisted hydrothermal synthesis of LFP nanoparticles in the presence of nanocellulose is proposed, given that nanocellulose can act as an iron reducing agent and be the carbon source for the subsequent realisation of the LFP/C composite.

The determining parameters of the planned hydrothermal synthesis are the pH with the added external reducing agent, as well as the reaction temperature and time. At the proposed synthesis condition (150°C for 30 min) adding nanocellulose (NC) of either type helps to decrease the average particle sizes observed, as well as improving the intensities of the crystalline face responsible for lithium diffusion (020). However, when cycling the cathode for 10 cycles at a low speed, other +3 or 0 iron species start to appear, which represents a drop in LFP performance.

When the coating of the LFP particle is studied with the use of cellulose nanofiber (CNF), few coatings are observed with percentages close to 12.6% or lower. The composite with 22.8% carbon has the highest LFP particle coating and therefore the best electrochemical response. However, particles of heterogeneous size and coating are still observed. Therefore, the improvement of these parameters would help to obtain capacities close to the theoretical one.

Using microwave-assisted hydrothermal synthesis, it is possible to obtain a LFP/C composite with improved electrochemical performance of the cathode as opposed to the one obtained without using NC in its synthesis, and even to the commercial LFP-composite. Therefore, the proposed synthesis has a potential use as a realisation of this cathode for future generations of cathodes for lithium-ion batteries.

Capítulo I. Introducción

1. Contexto global

La gran cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero que generan los vehículos convencionales ha genera un aumento en la demanda de vehículos eléctricos (EVs) [1–3], que buscan utilizar electricidad para sustituir el uso de combustibles fósiles.

El aumento de vehículos eléctricos para el trasporte ha llevado a una ampliación de la demanda de baterías de ion litio también, como se puede observar en la Figura 1. Debido a que es una de las tecnologías clave mayormente utilizada en el funcionamiento de estos EVs.



Figura 1. Proyecciones sobre la futura demanda de baterías de ion litio hacia el 2030. Extraído de [4] .

Observando esta Figura, la demanda de los dispositivos electrónicos, muy utilizados estos días, no tendrá el mismo incremento que los vehículos eléctricos. Por lo que se espera a nivel global que durante la próxima década el mercado de las baterías sea mayormente dominado por el mercado de los vehículos eléctricos. En este ámbito, se espera que para el 2025, aproximadamente el 70% de la demanda de litio será para su uso en baterías, un aumento considerable comparado a la demanda de 41% en el 2017 [5].

Incluso en Chile que es uno de los países con mayor reserva de litio del mundo [3]. Por lo que el concepto de electromovilidad ha surgido fuertemente durante los últimos años, creándose una estrategia nacional del electromovilidad, donde se espera que para el 2050, el 100% del transporte público y el 40% de los vehículos particulares sean eléctricos [6]. Por lo que el constante estudio de esta tecnología es de importancia nacional y global.

2. Baterías de ion litio

Las baterías son dispositivos que almacenan energía química y la convierten en energía eléctrica, donde uno de los dispositivos interesantes dentro de esta familia corresponde a las baterías de ion litio (LIBs, por sus siglas en ingles), debido a su alta densidad de energía [7].



Figura 2. Estructura química básica de una batería de ion litio. Extraído de [8]. Como se observa en la Figura 2, la LIB consiste en dos electrodos uno positivo y otro negativo, llamados también materiales activos. Entre estos electrodos se coloca el separador y el electrolito líquido. El principio de trabajo de las baterías de ion litio consiste en la migración (ida y vuelta) de iones litio entre los electrodos de la batería durante la carga y descarga de ésta, intercalándose entre los materiales activos, como se muestra en la Figura 2 [8], [9]. Al mismo tiempo, los electrones migran mediante una conexión eléctrica exterior, desde el electrodo negativo (colector negativo, comúnmente cobre) hasta el colector de corriente positivo, generalmente aluminio [8], generando así la electricidad.

Los materiales activos son los compuestos donde el ion litio se intercambia, por ende, son los materiales más importantes dentro de esta batería. En cuanto a los ánodos, los materiales a base de carbón surgieron como alternativa para reemplazar el litio metálico, dado que es más peligroso la manipulación y utilización de este material [10]. Estos compuestos carbonosos son conocidos por su capacidad de insertar varias especies dentro de su estructura, lo que lo convierte en un buen candidato para ser utilizarlo como ánodo en baterías de ion litio [11]. Específicamente, el uso de grafito como electrodo negativo permite una alta capacidad relativa de 372 mAhg⁻¹, como también un potencial de operación casi equivalente al litio metálico [12], por lo tanto, es el electrodo negativo más utilizado actualmente. En consecuencia, la energía específica de las LIBs depende en gran manera de la elección del cátodo.

En cuanto a los cátodos, desde los años 90, la LIB más utilizada empleaba óxido de cobalto y litio (LiCoO₂) como cátodo, grafito como ánodo y un electrolito basado en una sal de litio en disolventes del tipo carbonato orgánico, resultando en una densidad de energía gravimétrica de 190 Whkg⁻¹ [13]. Pero esta batería convencional de LiCoO₂ tiene varias limitaciones intrínsecas como el alto costo monetario, problemas medioambientales asociados al cobalto y la baja estabilidad térmica de la fase Li_{1-x}CoO₂ formada en el proceso de ciclado.

Es por esto que actualmente se ha enfocado en obtener materiales que tengan menor costo y toxicidad que LiCoO₂ [14]. Es por esto que cada año surgen nuevas generaciones de baterías basadas principalmente en los cátodos; trabajando continuamente para mejorar su potencia y densidad energética, como también mejorar su sustentabilidad y compatibilidad ambiental [15].

2.1. Materiales catódicos.

Como se mencionó, la capacidad real de la batería completa depende netamente de la elección del cátodo, por lo que su estudio es de vital importancia.



Figura 3. Infografía de comparación de batería en cuanto a los cátodos utilizados. Modificado de [16].

En la Figura 3 se muestra las diferencias de los cátodos usados principalmente en vehículos eléctricos, comparadas entre ellas en cuanto a términos como la energía específica, potencia, costos monetarios, rendimiento y seguridad. En este sentido, ningún cátodo es capaz de tener el máximo en todos los requerimientos, por lo tanto la elección del cátodo depende también del uso que se quiera proporcionar. Debido a esto es que se ha explorado también la combinación de estos cátodos en EV y HEV (vehículos eléctricos híbridos, por sus siglas en inglés) para lograr obtener una mezcla de las ventajas de cada uno [17]. En cuanto a las estructuras químicas de los cátodos, estos consisten generalmente en óxidos de métales más el ion litio incorporado dentro de su estructura formando redes tridimensionales con diferentes distribuciones espaciales. Debido a esto, también es posible clasificar estos cátodos según su distribución química y espacial, como se observa en la Figura 4.



Figura 4. Estructuras cristalinas de LiMO₂ en capas, espinelas LiM₂O₄ y olivinas LiMPO₄, donde M = Mn, Co, Fe y Ni. Modificado de [18].

Esta diferencia en las estructuras hace que presenten distintos mecanismos de difusión del ion litio dentro de la estructura química: En una dimensión (1D) si solo en un eje de coordenada (eje x) difunde el ion litio. Dos dimensiones (2D), si este ion es capaz de moverse en dos ejes de coordenadas (eje x e y). Tres dimensiones (3D) si el ion litio dentro de la estructura del cátodo es capaz de difundir en tres ejes de coordenadas (eje x, y, y también z).

Por otro lado, la capacidad teórica de un cátodo está dada por la siguiente ecuación [19]:

Capacidad específica teórica
$$= \frac{nF}{3600 MW}$$
 Ecuación 1

Esta ecuación deriva de los estudios realizados por el científico Faraday sobre capacitores, donde "n" corresponde al número de electrones transferidos, "F" es la constante de Faraday, "MW" es la masa molar del cátodo y 3600 es el número de conversión de segundos a horas. De este modo se obtienen las capacidades especificas con unidades de mAhg⁻¹. De esta ecuación se puede

destacar que al tener un cátodo con mayor masa molar esto ve perjudicado su capacidad teórica de la batería resultante.

Con esto en cuenta es posible definir las diferencias entre las estructuras químicas de los cátodos en cuanto a su distribución espacial y capacidad específica teórica:

- i. <u>Estructura en capas</u>, como el LiMO₂. Estas estructuras poseen difusión 2D y debido a su estructura química proporciona una alta capacidad en la práctica (~180 mAhg⁻¹), pero presenta mayor inestabilidad en los procesos de carga y descarga [20].
- ii. <u>Los espinelos</u>, como LiM₂O₄. Estas estructuras poseen difusión 3D, es decir que ofrece una mejor difusión del ion litio y mejor estabilidad estructural, pero tiene una limitada capacidad en la práctica (<120 mAhg⁻¹) debido a su alta masa molar.
- iii. <u>Los olivinos</u>, como LiMPO₄, ofrecen una buena estabilidad térmica y seguridad sin liberación de oxígeno, ya que los grupos fosfatos se unen covalentemente, pero presenta también una menor capacidad en la práctica <170 mAhg⁻¹, debido principalmente a la poca difusión (1D) y conductividad del material.

Hoy en día, las estructuras lineales como el óxido de litio níquel manganeso y cobalto (LiNiMnCoO₂ o NMC mayormente conocido) y el óxido de níquel cobalto y aluminio (NCA) son las más utilizadas en los vehículos eléctricos debido a su alta densidad energética en la práctica. Sin embargo, al tener estructura en capas sufren de procesos de descomposición, lo que produce una alta contaminación al utilizarlos por tiempos prolongados. Por lo que el parámetro de seguridad (Figura 3) cada año va tomando mayor importancia en un mundo que será totalmente eléctrico en cuanto a movilidad vehicular en un futuro cercano. Debido a esto, es que el fosfato de hierro y litio (LFP) como

cátodo ha surgido como el nuevo candidato a impulsar debido a la alta seguridad y mayor vida útil en sus procesos de carga y descarga, además de ser más amigable con el medio ambiente por utilizar hierro en vez de otros metales de transición tóxicos como el cobalto [21]. El detalle de este cátodo se presenta a continuación.

2.2. Fosfato de hierro y litio (LFP)

El olivino LiFePO₄ (MW = 157,7 gmol⁻¹) como se menciona, se destacan dentro de los otros cátodos por tener una alta capacidad teórica de 170 mAhg⁻¹, calculada con la Ecuación 1, ser estables, menos tóxicos y baratos que LiCoO₂, y tener un largo ciclo de vida, que los hace ser buenos candidatos para las nuevas generaciones de LIBs [22]. Su mayor desventaja es respecto a la poca conductividad eléctrica que presentan (~10⁻⁹ S cm⁻¹ a temperatura ambiente [23]) debido a la incorporación de los grupos fosfatos que le entregan la estabilidad, y poca difusión del ion litio en su estructura (10⁻¹³ a 10⁻¹⁶ cm² s⁻¹ [24]), atribuido a su mecanismo 1D de difusión, resultando en una baja capacidad en la práctica.

La estructura de los olivinos se ilustra en la Figura 5. Como se observa, el ion Fe^{+2} forma un octaedro con seis átomos de oxígeno mientras que el ion P^{5+} forma un tetraedro con cuatro átomos de oxígeno a su alrededor. Los octaedros (FeO₆)⁺² se conectan entre ellos compartiendo vértices a lo largo del eje *b* y se conectan con los tetraedros compartiendo aristas que forman el canal 1D donde el ion litio difunde. El (PO₄)⁻³ tetraédrico separa las cadenas de (FeO₆)⁺², lo que produce la baja conductividad [25]. Por otro lado, estudios teóricos y computacionales indican que la migración del ion litio ocurre preferentemente por canales de una dimensión orientados a lo largo de la dirección [010] en la estructura ortorrómbica del LiFePO₄, el cual es fácilmente bloqueado por cualquier defecto o impurezas, lo que explica la lenta difusión de este ion en la estructura [26–28].



Figura 5. A) Estructura cristalina de LiFePO₄, ilustrando los canales de difusión 1 D orientados a lo largo de [010]. B) Esquematización de impedimentos en los canales de difusión del ion litio. Modificado de [25] y [27].

La ecuación de este cátodo en el proceso de carga y descarga con materiales carbonosos se muestra a continuación:

$$C_6 + LiFePO_4 \xrightarrow[descarga]{carga} Li_xC_6 + Li_{(x-1)}FePO_4$$
 Ecuación 2

Por lo que cuando el canal de ion litio se bloquea (Figura 5 B), impide que la batería se cargue por completo y en consecuencia, se pierde energía en el proceso de descarga de ésta. Es por esto que actualmente se están desarrollando diversas estrategias sintéticas de este compuesto a fin de mitigar estas limitaciones propias del LFP y así mejorar su desempeño.

3. Metodologías para mejorar desempeño de LiFePO₄, enfoques actuales.

Las principales metodologías para mejorar el desempeño se basan en disminuir el tamaño de partícula mediante el método de síntesis del compuesto y recubrir el material con compuestos de carbono para aumentar su conductividad. Estas metodologías se detallan a continuación.

3.1. Metodologías de síntesis.

El tamaño de partícula, morfología y la orientación de los cristales de LiFePO₄ tienen una estrecha relación para mejorar la difusión del ion litio dentro de la estructura cristalina [29–30], ya que al disminuir el tamaño de la partícula a escala nanométrica esta aumenta su reactividad de la superficie [31]. Pero como se menciona, la difusión del ion litio ocurre preferentemente por el canal 1D orientado a lo largo de la dirección [010]. Por lo que, la disminución del tamaño de partícula con especial enfoque en esta dirección se espera que mejore el desempeño de LiFePO₄ [32] de manera más óptima que la disminución en las otras direcciones de la estructura.

Se ha reportado varias síntesis para controlar el tamaño y morfología de los olivinos. En la síntesis solvotermal, disolventes orgánicos y viscosos actúan como un disolvente con alto punto de ebullición que deja realizar reacciones a mayor temperatura y además actúan como el agente reductor del hierro y estabilizadores inhibiendo el crecimiento de las partículas. Disolventes como etilenglicol y ácido oleico han sido reportadas, obteniéndose nanopartículas entre 100-150 nm, donde su morfología y tamaño de partícula puede ser controlada con la proporción de los solventes [33–35]. Otras metodologías como el proceso poliol, proceso modificado del solvotermal con presión atmosférica a altas temperaturas (~700°C) son utilizadas para obtener alta cristalinidad sin un tratamiento térmico posterior. Pero utiliza solventes complejos como trietilenglicol y tetraetilenglicol [36–37], que contaminan bastante el medio ambiente.

En cambio, la síntesis hidrotermal se presenta como una metodología fácil de utilizar, al usar solventes acuosos simples como el agua, ser de bajo costo, permitir una distribución del tamaño de partícula homogéneo, rápidos tiempos de reacción y una facilidad en el control de la morfología [38] a diferencia de los otros métodos, es más amigable con el medio ambiente. Por lo tanto, es una síntesis rentable para la realización de LiFePO₄ con tamaño y morfología

homogénea y controlada. Uno de los problemas que presenta esta ruta sintética es la alta probabilidad de formación de impurezas como Fe(OH)₂ y Fe⁺³ por la presencia de agua como solvente. Es por esto que generalmente la incorporación de un agente reductor, como ácido ascórbico es requerido para evitar la oxidación del Fe⁺² [39].

3.1.1 Síntesis mediante uso de radiación microondas

Recientemente, la síntesis asistida por microondas ha llamado mucho la atención por ser un método rápido, simple, y más económico que los métodos convencionales. Este método consiste en el calentamiento mediante radiación electromagnética por ondas de microondas, las cuales interactúan con las moléculas mediante la rotación del dipolo y/o mediante conducción iónica generando calor por la fricción de las especies en movimiento [40], lo que se observa en la Figura 6. En consecuencia, se obtiene un calentamiento con mayor homogeneidad, eficiencia y rapidez que el método convencional de calentamiento por convección [41–42].



Figura 6. Ilustración funcionamiento de síntesis asistida por ondas microondas y su diferencia con el método convencional de calentamiento por convección.

Murugan et al. fueron los pioneros en realizar la síntesis de LiFePO₄ mediante síntesis solvotermal asistido con microondas, reportando nanovarillas con dimensiones entre 25 a 40 nm de ancho sin aglomeración que presentan una alta capacidad de descarga (166 mAhg⁻¹) [43]. Desde ahí varias otras síntesis asistidas con microondas de LiFePO₄ han reportado pequeños tamaños de partícula [44–47], por lo que esta síntesis ofrece una vía rentable y energéticamente eficiente para fabricar cátodos de LiFePO₄ a gran escala con reducido tamaño de partícula.

3.2. Formación de compositos LiFePO₄ con materiales carbonosos.

Por otro lado, para aumentar la conductividad eléctrica del compuesto la metodología más utilizada es la formación de compositos con compuestos de carbono (LFP/C), por su buena estabilidad, alta conductividad eléctrica y bajo costo. Además, puede actuar como agente reductor dentro del cátodo LiFePO₄, para evitar así la oxidación del hierro [48–49]. Uno de los problemas que presenta esta metodología es que la cantidad de carbono debe ser minimizado porque una cantidad muy alta de este compuesto puede reducir la difusión del ion litio en estado sólido, lo que disminuiría su desempeño electroquímico [29].

Distintos materiales de carbono han sido utilizados para este fin, como los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés), grafeno y sus derivados, entre otros [50–51]. Por ejemplo, Kanagaraj et al. reportaron en 2018 la síntesis simple y rentable vía síntesis hidrotermal de micropartículas de LiFePO₄ con CNT, investigaron que el tiempo de reacción es crucial para la morfología, obteniendo variados tamaños de partículas y morfologías, lo que limitaba el trasporte iónico y se observaba una perdida en la capacidad [52].

Para disminuir el uso de materiales sintéticos contaminantes como los CNT o grafeno, se ha empezado a utilizar compuestos con alto contenido de carbono

más amigables con el medio ambiente como glucosa [53], fructosa [54], entre otros [55], que son capaces de generar una capa conductora sobre las nanopartículas de LiFePO₄ después de un tratamiento térmico. Estudios de la influencia del recubrimiento de carbono de este tipo de materiales sobre el desempeño de las partículas de LiFePO₄ ha sido estudiado por varios investigadores, reportando que por ejemplo, aumentar la cantidad de glucosa (precursor de carbono estudiado) de 1,65 % a 6 % m/m, modifica la orientación preferencial del cristal de LiFePO₄ de (010) a (100), además aumenta la resistencia de la interfase solido-electrolito, lo que genera una disminución del desempeño electroquímico como cátodo [56]. También, que incorporar de manera in situ glucosa como la fuente de carbono en la síntesis hidrotermal se obtienen tamaños de partículas mayores (cercanos a 225 nm) a la síntesis realizada por método solvotermal incorporando de manera ex situ sacarosa como la fuente de carbono (cercanos a 25 nm) [57]. Este aumento de tamaño de partícula es atribuido a que la fuente de carbón utilizado en la síntesis hidrotermal es un polímero con grandes dimensiones, lo que conlleva a obtener mayores tamaños de partícula final del composito LFP/C cuando se realiza de manera in situ el recubrimiento. Es por esto, que es necesaria la búsqueda de nuevos materiales para obtener compositos con pequeños tamaños de partícula que recubran la nanopartícula de LFP de manera óptima.

4. Nanocelulosa como fuente de carbono.

En esta continua búsqueda se propone la nanocelulosa (NC), como nuevo material con alto contenido de carbono para ser utilizado en la formación de compositos LFP/C. Debido a sus múltiples ventajas: proviene del polímero natural más abundante en la tierra, la celulosa; contiene una alta cantidad de grupos hidroxilos activos que son susceptibles a modificar químicamente, por sus dimensiones nanométricas posee una gran área superficial, baja densidad,

fuerza mecánica, proviene de un recurso renovable, es biodegradable con una buena biocompatibilidad [58] que lo hace ser un material prometedor para variados usos como en biomedicina, en dispositivos electrónicos, formación de compositos, etc. [59].

Existen principalmente tres tipos de nanocelulosa dependiendo de su método de extracción: Nanocelulosa cristalina (NCC), extraída por tratamientos químicos; nanocelulosa fibrilar (NCF), por métodos mecánicos como la desfibrilación mecánica; y nanocelulosa bacterial (NCB) que como su nombre lo dice, se obtiene por métodos bacterianos [60]. Las dimensiones de diámetro y longitud son las que varían dependiendo de la nanocelulosa obtenida, donde la nanocelulosa cristalina tiene los menores valores de longitud de fibra y la nanocelulosa fibrilar los mayores tamaños de longitud, mientras que la nanocelulosa bacteriana tiene una mezcla de longitudes de fibra entre la NCC y NCF [61].

Debido a sus múltiples propiedades, la nanocelulosa ha sido utilizada para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía [62–63], como la creación de compositos electroquímicamente activos debido a la reactividad de los grupos hidroxilos de la NC, también es altamente utilizado como separador en baterías o supercapacitores y como material maleable para la realización de dispositivos flexibles [64].

Por otro lado, se ha reportado el comportamiento reductor de la nanocelulosa al sintetizar y estabilizar nanopartículas metálicas (Pt, Au, etc.) a partir de disoluciones los iones metálicos en presencia de nanocelulosa [65–67], obteniéndose tamaños de partículas pequeños cercanos a los 30 nm. Por lo que su uso en la síntesis hidrotermal de LiFePO₄ podría ayudar tanto como agente reductor del hierro como estabilizador de las nanopartículas formadas.

En resumen, se puede decir que:

- Los cátodos basados en LiFePO₄, poseen lenta difusión del ion Litio dentro de su estructura y baja conductividad eléctrica, desventajas en las que se debe trabajar en forma conjunta para obtener un mejor desempeño del cátodo final.

- Las estrategias más utilizadas para mejorar la lenta difusión consisten en la disminución del tamaño de partícula.

- Mientras que, para aumentar su conductividad eléctrica, la metodología más utilizada consiste en la mezcla con materiales conductores a base de carbono.

- La síntesis hidrotermal es una metodología de bajo costo y sencilla que ayuda a controlar de buena manera la distribución del tamaño de partícula y morfología de compuestos. Mientras que la síntesis asistida por microondas conlleva a la obtención de tamaños de partícula pequeños y homogéneos.

- La nanocelulosa es un polímero orgánico natural y ligero que tiene dimensiones nanométricas, posee la capacidad de actuar como un reductor químico y estabilizador de nanopartículas inhibiendo aglomeraciones, por lo que puede ser utilizado como el material a base de carbono para la formación de compositos con LiFePO₄.

5. Hipótesis

El uso de la nanocelulosa durante la síntesis hidrotermal asistida por microondas de LiFePO₄ ayudará a obtener nanopartículas, actuará como el agente reductor del hierro y luego de un tratamiento térmico, se transformará en la fuente de carbono para realizar los compositos LFP/C mejorando la conductividad eléctrica y capacidad específica del cátodo LiFePO₄ en comparación al mismo material sin nanocelulosa.

6. Objetivos

6.1. Objetivo General

Sintetizar compositos de nanocelulosa con LiFePO₄ y evaluar su desempeño como cátodos para baterías de ion litio.

6.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar LiFePO₄ por método hidrotermal asistido por microondas, evaluando las condiciones experimentales para la obtención de nanopartículas: Temperatura y tiempo de reacción.
- Fabricar nanocompositos de LiFePO₄ con nanocelulosa y determinar las condiciones óptimas de síntesis de nanocompositos para maximizar conductividad de cátodos fabricados con esos compositos (cantidad de nanocelulosa, temperatura del tratamiento térmico, entre otras)
- Caracterizar morfológica y electroquímicamente los distintos compositos formados.
- Evaluar el desempeño de los compositos obtenidos como material catódico para baterías de ion litio.

Capítulo II. Parte Experimental

 Síntesis hidrotermal asistida por microondas de LiFePO₄, sin Nanocelulosa

Para la realización del compuesto de LFP se utilizan los reactivos hidróxido de litio (LiOH, 98% pureza), sulfato de hierro FeSO₄ (II) y ácido fosfórico H₃PO₄ como fuentes de Li, Fe y P en una razón molar 3:1:1 respectivamente. Se utiliza agua en grado mili Q (ultrapura) como solvente de todas las muestras realizadas.

Para realizar el estudio de las variables de síntesis el siguiente diseño experimental: se elige la obtención de tamaño de partícula de orden nanométrico como parámetro de análisis de las variables tiempo y temperatura de reacción en la síntesis hidrotermal asistida por microondas de LFP con factores mínimos (-) y máximos (+). De esta manera, se programan $2^2 = 4$ experimentos para esto, los que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Diseño experimental para el análisis de los tamaños de partícula evaluando los parámetros de tiempo y temperatura de reacción de la síntesis de LFP por método hidrotermal asistido por microondas.

Número de experimento	Temperatura (°C)	Tiempo reacción (min)
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Antes es necesario determinar los parámetros de las variables fijas: pH/agente reductor, concentración reactivos, dejando como variables para el análisis de tamaños de partícula solo la temperatura y tiempo de reacción.

Para la síntesis asistida por microondas se utiliza el reactor microondas Discover SP de la marca CEM, apoyado por el software Synergy, el cual se observa en la Figura 7. Este programa entrega perfiles de temperatura, presión y potencia por el tiempo estipulado en la síntesis. Para el experimento se trabaja con las diferentes metodologías de microondas que proporciona el equipo: Método dinámico y potencia constante, los cuales se estudiaran en los parámetros fijos de síntesis.



Figura 7. Imágenes del reactor microondas, compresor, software Synergy, vial con los reactivos utilizados para la síntesis hidrotermal de LFP.

En el reactor de microondas (vial de 35mL, observado en la Figura 7), se coloca en primero el LiOH y se agrega 10 mL de agua ultrapura, manteniendo en agitación constante hasta disolución. Luego se añade la cantidad calculada de H₃PO₄, resultando una disolución de color blanco, característico del precursor Li₃PO₄. Por último, agregar la cantidad de FeSO₄ y agente reductor (etanol o NC) transformándose la disolución en un color verdoso, como se observa en la Figura 7. Finalmente, el vial es tapado y colocado en el equipo de microondas para proceder a ejecutar la reacción con los parámetros definidos anteriormente.

Una vez llevada a cabo la reacción, el compresor baja la temperatura rápidamente hasta alcanzar los 50°C que es cuando se abre el compartimiento del microondas para poder retirar el vial. Una vez retirado el vial es traspasado a un tubo de centrifuga con agua ultrapura para proceder a centrifugar
repetidas veces para limpiar el compuesto formado. Por último, la muestra es traspasada a una placa Petri previamente pesada y llevada al horno a 60°C para secar durante toda la noche, obteniéndose un polvo de color verdoso.

 Síntesis hidrotermal asistida por microondas de LiFePO₄, con Nanocelulosa como agente reductor y fuente de carbono

Para esta parte de los objetivos, se evaluarán las mismas condiciones evaluadas en el punto anterior, factores mínimos (-) y factores máximos (+) pero utilizando nanocelulosa como el agente reductor y fuente de carbono para la posterior realización de los compositos LFP/C. Para esto se plantea realizar el mismo diseño factorial, pero incluyendo el factor del tipo de nanocelulosa (fibrilar o cristalina) y la cantidad de nanocelulosa utilizada, obteniendo la siguiente tabla de experimentos observada en la Tabla 2.

Tabla 2. Diseño experimental para el análisis de los tamaños de partícula evaluando los parámetros de tiempo y temperatura de reacción de la síntesis de LFP por método hidrotermal asistido por microondas con distintos tipos y cantidades de nanocelulosa.

N°	Temperatura	Tiempo	Тіро	Cantidad
experimentos	(°C)	(min)	nanocelulosa	NC (% m/m)
1	-	-	NCC	-
2	-	-	NCC	+
3	-	-	NCF	-
4	-	-	NCF	+
5	-	+	NCC	-
6	-	+	NCC	+
7	-	+	NCF	-
8	-	+	NCF	+
9	+	-	NCC	-
10	+	-	NCC	+
11	+	-	NCF	-
12	+	-	NCF	+
13	+	+	NCC	-
14	+	+	NCC	+
15	+	+	NCF	-
16	+	+	NCF	+

Para realizar esta síntesis se procede de la misma manera que la síntesis hidrotermal asistida por microondas sin nanocelulosa agregando primero el LiOH, seguido de H₃PO₄; para luego añadir la cantidad de NC necesaria dejar agitando al menos unos 30 min en agitación contante y por último agregar FeSO₄ para la formación de una mezcla de tonalidad verdosa, cerrar el vial y colocarlo en el reactor de microondas con las condiciones de tiempo y temperatura determinadas en el punto anterior.

Luego de la reacción por microondas, se lleva a cabo el mismo procedimiento de limpieza anterior: es centrifugado con agua ultrapura y llevado al horno a 60°C para secar durante toda la noche, obteniéndose nuevamente un polvo de color verdoso.

3. Tratamiento térmico

Luego de realizadas las muestras, se procede a realizar un tratamiento térmico para convertir la NC en carbono conductor. Para realizar esto es importante evaluar tanto la temperatura como el tiempo del tratamiento térmico para obtener un recubrimiento de carbono sobre la nanopartícula de LiFePO4 que no aumente demasiado el tamaño de partícula como para afectar la difusión del ion litio. Primero se plantea estudiar la temperatura de descomposición de la nanocelulosa y del compuesto formado mediante caracterizaciones como termogravimetría acoplada con calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC), para utilizar una temperatura que garantice la descomposición de NC a carbón pero que no genere procesos indeseados en la reacción, como sería la descomposición o fusión del compuesto activo LFP. Luego, se evaluará el tiempo del tratamiento térmico para optimizar la formación del compuesto de carbón lo más grafítico posible, utilizando diferentes tiempos de reacción (1, 2 y 4 horas), realizando análisis de las bandas Raman y difracción de rayos X.

El tratamiento térmico se realiza en un horno tubular sellado con atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación tanto del compuesto como de la

nanocelulosa. La muestra es dispuesta en un recipiente de alúmina pesado previamente, las cuales se llevan al horno tubular, se cierran las compuertas del horno y se deja purgando con nitrógeno 20 min antes del tratamiento térmico, luego el horno comienza su ascenso de temperatura a una velocidad de 15 grados por minuto desde la temperatura ambiente (~20°C) hasta la temperatura evaluada con la técnica de termogravimetría acoplada con calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC).



Figura 8. Horno y recipiente de alúmina utilizadas en el tratamiento térmico de las muestras para la realización compositos LFP/C.

Luego del tratamiento térmico, las muestras se dejan enfriar hasta los 50°C antes de sacarlos del horno, para luego pesarlos y guardarlos.

A continuación, se presenta el esquema general para la realización de la síntesis de LiFePO₄ con y sin NC, con posterior tratamiento térmico:



Esquema 1. Metodología general para la obtención compositos LiFePO₄/C a base de nanocelulosa, por método hidrotermal asistido por microondas con tratamiento térmico.

4. Fabricación electrodo de trabajo y celda electroquímica

Para la fabricación de electrodo de trabajo se realiza una mezcla del compuesto activo (LFP) con carbono conductor (Vulcan XC-72) para aumentar conductividad y fluoruro de polivinilideno (PVDF) que actúa como aglutinante, en proporción en masa de 8:1:1. Luego, añadiendo pequeños volúmenes del disolvente orgánico N-metilpirrolidona (NMP) se forma la tinta que posteriormente se aplica en dos tipos de electrodo: primero sobre lámina de platino de área conocida y luego sobre una lámina de aluminio mediante la técnica Dr. Blade, para luego dejar secar y cortar electrodos de 11mm en la lámina de aluminio (las placas de platino ya se encuentran cortadas con dimensión de 1 cm cuadrado).

Luego, se utilizan dos tipos de celda electroquímica: una de tres compartimientos y una tipo "coin-cell". El armado de la celda de tres electrodos se realizará en una cámara seca con atmósfera de argón, utilizando litio metálico como electrodo de referencia y contraelectrodo, con electrolito de 1 mol L⁻¹ LiPF₆ en una disolución 1:1 v/v de etilencarbonato y dimetilcarbonato (EC/DMC). El esquema general de realización del electrodo y armado de la celda electroquímica de tres electrodos se muestra a continuación:



Esquema 2. Metodología de la formación del electrodo de trabajo y el armado de celda electroquímica de tres electrodos.

Esta celda permite mantener una atmosfera de argón dentro de la celda y realizar las conexiones eléctricas fuera de la cámara de atmosfera inerte.

Para la segunda metodología se utiliza la lámina de aluminio que se corta con diámetro de 11 mm. Luego estos electrodos entran en la cámara de atmósfera inerte y se procede a armar la celda tipo "coin-cell". Este tipo de celda consiste en una base donde se ubica el electrodo de trabajo formado con aluminio; luego un separador de polietileno (PE), seguido de una lámina de litio que se utiliza como el ánodo, para luego colocar el espaciador, el espiral que ayuda a compactar todas las parte para sellar la coin-cell con su tapa. El esquema general de esta metodología se presenta a continuación:



Esquema 3. Metodología utilizada para la obtención de una celda electroquímica del tipo "coin-cell" de dos electrodos. Imagen de las partes de la coin-cell extraído de [68].

22

5. Caracterizaciones físicas y morfológicas

5.1. Espectroscopia Infrarroja con trasformada de Fourier (FT-IR)

Para la técnica de espectroscopia infrarroja, se utiliza el equipo FT-IR Nicolet iS10 modelo thermoscientif, en el rango infrarrojo del 4000 a 400 cm⁻¹. Las muestras de LiFePO₄ y compositos son analizadas en pastillas de KBr en una proporción 1:100 (m/m).

5.2. Espectroscopia Raman

La caracterización mediante espectroscopia Raman se realiza usando un espectrómetro Raman WITec Alpha 300-RA, utilizando un láser de 532 nm. Para estos análisis las muestras en polvo se disponen sobre un portamuestra de vidrio. Por otro lado, la deconvolución de las bandas D y G se realiza con el software OriginPro 9, utilizando la función Lorenziana.

5.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Las medidas de difracción de rayos X en polvo se realizaron en el equipo marca Bruker, modelo D8 Advance con radiación CuKa1 = 1,5604 Å. Analizadas en un intervalo 20 de 10° a 80° con intervalo de 0,20°. Por otra parte, el refinamiento de Rietveld se realizó con el apoyo del programa FullProf_Suite utilizando la base de datos abierta (COD: Crystallography Open Database) de LiFePO₄: COD-4001849, comparando también con el difractograma realizado en las mismas condiciones de LiFePO₄ obtenido comercialmente por Merck. 5.4. Espectroscopía de Emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

Para realizar las caracterizaciones ICP-AES se utiliza equipo con código ICP-1 del centro de ensayos y estudios externos de Química (CEQUC). Para este análisis, se pesó 0,5 mg de las distintas muestras, las cuales fueron digeridos con HNO₃ concentrado y llevado a un matraz de aforo de 50 mL.

5.5. Termogravimetría acoplada con calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)

Para esta caracterización se utiliza un equipo simultáneo de termogravimetría y calorimetría marca TA Discovery, modelo SDT 650, bajo atmósfera controlada de N₂, con velocidad constante de barrido de 20°/min desde 20°C a 900°C.

5.6. Microscopía de barrido electrónico de emisión de campo (FESEM)

Para la obtención de las imágenes morfológicas utilizó el equipo FESEM marca FEI modelo Quanta FEG 250, equipado con espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés). Los tamaños de partícula se determinaron utilizando el programa ImageJ.

5.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de TEM para el estudio del recubrimiento de las particulas de LFP con carbón se realizaron en el equipo de microscopía electrónica de transmisión (Philips CM200) con una tensión de aceleración de 200 kV y una resolución puntual de 0,235 nm.

5.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las caracterizaciones mediante XPS son realizadas con el equipo Hippolyta" Devi-sim (SPECS) con presión cercana al ambiente de la Universidad de Nottingham. Las muestras se presionan sobre un portamuestra con cinta de carbón para realizar la conexión al equipo. Los análisis de deconvolución son realizados con el software CasaXPS.

6. Caracterizaciones electroquímicas

Las caracterizaciones electroquímicas se realizan en las dos tipos de celdas electroquímicas antes mencionadas en potenciostato marca lvium modelo vertex X.S.

6.1. Voltamperometría cíclica

Las voltamperometrías cíclicas se realizaron entre los potenciales 2,8 y 4,0 V versus Li/Li⁺ en la velocidades de barrido 0,1 mV s⁻¹.

6.2. Curvas de carga y descarga

Las curvas de carga y descarga se midieron a corriente constante entre los potenciales 2,8 y 4,2 V versus Li/Li⁺ a diferentes tasas C/10 – C/1.

Capitulo III. Resultados y Discusión

 Estudio condiciones de síntesis del compuesto LiFePO₄ sin NC, mediante síntesis hidrotermal asistido por microondas para la formación de nanopartículas

Para analizar la formación del compuesto LiFePO₄ (LFP) mediante la síntesis hidrotermal asistida por microondas propuesta se utiliza hidróxido de litio (LiOH), ácido fosfórico (H₃PO₄) y sulfato de hierro (II, FeSO₄) como los reactivos para LFP y se estudian parámetros de síntesis sin utilizar nanocelulosa, para luego añadirla y observar su efecto en la formación de LFP. Para esto es necesario determinar los parámetros de las variables fijas: metodología de irradiación de microondas, pH/agente reductor, concentración reactivos, dejando como variables para el análisis de tamaños de partícula solo la temperatura y tiempo de reacción.

1.1. Análisis metodología de irradiación de microondas

Dentro de los parámetros fijos a estudiar, se comenzará con la influencia de las distintas metodologías de síntesis definidas por el equipo de microondas: Método dinámico y potencia constante.

En el método dinámico, se fija una temperatura, tiempo y potencia a trabajar, los cuales pueden ir variando a medida que está en marcha la reacción si así se desean, de ahí el nombre del método. Un método clásico en la metodología dinámica es fijar una temperatura o presión máxima, la cual es alcanzada en pocos minutos según la potencia utilizada (0-300 W). Una vez alcanzado este máximo, ya sea de temperatura o presión, el tiempo de reacción fijado empieza a trascurrir, mientras que la otra variable máxima no alcanzada solo registra su medida en función del tiempo de reacción, graficas que se observan en la Figura 9. Por ejemplo, si es fijado una temperatura de reacción de 100°C y una

presión de 20 bar, es probable que alcance el máximo de temperatura antes que el máximo de presión, por lo que se mantendrá en los 100°C, mientras se mide la presión alcanzada en ese tiempo de reacción. Lo mismo ocurre de forma contraria, si se alcanza el máximo de presión antes que el de temperatura.



Figura 9. Perfiles de temperatura/tiempo (A), presión/tiempo (B) y potencia/tiempo (C) obtenidos durante la síntesis hidrotermal asistida por microondas de muestra realizada a 180°C por 10 min mediante metodología dinámica (línea negra) y metodología de potencia constante (línea roja).

En cambio, el método de potencia constante se aplica una potencia fija (máximo de 300 W) hasta que alcanza nuevamente un máximo de temperatura o presión. Luego de alcanzar este máximo, la potencia comienza a oscilar entre cero y el valor fijado a utilizar. Por ende, tanto la presión como la temperatura comienzan a oscilar cercano al valor fijado o alcanzado. Las diferencias entre estos dos métodos se pueden observan en los gráficos A, B y C de la Figura 9.

Para el estudio de la formación de nanopartículas de LFP mediante estas dos metodologías, se realiza la síntesis del compuesto a una misma temperatura, tiempo y pH de reacción: 180°C por 10 min a 200 W de potencia a pH neutro. gráficas obtenidas de temperatura/tiempo, Las presión/tiempo V potencia/tiempo se observan en la misma Figura 9 A, B y C respectivamente. La línea negra corresponde a la metodología dinámica mientras que la línea roja corresponde a la metodología de potencia constante. Debido a la característica de oscilamiento que presenta la metodología potencia constante se observa perturbaciones en todos los gráficos (A, B y C, línea roja) a diferencia de la metodología dinámica (línea negra).

La primera caracterización realizada corresponde a la caracterización por espectroscopía IR ya que es una técnica sencilla y rápida para determinar si es posible obtener el compuesto deseado. Se realiza esta caracterización para las dos metodologías estudiadas y a modo de comparación se utiliza el compuesto catalogado como LFP-comercial, obtenida comercialmente en Merck (97% de pureza), para ser utilizado como compuesto patrón comercial. Sin embargo, hay que tener en cuenta que este compuesto es preparado mediante otro tipo de metodología diferente al propuesto por síntesis hidrotermal asistida por microondas.

El espectro IR observado en la Figura 10 muestra que las dos metodologías arrojan perfiles de IR muy parecidos entre sí y entre la muestra patrón de LiFePO₄ obtenida comercialmente. En cuanto a las señales vibracionales del compuesto LFP en espectroscopía IR es necesario mencionar que están bastante estudiadas en artículos científicos previos por lo que su identificación es sencilla: Las señalas registradas entre 900 cm⁻¹ hasta 1300 cm⁻¹ aproximadamente corresponden a las señales características de los grupos fosfatos, específicamente de la vibración intermolecular *stretching* de este

grupo, las cuales todas las muestras presentan, por lo que se puede afirmar que hay presencia de estos grupos en la estructura de los dos compuestos formados.



Figura 10. Espectroscopía IR realizada a las muestras con distinta metodología de irradiación de microondas: Dinámico (línea roja) y potencia constante (línea azul), en comparación con LFP-comercial (línea negra). Espectro entre 400-2000 cm⁻¹, mediante pastilla KBr.

Por otra parte, las señales más características del grupo olivino de LFP se presentan entre 400 a los 700 cm⁻¹ correspondientes a la vibración *bending* del grupo fosfato [69], [70], presentándose en todas las muestras analizadas. Por consecuencia es posible decir que con ambas metodologías el compuesto LFP es capaz de formarse, indicando que, la síntesis exitosa del compuesto tiene relación con las condiciones utilizadas de tiempo y temperatura más que con la metodología de microondas utilizada.

Por lo tanto, para realizar una comparación entre las metodologías es necesario una caracterización más exhaustiva. Para esto se realiza la caracterización por difracción de rayos X, ya que es conocida por ser una caracterización bastante útil para obtener información valiosa de compuestos sólidos cristalinos como lo es el LiFePO₄. Se realiza esta técnica para ambas muestras, obteniéndose los difractogramas que se observan a continuación en la Figura 11.

Para realizar un análisis de los difractogramas es necesario adjuntar un difractograma patrón que se puede obtener mediante una base de datos de fichas cristalográficas de acceso abierto (COD: Crystallography Open Database) específicamente de LiFePO₄ (COD-4001849). El LFP presenta un sistema cristalino ortorrómbico de grupo espacial *Pnma* [71].



Figura 11. Difractogramas obtenidos con las muestras preparadas a 180°C por 10min con metodología dinámica (línea roja) y potencia constante (línea azul).

A simple vista, los difractogramas obtenidos con las dos metodologías no presentan mayores diferencias, las dos muestras pueden ser indexadas a la muestra ortorrómbica LiFePO₄ de grupo *Pnma*, por lo que se comprueba su obtención sin impurezas en la síntesis. Luego, se procede a analizarlas mediante el refinamiento de Rietveld, método utilizado para determinar parámetros de celda de compuestos cristalinos como el LFP. Para esto es necesario un difractograma patrón del compuesto de interés (COD-4001849) donde se simule el difractograma experimental, mediante el uso de un programa como el FullProf_Suite. Además para compuestos cristalinos también es posible medir los tamaños de partícula de las cristalitas (D), mediante la utilización de la ecuación de Scherrer:

$$\beta = \frac{K\lambda}{D\cos\theta}$$
 Ecuación 3

30

Esta ecuación relaciona el ancho a media altura de un pico en el difractograma en radianes (β), con la longitud de onda de la fuente de rayos X (λ), el ángulo de Bragg (θ), K es la constante de Scherrer que depende de la forma de la partícula obtenida para así obtener el tamaño de la cristalita. Para este caso, el valor de la longitud de onda de CuK α es 1,5604 Å, mientras que el valor de la contante de Scherrer depende del modo de obtención de β , la forma del cristal y la distribución de tamaños. Estos valores se obtuvieron desde el estudio reportado por Langford et al. sobre los valores de esta constante para los diferentes factores mencionados [72]. Por último para este estudio del tamaño de la cristalita se determina utilizar la cara cristalina (020) dado que según bibliografía, es la cara cristalina que presenta la difusión del ion litio [71].

Los valores obtenidos con el refinamiento de Rietveld y el tamaño de la cristalita en la cara cristalina (020) se muestran a continuación en la Tabla 3. Al comparar estas dos metodologías, no se observan mayores diferencias entre sus valores de parámetros de celda a, b y c, ambas son cercanas al patrón utilizado y el compuesto comercial. Esto indica que trabajar con cualquiera de las dos metodologías daría como resultado un compuesto adecuado para su uso en cátodos para baterías de ion litio.

Compuesto	COD-	LFP-	Dinámico	Potencia
Parámetros	4001049	Comerciai		COnstante
a (Å)	10,317	10,212	10,266	10,246
b (Å)	6,010	5,939	5,941	5,932
c (Å)	4,699	4,638	4,670	4,665
Volumen (ų)	291,310	281,297	284,778	283,483
D (020) (nm)	-	62,156	31,755	29,588

Tabla 3. Parámetros de celda obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld y la ecuación de Scherrer para las muestras del estudio de irradiación de microondas, comparadas con el patrón COD-4001849 y con la muestra catalogada como LFP-comercial. En cuanto al tamaño de la cristalina obtenida para la cara cristalina (020) es posible decir que tanto con la metodología dinámica y potencia constante es factible obtener valores de cristalita menores al compuesto comercial utilizado en este estudio a modo de comparación, por lo que cualquiera de las metodologías hidrotermal asistida por microondas conlleva a obtener un menor valor de tamaño en la cara cristalina (020), la cual es importante para la difusión del ion litio.

Debido a que la similitud entre las dos metodologías utilizando la caracterización de difracción de rayos X, se procede a realizar el análisis según el tamaño de partícula obtenido con las diferentes metodologías mediante microscopia de barrido electrónico de emisión de campo (FESEM) con análisis EDS para descartar la presencia del precursor Li₃PO₄ que comúnmente se forma durante la síntesis de LiFePO₄[71].



Figura 12. Imágenes FESEM de LFP obtenido comercialmente y de los compuestos sintetizados con diferentes metodologías de irradiación de microondas, a una magnificación 100 000x. A: LFP sintetizado con método dinámico. B: LFP sintetizado con método potencia constante. C: LFP-comercial. D: Li₃PO₄, obtenido en el laboratorio.

En la Figura 12 se observan las imágenes FESEM registradas para las dos muestras con distinta perturbación de microondas, **A** para la metodología dinámica y **B** para la metodología de potencia contante. También a modo de comparación en la Figura 12 **C**, se muestra la imagen FESEM del patrón utilizado de LFP-comercial. Estas imágenes se muestran de forma heterogénea en cuanto al tamaño de partículas: se observan aglomeraciones tanto de partículas pequeñas (<100 nm) y de partículas más grande (>100 nm). La muestra que se observa con mayor homogeneidad y con partículas definidas es la muestra realizada en condiciones dinámicas de microonda, debido principalmente al tipo de perturbación que sufre esta metodología, mostrándose bastante más estable en cuanto a temperatura, presión y potencia que el método de potencia constante (Figura 9 B).

Por una parte lo que se busca en la síntesis de LiFePO₄ mediante microondas es la disminución de tamaños de partícula, lo cual se observa de mayor manera en las muestras con metodología de potencia contante. También se busca que la distribución del tamaño de partícula sea la más homogénea posible. Debido a esto, la metodología dinámica sería la más adecuada para este propósito y luego se espera mejorar en la disminución del tamaño de partícula al añadirle un agente dispersante que evite aglomeraciones de partícula durante la síntesis de los olivinos, que en este caso se usara nanocelulosa.

Por otro lado, para comprobar que la distribución heterogénea observada se deba a la aglomeración de las partículas y no a la presencia de distintos compuestos como el precursor Li₃PO₄, es que se realiza un análisis EDS de las distintas metodologías para observar la distribución de Fe, O y P en las muestras obtenidas.



Figura 13. Análisis EDS de los compuestos sintetizados con diferentes metodologías de irradiación de microondas: A) Método dinámico, B) Método potencia constante. C-H) Distribución de los elementos Fe, O y P respectivamente según metodología: C, E y G método dinámico, D, F y H método potencia constante. Realizados a una magnificación de 50 000x.

La Figura 13, muestra las imágenes obtenidas por EDS. Comenzando con la distribución de hierro (Figura 13 C y D) se observa un repartimiento uniforme en ambas muestras, concluyéndose que el precursor Li₃PO₄ no puede estar presente en ninguna de las metodologías, tal como se observa en DRX (Figura 11) y que la distribución heterogénea de tamaño de partícula que se observan (Figura 12 B) se debe a la aglomeración de las partículas durante la síntesis del compuesto.

En cuanto a las imágenes obtenidas por EDS de los demás elementos O y P (Figura 13 E-H) es posible notar nuevamente una distribución de manera uniforme en toda la imagen de las muestras. Por lo tanto, las muestras sintetizadas por ambos métodos de irradiación de microondas resultan en la formación de LiFePO₄ sin impurezas, como se observa en la Figura 11, distribuidos uniformemente por toda la muestra analizada.

Con las caracterizaciones realizadas para ambas metodologías se concluye que ambos son capaces de obtener el compuesto deseado LFP y no existen mayores diferencias en la espectroscopía IR o los análisis con difracción de rayos X. La mayor diferencia se encuentra en la distribución de los tamaños de partícula, obteniéndose partículas más definidas y con menor diferencias entre tamaños con la metodología dinámica en vez de la metodología de potencia constante, debido a su oscilamiento en la perturbación durante la síntesis del material. Esto hace que se decida trabajar con el método dinámico en vez del de potencia constante, para así obtener partículas definidas donde su tamaño se pueda reducir de manera total con la utilización de la nanocelulosa cuando se formen los compositos LFP/C.

1.2. Estudio pH/Agente reductor y concentraciones reactivos

El segundo parámetro fijo que se estudiará será el efecto del pH con la incorporación del agente reductor del hierro, que es necesario en la síntesis hidrotermal. Para este estudio se trabaja con el método dinámico, utilizando ácido ascórbico (muestras catalogadas con la letra **A**) y etanol (muestras **E**) como los distintos agentes reductores externos del hierro. A todas las muestras se les mide el pH antes de la reacción en el reactor de microondas una vez mezclado todos los reactivos: LiOH, FeSO₄ + Agente reductor (AR) y H₃PO₄. Utilizando ácido ascórbico en la metodología el pH resultante es de ~4,5; mientras que utilizando etanol el pH resultante es ~9,5.

Nombre Muestra	Agente reductor	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Relación Li/Fe/P en molL ⁻¹	рН	Masa obtenida (mg)
A1	Ácido ascórbico	205	1	0,15: 0,05:0,05	~4,5	107,4
A2	Ácido ascórbico con ajuste pH	205	1	0,15: 0,05:0,05	~9,5	146,3
E1	Etanol	205	1	0,15: 0,05:0,05	~9,5	146,7
E2	Etanol con ajuste pH	205	1	0,15: 0,05:0,05	~4,5	140,7
E3	Etanol	205	1	0,3:0,1:0,1	~6,6	315,3

Tabla 4. Condiciones síntesis y masa obtenida de las distintas muestras para el estudio del pH/agente reductor.

Para estudiar la influencia del pH independiente del agente reductor incorporado se realiza la muestra **A2**, donde se incorpora ácido ascórbico como AR y luego se ajusta el pH a ~9,5 antes del tratamiento por microondas utilizando amoniaco concentrado, para simular el mismo pH utilizando solo etanol como el AR. De la misma manera, la muestra **E2** utiliza etanol como AR y se ajusta el pH a ~4,5 utilizando ácido sulfúrico concentrado antes del tratamiento por microondas. Una última muestra se realiza con etanol como

AR añadiendo el doble de las concentraciones de Li/Fe/P para así lograr mayor cantidad de compuesto final (muestra **E3**). Esta muestra al modificar la cantidad de los reactantes cambio el pH resultante de la mezcla obteniéndose ~6,6 de pH antes de la reacción de microondas. El resumen de las muestras realizadas para este estudio se encuentra en la Tabla 4.

Se comienza nuevamente con la caracterización mediante espectroscopia IR dado que es técnica rápida y sencilla para corroborar la obtención del compuesto deseado. Para esto a las muestras de la Tabla 4 se les incorpora la muestra patrón comercial catalogada como LFP-comercial y la muestra fosfato de litio (Li₃PO₄) que es obtenida mezclando hidróxido de litio con ácido fosfórico en la misma proporción que se utiliza para obtener el compuesto LFP, a modo de comparación.



Figura 14. **A**) Espectros IR de las muestras para estudio de pH/agente reductor entre las longitudes de onda 400-2000 cm⁻¹ realizadas en pastilla de KBr. **B**) Difractograma de las muestras A1, E1 y E3 realizadas entre 10 y 80°.

La Figura 14 **A** muestra los espectros IR obtenidos para estas muestras. En primer lugar, es posible decir que las mayores diferencias se logran observar entre 400-700 cm⁻¹ donde se ubican las vibraciones *bending* del grupo fosfato del LFP. La señal en 634 cm⁻¹, es una de las señales de reconocimiento sencillo dentro del espectro IR para determinar así la presencia del compuesto LiFePO₄ formado. Siguiendo esta señal, que está delimitada por una línea

continua en el gráfico (Figura 14 **A**), es posible decir que los compuestos que formaron el material deseado LiFePO₄ fueron la muestra catalogada como **A2**, **E1** y **E3**. Mientras que las señales observadas entre 960 cm⁻¹ y 1130 cm⁻¹ correspondientes a la vibración intermolecular *stretching* de este grupo se logran observar con mayor definición en las muestras realizadas con etanol como el AR y mayor concentración de reactivos, muestra **E3** y en menor intensidad en la muestra **E1**. La explicación de estas señales se puede entender por las reacciones involucradas en el proceso de síntesis que se detallan a continuación. Durante la síntesis hidrotermal se mezclan los reactivos LiOH con H₃PO₄, para obtener unos de los precursores de reacción Li₃PO₄ según la reacción:

$$3LiOH_{(ac)} + H_3PO_{4(ac)} \rightarrow Li_3PO_{4(s)} \downarrow + 3H_2O$$
 Ecuación 4

Esta rección (Ecuación 4) genera un precipitado blanco correspondiente al compuesto sólido fosfato de litio. Este Li₃PO₄ es el que reacciona con el reactivo FeSO₄/AR finalmente agregado para formar el compuesto deseado LiFePO₄ según la reacción:

$$Li_3PO_{4(s)} + \text{FeSO}_{4(ac)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow LiFePO_{4(s)} \downarrow + H_2SO_{4(ac)} + 2LiOH_{(ac)}$$

Ecuación 5

Esta reacción para la formación del LFP es dependiente del pH y ha sido estudiada por varios científicos anteriormente. Lin *et al.* [71] expusieron que se obtiene una fase única de LFP entre pH 6,5 y 8,1 y que sobre pH 8,1 la impureza fosfato de litio es observada, mientras que bajo 6,5 la impureza Fe₃(PO₄)₂ se observa. Las ecuaciones son las siguientes:

Para pH bajo 6,5:

Para pH sobre 8,1:

$$4LiOH_{(ac)} + 2H_3PO_{4(ac)} + FeSO_{4(ac)} \rightarrow Li_3PO_{4(s)} \downarrow + LiFePO_{4(s)} \downarrow + 4H_2O_{(l)} + H_2SO_{4(ac)}$$
Ecuación 7

Por lo tanto, esto explica porque las muestras realizadas a un pH cercano a 4,5 antes de realizar la reacción en microondas forman un compuesto diferente al LFP, catalogado como Fe₃(PO₄)₂ [71], [73], [74], dado que según la Ecuación 6, un pH menor a 6,5 favorece la formación de Fe₃PO₄ en vez del LFP. Es por esto que las muestras **A1** y **E2** no se aprecian vibraciones atribuibles al compuesto LFP ni a la impureza Li₃PO₄ en el espectro IR (Figura 14 A).

Por otro lado, las muestras **A2**, **E1** presentan señales definidas entre los 400-700 cm⁻¹ que son debidas al grupo fosfato en el compuesto LFP, pero las señales entre 960 y 1130 cm⁻¹ no aparecen con alta definición para las señales atribuidas al LFP, en cambio, estas señales se le atribuyen al grupo fosfato pero en el compuesto Li₃PO₄ que es uno de las principales impurezas de reacción cuando se trabaja a pH sobre 9,5 (Ecuación 7) y se ven en la Figura 14 **A** parecidas a las del espectro Li₃PO₄ (línea roja). Por lo tanto a un pH cercano a 9,5 se obtiene mezcla del compuesto deseado LFP con fosfato de litio.

Cuando se comparan las muestras con ajuste de pH (A2 y E2) es posible decir que sigue la misma tendencia anterior: La muestra A2 presenta señales atribuibles a LFP como también de la impureza Li₃PO₄ al ajustarse su pH a ~9,5. Mientras que la muestra E2 con ajuste de pH a ~4,5 no se observan señales atribuibles al compuesto de interés LFP debido a que a este pH solo se logra observar el compuesto Fe₃(PO₄)₂.

Por último, al aumentar la concentración de los reactivos utilizados, el pH de la mezcla resultante también cambia a ~6,6 lo que resulta en la definición de las señales vibracionales de los grupos fosfatos solo del compuesto de interés LFP (Figura 14 A, línea olivo), confirmando que el LiFePO₄ se forma sin otros intermediarios entre pH 6,5 y 8,1, siguiendo las Ecuaciones 4 y 5.

Para confirmar la obtención del compuesto de interés entre pH 6,5 y 8,1 se realiza el análisis de difracción de rayos X a las muestras **A1**, **E1** y **E3** como se observa en la Figura 14 B. La caracterización por difracción de rayos X es precisa para evaluar la formación de LFP ya que indica las caras cristalinas específicas de este compuesto en relación al patrón utilizado COD-4001894. Al comparar los difractogramas obtenidos con este patrón es posible decir que las muestras E (E1 y E3) son las que presentan las señales del compuesto cristalino ortorrómbico LFP de grupo espacial *Pnma*, mientras que la muestra **A1** se confirma que el compuesto obtenido a este pH no corresponde al compuesto de interés. Entre las muestras E, la que presenta una mejor definición e intensidad de señales es la muestra **E3** ya que es la formada dentro del pH óptimo de formación del compuesto de Li₃PO₄ que es el que también se forma utilizando un pH cercano a 9,5.

Por último, se realiza la caracterización por espectroscopia de emisión atómica acoplado con plasma para determinar las proporciones de los elementos en los compuesto obtenidos y confirmar lo expuesto en DRX. En este caso se busca obtener la relación 1:1:1 del Li:Fe:P, dado que esta la distribución de los elementos en el compuesto LFP. Los resultados de ICP-AES se observan en la Tabla 5 a continuación:

Muestra	Hierro (ppm)	Litio (ppm)	Fosforo (ppm)	Relación Li : Fe : P (mol)
A1	17,2	0,1	7,6	1 : 21 : 17
A2	23,5	1,8	11,5	1 : 1,62 : 1,43
E1	14,9	2,1	9,6	1:0,96:0,89
E2	18,5	0,1	7,8	1 : 23 : 17
E3	20,9	2,6	11,7	1 : 1,02 : 1,02

Tabla 5. Valores en ppm de hierro, litio y fosforo obtenidos con ICP-AES y su respectivo cálculo de relación Li:Fe:P.

Al analizar esta tabla, se confirma nuevamente lo expuesto anteriormente que a pH más básico el compuesto LiFePO₄ se obtiene de manera óptima. Las mejores relaciones de Li:Fe:P se consiguen con las muestras con etanol como AR: **E1** y **E3** ya que sus pH son 9,5 y 6,6 respectivamente, donde la muestra **E3** se considera la con mejor proporción debido también a su pH~6,6 lo que favorece la obtención de LFP de manera más pura que a pH~9,5 según lo observado en DRX (Figura 14 B). Es por esto, que los siguientes estudios con las variables temperatura y tiempo se realiza utilizando esta proporción en concentración molar 0,3:0,1:0,1 para LiOH, FeSO₄ y H₃PO₄.

1.3. Estudio de temperatura y tiempo de reacción

Luego de fijar las variables de metodología de síntesis de microondas (método dinámico) y estudiar el pH/agente reductor con la concentración de los reactivos que se añadirá (etanol con concentración de los reactivos 0,3:0,1:0,1 de LiOH, FeSO₄ y H₃PO₄ para garantizar la obtención del compuesto LFP; ahora se estudia las variables tiempo y temperatura de reacción para la obtención de nanopartículas de LFP con el método hidrotermal asistido por microondas.

Nombre Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Cantidad compuesto obtenido (mg)
E1	100	1	376,3
E2	100	30	341,9
E3	150	1	353,2
E4	150	5	343,5
E5	150	15	317,3
E6	150	30	319,4
E7	205	1	323,4
E8	205	15	327,7
E9	205	30	319,8

Tabla 6	. Experimentos	realizados	para	el	análisis	de	los	factores	tiempo	y
tempera	atura de reacció	n.								

Se empieza con una temperatura baja como lo es 100°C para la síntesis, con tiempos mínimos y máximos (1 min y 30 min) hasta llegar a la temperatura máxima que alcanza el reactor microondas con el límite de presión establecido (17,2 bar). Esta temperatura es 205°C, al sobrepasar esta temperatura el reactor de microondas excede su máximo de presión y la reacción se detiene, por ende el máximo de temperatura quedo establecido en 205°C y el mínimo de temperatura dependería de la formación exitosa del compuesto LFP. La tabla de experimentos realizados se encuentra en la Tabla 6.

Como se menciona en el capítulo anterior, la espectroscopía infrarroja es una metodología sencilla y rápida de realizar para caracterizar de manera cualitativa el compuesto formado. Es por esto que se comienza con esta caracterización, realizando las medidas de IR del set de muestras de la Tabla 6, comparándolas con el patrón de LFP-comercial anteriormente utilizado.



Figura 15. Espectros IR de las distintas muestras para estudio de las variables temperatura y tiempo, entre los números de onda 400-2000 cm⁻¹, realizadas en pastilla de KBr.

Una de las señales fácilmente identificable para conocer si el compuesto LiFePO₄ está presente es la señal ubicada en 634 cm⁻¹ como se menciona previamente, esta señal está marcada por una línea punteada en la Figura 15, y se la comparación de las muestras con esta señal. Las muestras que presentan respuesta favorable para el compuesto deseado son las catalogadas como **E5** a la **E9**, por lo que la temperatura y tiempo mínimo necesaria para obtener LFP es 150°C con al menos 15 min de tiempo de reacción en el reactor microondas.

Las muestras a 150°C con menor tiempo de reacción (5 y 1 min) y las con menor temperatura independiente del tiempo de reacción (muestras **E1** a **E4**) dan como resultado otro tipo de fosfato de hierro y a medida que la temperatura aumenta se logra observar el compuesto deseado LFP confirmando lo expuesto por Lin *et al.*, que el proceso de formación de LFP conlleva dos procesos: primero la formación de Li₃PO₄ y Fe₃(PO₄)₂ y luego la redisolución de estos intermediarios para formar LFP [71], lo que necesita una temperatura y tiempo mínimos, los cuales para las condiciones trabajadas corresponde a 150°C y 15 min.

En cuanto a la temperatura máxima (205°C), todas las muestras a esta temperatura presentaran respuesta favorable para el compuesto deseado LFP, incluso con el menor tiempo de reacción (1min, **E7**), lo que sugiere que la temperatura es uno de los parámetros más importantes en la formación de LFP, debido a la energía que se entrega mediante el calor para lograr la redisolución de los intermediarios y formar el compuesto LFP. Sin embargo, para continuar con el estudios de condiciones mínimas y máximas de tiempo y temperatura se trabajará con las muestras **E5**, **E6**, **E8** y **E9**, donde la condición mínima de temperatura es 150°C y la máxima es 205°C, mientras que la condición mínima de tiempo es 15 min y la máxima será 30 min para el posterior estudio.

Antes de realizar el análisis de la influencia en los tamaños de partículas de las condiciones de síntesis de las muestras **E5**, **E6**, **E8** y **E9**, es necesario realizar el estudio de los defectos cristalinos mediante la técnica de difracción de rayos X, ya que es una de las caracterizaciones más importante para este tipo de compuestos para su uso en cátodos para LIBs.



Figura 16. Difractograma obtenido con las muestras para el estudio de temperatura y tiempo de reacción, como también para LFP-comercial y Li₃PO₄. La Figura 16 muestra los difractogramas obtenidos con las distintas condiciones de síntesis de la muestra LiFePO₄ comparadas con el difractograma obtenido de la ficha cristalográfica de acceso abierto (COD-4001849) de LiFePO₄, con el obtenido con el compuesto comercial de LFP-comercial y con el compuesto fosfato de litio obtenido en el laboratorio mediante la mezcla de LiOH y H₃PO₄.

Los difractogramas de las muestras **E5**, **E6** y **E8** pueden ser indexadas completamente a la muestra ortorrómbica LiFePO₄ de grupo *Pnma*, por lo que estas muestras presentan el compuesto LFP sin impurezas, confirmando lo observado en la espectroscopia IR (Figura 15). Esta indexación completa para el compuesto LFP no es posible realizar con la muestra **E9**, ya que se observan

señales extras en el difractograma los cuales pueden ser debido a los principales intermediarios de la reacción, Li₃PO₄ y Fe₃(PO₄)₂, o la oxidación/descomposición del compuesto. Esto indica que la utilización de una temperatura elevada como 205°C por tiempos prolongados (30 min) está favoreciendo a la formación nuevamente de los intermediarios de reacción o la descomposición o la oxidación del material debido a que a temperatura y tiempos altos en disolución acuosa el hierro presente podría oxidarse a hierro +3 y por ende perder la estructura ortorrómbica del compuesto LiFePO₄ que debe tener el estado de oxidación del hierro +2 [75-76].

Por último, para se realiza un refinamiento Rietveld para determinar los parámetros de la celda unitaria y poder estudiar de las diferencias entre las condiciones de síntesis planteadas. Para esto se utiliza los parámetros de celda de la ficha cristalográfica de acceso abierto antes mencionada (COD-4001849) para la estructura ortorrómbica con grupo espacial *Pnma*, correspondiente a LiFePO₄ y el software FullProf-Suite solo para las muestras que no se observaron impurezas, por lo tanto la muestra **E9** queda fuera de este estudio (Ver anexo 1 para ejemplo del refinamiento realizado).

Compuesto	COD-	LFP-	E5	E6	E8
Parámetros	4001849	comercial			
a (Å)	10,317	10,212	10,244	10,235	10,247
b (Å)	6,010	5,939	5,901	5,924	5,938
c (Å)	4,699	4,638	4,662	4,666	4,663
Volumen (Å ³)	291,310	281,297	281,797	282,933	283,699
Occ Li	1	1	1	1	1
Occ Fe	1	0,994	0,456	0,873	0,677
Occ P	1	0,961	0,393	0,734	0,582
Occ O1	1	0,929	0,475	0,998	0,785
Occ O2	1	0,959	0,536	0,808	0,642
Occ O3	1	0,625	0,503	0,953	0,699

Tabla 7. Valores obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld para las muestras del estudio de temperatura y tiempo de reacción, comparadas con el patrón COD-4001849 y con la muestra catalogada como LFP-comercial.

Al observar los datos de la Tabla 7 es posible decir que la celda unitaria obtenida con el refinamiento es más pequeña al patrón, lo cual se ve reflejado en el volumen de la celda y en el parámetro a, el cual resulta menor en todos los casos. Por otro lado, al comparar los valores de las celdas de ocupación (Occ) es importante mencionar que debieran tener un valor de 1,00 por cada átomo en la celda unitaria. La muestra que se acerca más a este valor en todos sus átomos es la muestra E6, la que corresponde a condiciones de síntesis de 150°C por 30 min. Esto indica que el tiempo de reacción es un parámetro importante para obtener un compuesto con los menores defectos cristalinos posibles y que posea un desempeño optimo en los procesos de carga y descarga del material, dado que al tener altos defectos cristalinos será más factible la descomposición del compuesto en los procesos de carga y descarga del material como LIB. El mayor valor obtenido con mayores tiempos de reacción se explicaría debido a que en 30 min de síntesis el compuesto es capaz de tener un mejor ordenamiento de celda y ocupar los lugares correspondientes en la celda unitaria, a diferencia del compuesto E5 que posee menor tiempo de reacción y menores valores de ocupación de celda. Mientras que la muestra **E8**, posee mayor temperatura (205°C) pero menor tiempo de reacción (15 min) y se observan menores valores de ocupaciones de celda que la muestra E6, lo que indicaría que el tiempo de reacción es el parámetro importante para obtener un compuesto con menores defectos cristalinos mientras que la temperatura es el parámetro importante para la obtención del compuesto sin impurezas.

Luego de todas las caracterizaciones es posible estudiar el efecto del tamaño de partícula con las diferentes condiciones de tiempo y temperatura utilizando la síntesis hidrotermal asistida por microondas para la obtención de partículas con reducido tamaño, idealmente dentro de la escala nanométrica. 1.4. Análisis tamaños de partícula obtenidos mediante la síntesis hidrotermal asistida por microondas sin NC

Una vez analizadas las variables fijas de irradiación de microondas y el pH/agente reductor con las concentraciones de los reactivos a utilizar en la síntesis hidrotermal asistida por microondas del compuesto LiFePO₄ se procede a estudiar la influencia del tiempo y temperatura de reacción en la formación de partículas de LFP de reducido tamaño de partícula.

Los análisis de los tamaños de partícula se realizan a través de la técnica FESEM mostrada en la Figura 17. Para este estudio se comparan las imágenes obtenidas para el compuesto catalogado como LFP-comercial, con las muestras que sí mostraron un resultado favorable en la caracterización DRX para el compuesto LFP, muestras **E5**, **E6** y **E8**.



Figura 17. Imágenes FESEM de LFP obtenido comercialmente y de los sintetizados con diferentes condiciones de tiempo y temperatura de reacción, a una magnificación 100 000x. A: LFP-comercial B: 150°C por 15 min (muestra E5). C: 150°C por 30 min (muestra E6). D: 205°C por 15 min (muestra E8). Histograma con su ajuste respectivo insertado en cada muestra.

Al observar las imágenes de la Figura 17, es posible apreciar partículas de mayor y menor tamaño, por lo tanto, ninguna de las muestras realizadas posee homogeneidad en la distribución del tamaño de partícula obtenido. Sin embargo, el tamaño de partícula de todas las muestras realizadas, aunque no son homogéneas en su distribución, se aprecian de un tamaño más pequeño que el compuesto obtenido comercialmente (LFP-comercial), lo que indicaría que la síntesis propuesta otorga tamaños de partículas reducidos (<700 nm) en comparación al obtenido comercialmente donde sus partículas superan las micras de longitud.

Por otro lado, para realizar el análisis de la influencia del tiempo y temperatura en la obtención de los tamaños de partículas, se les realiza un análisis de distribución de tamaños de partículas utilizando el software ImageJ para obtener los distintos histogramas que se observan incluidas en las imágenes FESEM de cada muestra en la Figura 17. Al observar estos histogramas es posible decir que la muestra que tiene una menor distribución de tamaños es la muestra E5, observándose menos diferencia en los tamaños, pero es la muestra con el mayor tamaño promedio de partícula (685 nm) en comparación con las otras muestras, mientras que la muestra E6 es la que presenta la mayor distribución de tamaños de partículas y un tamaño de partícula intermedio entre las demás muestras E5 y E8. Al comparar las muestras que difieren en la temperatura utilizada (150 y 205°C respectivamente) pero mismo tiempo de reacción (15 min), se observan menores tamaños de partícula promedio con mayor temperatura (muestra E8, con 285 nm), pero un ligero aumento en la distribución del tamaño de partícula. Esto se debe a que al aumentar la temperatura de la síntesis de 150°C a 205°C en un tiempo de 15 min, se favorece la redisolución de los intermediarios para lograr el compuesto deseado LFP, en cambio, una temperatura menor, hace más lento el proceso de redisolución de los intermediarios, favoreciendo más el crecimiento de las partículas aglomeradas ya formadas. Mientras que al comparar las muestras

E5 y **E6**, las que se diferencian en el tiempo de reacción pero misma temperatura (150°C), se esperaría que al aumentar el tiempo el tamaño de partícula aumentara, lo cual no ocurre, de hecho, se observa el caso contrario, disminuye el tamaño promedio de las partículas (de 685 a 455 nm). Esto puede deberse a que a mayor tiempo de reacción a una temperatura baja como 150°C, se logran formar más núcleos de crecimiento de partículas a diferencia de utilizar menor tiempo de reacción a la misma temperatura. Al tener más núcleos de crecimiento de partículas, se favorece también la formación de diferentes tamaños de partículas, lo que explicaría la mayor distribución de tamaños obtenidos con la muestra con mayor tiempo (muestra **E6**) comparados con la muestra con menor tiempo de reacción (muestra **E5**). En esta muestra se obtiene una menor distribución pero un mayor tamaño promedio de partícula (685 nm), lo que logra concluir que los núcleos formados son los que crecen en tamaño y no se logran formar más en 15 min de reacción.

Las condiciones de tiempo y temperatura en la síntesis hidrotermal asistida por microondas de LFP influyen tanto en la distribución de los tamaños obtenidos de partícula como en el tamaño promedio, obteniéndose tamaños entre 285 nm y 685 nm con las diferentes condiciones. Por lo tanto es posible decir que la síntesis propuesta genera tamaños de partícula menores que el compuesto LFP utilizado comercialmente, lo cual indica que es una síntesis que ayudaría a la mejora del desempeño del compuesto LFP al reducir su tamaño de partícula en el canal de difusión del litio, lo cual es una de las hipótesis planteadas de esta tesis. Por otro lado, la asistencia del uso de la irradiación de microondas genera una distribución más homogénea cuando menores tiempos de reacción son utilizados (15 min). Sin embargo, al utilizar tiempos bajos de reacción los compuestos obtenidos presentan mayores defectos cristalinos en su estructura según sus valores de ocupaciones de celda (Tabla 7). En consecuencia, se plantea continuar el estudio incorporando la

nanocelulosa para realizar un análisis de la influencia de este compuesto en la obtención de tamaños reducidos con las mismas condiciones de tiempo y temperatura utilizados.

 Influencia del uso de la nanocelulosa durante la síntesis hidrotermal en el tamaño de partícula obtenido del composito LFP/C

En este capítulo se estudiará el uso de la nanocelulosa como el nuevo agente reductor externo del hierro para la síntesis de nanopartículas de LiFePO₄ utilizando las mismas condiciones de tiempo y temperatura que el capítulo anterior para así analizar la influencia de utilizar nanocelulosa en la formación de partículas. Antes de realizar este análisis se realiza la medición de pH al usar NC como el agente reductor, en vez de utilizar etanol ya que el pH resultante influye en la obtención del compuesto LFP. El pH utilizando ambas nanocelulosas, por lo que su uso en este rango de pH garantiza que es posible obtener el compuesto LiFePO₄. Mientras que para la irradiación de microondas se continúa utilizando metodología dinámica.

2.1. Obtención compuestos LFP con nanocelulosa (LFP/NC)

Para obtener las muestras de LFP con nanocelulosa se utiliza la tabla de experimentos planteada en la Tabla 2, incluyendo el factor del tipo de nanocelulosa (fibrilar o cristalina) y la cantidad de nanocelulosa utilizada. Para diseñar los experimentos es necesario determinar los valores máximos (+) y mínimos de la cantidad de NCs a utilizar. Para esto se realiza un estudio sintetizando LFP con diferentes porcentajes en masa de NC, tanto cristalina

como fibrilar: 1, 2 y 3 % m/m utilizando mismas condiciones de reacción; 180°C y 10 min. Se registran imágenes de las mezclas obtenidas de los reactivos con NC antes de la reacción y luego de la reacción con microondas (MW, por sus siglas en inglés), imágenes que se observan en la Tabla 8. Analizando las imágenes de la Tabla 8 se deduce que usando NCF es más difícil dispersar la nanocelulosa en el reactor de microondas en todas las concentraciones utilizadas, a diferencia de la NCC donde incluso es posible observar el agitador magnético utilizado en la síntesis cuando se utiliza 3% m/m, esto es debido principalmente a que las longitudes de fibra en la NCF son mayores que la NCC generando mayor viscosidad de la disolución resultante.

	1% m/m		2%	m/m	3% m/m		
	Mezcla	Después	Mezcla	Después	Mezcla	Después MW	
NCF							
NCC	I.X. NEC	12 NCC					

Tabla 8. Imágenes obtenidas al dispersar NC en agua y la mezcla resultante luego de la síntesis por microondas con distintas concentraciones de NC.

Utilizando NCC como el agente reductor, es posible realizar la síntesis por microondas con todas las concentraciones utilizadas. En cambio, la NCF solo se alcanza a obtener un resultado homogéneo cuando se utiliza 1% m/m, mientras que cuando se usa cantidades mayores, los reactivos dentro del vial no logran entrar en contacto y por ende se observan mezcla de colores que indican los lugares donde hubo reacción y los lugares en que no hubo (Imagen

con 3% m/m de NCF después de la reacción con microondas). Es por esto que se determina trabajar con 1% m/m para ambas nanocelulosas como el parámetro máximo a utilizar y así lograr la posterior comparación de las dos en la formación del composito LFP/C.

Una vez determinado el valor máximo, el valor mínimo se define como 0,15% m/m para obtener una diferencia considerable entre el valor máximo y el mínimo. Por lo tanto, la cantidad de experimentos que se realizan para el estudio de la nanocelulosa en la formación del compuesto LiFePO₄, se muestran en la Tabla 9 a continuación:

Nombre Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Tipo de NC	Cantidad NC (% m/m)
N1	150	15	NCC	0,15
N2	150	15	NCC	1
N3	150	15	NCF	0,15
N4	150	15	NCF	1
N5	150	30	NCC	0,15
N6	150	30	NCC	1
N7	150	30	NCF	0,15
N8	150	30	NCF	1
N9	205	15	NCC	0,15
N10	205	15	NCC	1
N11	205	15	NCF	0,15
N12	205	15	NCF	1
N13	205	30	NCC	0,15
N14	205	30	NCC	1
N15	205	30	NCF	0,15
N16	205	30	NCF	1

Tabla 9. Experimentos realizados para el estudio de la nanocelulosa cristalina y fibrilar como el agente reductor y fuente de carbono.

Una vez definido las muestras a realizar, se efectúan sus síntesis para luego analizar la influencia del uso de las NCs en la síntesis de partículas de LFP con reducido tamaño de partícula. La primera caracterización realizada a estas 16 muestras es la espectroscopía IR para comprobar la formación del compuesto deseado, datos que se observan en la Figura 18. Para facilitar su análisis, se diferencian por el tipo de nanocelulosa: gráfico **A**, para síntesis realizadas con NCC y gráfico **B** para las realizadas con NCF, además de la cantidad de nanocelulosa entre paréntesis y por el color de las líneas en el gráfico, donde mismo color significa que tiene las mismas condiciones de síntesis de tiempo y temperatura.



Figura 18. Espectros IR de LFP obtenidas con distintas cantidades de NC, entre las longitudes de onda 400-2000 cm⁻¹, realizadas en pastilla de KBr. El grafico **A**) síntesis realizadas con NCC y **B**) realizadas con NCF. El color de línea corresponde a las distintas condiciones de síntesis, donde los colores **rojo** y **verde**:150°C por 15 min; **azul** y **morada**: 150°C por 30 min; **verde olivo** y **celeste**: 205°C por 15 min; y **azul marino** y **rosada**: 205°C por 30 min.

Todas las muestras analizadas tienen una respuesta atribuibles al compuesto deseado LiFePO₄ al notar la presencia de señales características como la ubicada en 634 cm⁻¹ correspondiente a la vibración *bending* del grupo fosfato que se discute anteriormente. Esto da cuenta que usando cualquier tipo nanocelulosa como el agente reductor del hierro, es posible formar el compuesto LFP en las mismas condiciones de síntesis estudiadas sin este compuesto.
Al comparar las distintas muestras realizadas es posible afirmar que cuando se utiliza NCF para las diferentes síntesis (gráfico B) las señales obtenidas pierden intensidad, observándose más difuminadas que las muestras realizadas con NCC (gráfico A), esto es debido a que como se menciona anteriormente la nanocelulosa fibrilar contiene fibras más largas que la nanocelulosa cristalina, que solo contiene las fibras que se empaquetan de mejor manera dentro de la fibra de celulosa. Esto genera que al caracterizar los compuestos las señales del LFP se vean disminuidas por la presencia de la NCF en mayor medida en comparación con la NCC. Por otra parte, al comparar las distintas concentraciones utilizadas de NCs se observa una difuminación de las señales cuando se utiliza la concentración mayor (1% m/m) a diferencia de la concentración menor (0,15% m/m), en mayor medida cuando se trabaja con NCF a diferencia de la NCC. La disminución de las intensidades es debido al uso de nanocelulosa, cubriendo señales características de LiFePO₄, por lo que en otras caracterizaciones como la difracción de rayos X donde es necesario una cristalinidad del compuesto analizado, la nanocelulosa puede interferir dificultando gran parte de los análisis. Es por esto que las caracterizaciones posteriores se realizan una vez formado el composito LFP/C, esto quiere decir que es necesario primero el estudio de la carbonización de la NC en carbono conductor que recurva las partículas de LFP.

2.2. Tratamiento térmico de LFP y formación del composito LFP/C

Para continuar el estudio de la incorporación de las nanocelulosa en la síntesis hidrotermal asistida por microondas planteada es necesario realizar la conversión de la NC en carbono conductor para formar los compositos LFP/C, dado que las NCs son añadidas durante la síntesis de este compuesto por lo tanto luego de sintetizar queda una mezcla entre LFP y NC (LFP/NC) la cual tiene dificultades para ser caracterizada dada la naturaleza no conductora de

la NC y la cantidades añadidas de esta que cubren señales importantes a analizar del compuesto de interés LFP. Es por esto que en este capítulo se realiza el estudio del tratamiento térmico a utilizar para crear los compositos LFP/C y luego realizar el análisis de la influencia del uso de las NCs en la síntesis.

2.2.1. Determinación temperatura a utilizar, mediante análisis TGA-DSC

Se realiza termogravimetría acoplada con calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC) para estudiar los comportamientos de los compositos y el material sin incorporación de NC, al aumentar la temperatura de 20°C a 900°C en el horno tubular utilizando atmosfera de nitrógeno. Para este estudio se trabaja con muestras sintetizadas por el método hidrotermal asistido por microondas a las mismas condiciones de reacción: 180°C por 10 min a pH~7, con método dinámico de irradiación de microondas sin NC (es decir, solo con etanol como AR) y se compara con la muestra LFP-comercial y con muestras de nanocelulosa cristalina (NCC) y fibrilar (NCF) solas.

Los termogramas obtenidos se observan en la Figura 19. Estos termogramas evalúan tanto la cantidad de materia (% masa) perdida o ganada del material en función de la temperatura (TGA), como también la cantidad de calor (Flujo de calor) que absorbe o libera una muestra en función de la temperatura (DSC). Al comparar la muestra de LFP-comercial con la sintetizada por método hidrotermal asistida por microondas sin NC es posible afirmar que en cuanto al porcentaje de masa, la muestra sintetizada tiene un mayor grado de humedad cercano al 3,2% de la muestra total. En cambio, la muestra LFP-comercial se observa una pérdida de masa de solo un 0,3% atribuida a la pérdida de masa por humedad de la muestra.



Figura 19. Termogramas TGA-DSC. A) LFP-comercial, B) LFP sintetizada con etanol como AR, C) LFP sintetizada con NCF 1% m/m, D) LFP sintetizada con NCC 1% m/m, E) NCF 1% m/m, F) NCC 1% m/m.

Luego, en la región de los 700°C, se observa que la muestra comercial comienza a aumentar su masa en un 0,071%; aunque es una cantidad pequeña, puede ser atribuido a procesos oxidativos por las impurezas tanto de la muestra (ya que contiene 97% de pureza) y del gas nitrógeno utilizado, ya que presentan porcentajes de otros compuestos como oxígeno en menores cantidades. En cambio, la muestra sintetizada con etanol como agente reductor no se le observan estos procesos, solo se llega a apreciar un comienzo de pérdida de masa cercanos a los 880°C, lo que puede atribuirse al comienzo de procesos de descomposición.

Por otro lado, cuando se comparan las muestras sintetizadas con NC tanto fibrilar como cristalina como reemplazo del etanol, con las de las nanocelulosas se puede observar que ambas NC presentan el mismo patrón: una pérdida de masa entre 40 - 250°C que puede atribuirse a la evaporación interna de agua tras una transición vítrea debido a su comportamiento endotérmico en DSC [77-78], luego una segunda pérdida de masa entre 250 - 450°C para la carbonización del NC en compuestos de carbono por último, una pérdida de masa continua desde los 450°C debida a la descomposición del material de carbono. Cabe destacar que el porcentaje de pérdida de masa atribuido a la nanocelulosa es 6,3% en NCC y 11,9% en NCF en las muestras sintetizadas de LFP.

Debido a estos resultados es que se decide trabajar a una temperatura de 600°C, ya que a esta temperatura se garantiza la carbonización de la NC en compuestos con grados de grafitización [79] y se evitan procesos adversos como los que se observan a mayor de 700°C en el compuesto LFP-comercial. Luego, se analiza el tiempo del tratamiento para la optimización de la obtención de carbón conductor.

2.2.2. Tiempo del tratamiento térmico

Después de determinar la temperatura a realizar el tratamiento térmico para la carbonización de las NCs, se procede a evaluar el tiempo de este tratamiento realizado a 600°C bajo atmósfera de nitrógeno. Para esto, se trata una misma muestra térmicamente por diferentes tiempos de reacción: 1, 2 y 4 horas, utilizando tanto NCF como NCC en la misma concentración de 1% m/m.



Figura 20 Difractogramas de los compositos obtenidos luego de distintos tiempos de tratamientos térmicos (1, 2 y 4 horas) con las diferentes NC: A) **NCC**; B) **NCF**. Línea **negra**: ficha cristalográfica LFP de acceso abierto COD-4001849; línea **roja**: LFP-comercial obtenido de Merck; línea **azul**: tratamiento térmico por 1 hora; línea **magenta**: tratamiento térmico por 2 horas; línea **oliva**: tratamiento térmico por 4 horas.

El gráfico de la Figura 20 muestra los difractogramas obtenidos luego de este tratamiento a distintas horas. En él es posible observar que con NCC (gráfico A) en un tratamiento de 4 horas (línea oliva), aparecen otro tipo de señales en el difractograma, en comparación con las demás muestras tanto con NCC con menor tiempo y NCF en todos los tiempos estudiados (gráfico B). Esto indica que la NCC en tiempos prolongados (4 horas) se descompone hasta exponer las partículas de LFP sin recubrimiento de carbón, lo cual puede conllevar a la oxidación incluso en atmosfera de nitrógeno debido a la alta temperatura que se utiliza, apareciendo otro tipo de señales en el difractograma. Este suceso

no se observa cuando se utiliza NCF, dado que al tener fibras más largas, su descomposición demoraría mayor tiempo, y por ende, logra proteger la oxidación del LFP por mayores tiempos.

La oxidación del fosfato de hierro y litio puede suceder incluso en atmósfera inerte como ya se menciona anteriormente. Para evaluar si esta oxidación corresponde a un poca calidad del compuesto formado por la síntesis propuesta, se trata térmicamente la muestra catalogada como LFP-comercial y una de las muestras realizadas por la ruta sintética propuesta, sin NC (por ende, sin carbón) en atmosfera de nitrógeno por 1 hora a 600°C (Ver anexo 3). Al comparar estas muestras es posible decir que el fosfato de hierro y litio tiene tendencia a oxidarse o descomponerse fácilmente cuando no se utiliza un recubrimiento de carbón que lo proteja de esto y por otro lado le entregue mayor conductividad (que es uno de los objetivos de la tesis propuesta). Esta oxidación es independiente de la metodología de síntesis utilizada, ya que para LFP-comercial se observa claramente la aparición de otras señales en el difractograma a diferencia del compuesto sintetizado por la ruta propuesta, el cual se observa con las mismas señales antes y después del tratamiento térmico sin NC.

En cuanto a las intensidades de los picos difractográficos es posible decir que no existe modificación alguna cuando se aumentan los tiempos de tratamiento térmico de 1 a 4 horas con la NCF, mientras que con NCC no hay diferencias en los tiempos de 1 y 2 horas (en la muestra con 4 horas aparecen otras señales en el difractograma). Por lo que aumentar el tiempo de tratamiento térmico no ayuda a mejorar la cara cristalina preferente de la difusión del litio ubicada a los 29,7°. Esto indicaría que aumentar el tiempo de tratamiento térmico, solo está afectando en la posible oxidación del compuesto LFP cuando se va descomponiendo el carbono que recubre esta partícula y por ende a la cantidad de carbono que presentará el composito resultante. Por lo tanto, altos tiempos de tratamiento no estaría recomendado para mejorar los

defectos cristalinos que pueda presentar el compuesto sintetizado. Sin embargo, el tiempo de tratamiento térmico puede ayudar a mejorar la calidad del carbono conductor obtenido. Es por esto que se evalúa este parámetro con la espectroscopía RAMAN, como se observa en la Figura 21.

La caracterización RAMAN se realiza para las muestras realizadas con ambas nanocelulosas: NCC (Figura 21 A) y NCF (Figura 21 B) y a modo de comparación se agregaron las muestras LFP-comercial y LFP-sintetizado sin NC, ambas sin tratamiento térmico. Lo primero que se observa en la Figura 21 A y B son las señales típicas encontradas en compuestos carbonosos como el grafeno: las bandas D y G, donde la banda D esta atribuido a bandas de carbono desordenado (por sus siglas en ingles) y la banda G a carbono grafitico [80]. Estas bandas no se observan en las muestras LFP-comercial ni LFP-sintetizado, comprobando que las muestras realizadas con NCs luego del tratamiento térmico forman el composito LFP/C.



Figura 21. Espectroscopía Raman realizada a los compositos obtenidos luego de distintos tiempos de tratamientos térmicos (1, 2 y 4 horas TT) con las diferentes NC: **A**) NCC; **B**) NCF. Línea **negra**: LFP-comercial sin tratamiento térmico; línea **roja**: LFP sintetizado sin tratamiento térmico; línea **azul**: tratamiento térmico por 1 hora; línea **magenta**: tratamiento térmico por 2 horas; línea **oliva**: tratamiento térmico por 4 horas.

Por otro lado, las vibraciones en los 950, 1000 y 1070 cm⁻¹ corresponden a las tres bandas características del grupo fosfato en LFP reportadas previamente

[57]; las cuales se observan en el compuesto LFP-comercial, pero no claramente en el compuesto LFP-sintetizado con la ruta propuesta. En cambio, este compuesto presenta dos vibraciones de 984 y 1033 cm⁻¹, las cuales se le atribuyen a la descomposición LiFePO₄ en y-Li₃Fe₂(PO₄)₃, mientras que las bandas de 214 y 276 cm⁻¹ son atribuidos a la oxidación del compuesto a α-Fe₂O₃; lo que sucede debido a la intensidad del láser utilizado en la técnica Raman [52, 81-82], en muestras más aformas como el LFP-sintetizado en comparación al LFP-comercial (Ver Figura 16). Estas vibraciones son poco observadas en los compositos formados tanto con NCC y NCF, confirmando que la utilización de un recubrimiento de carbón a las partículas de LFP protegen la descomposición y/o oxidación del compuesto. Esto también se confirma al observar la vibración 948 cm⁻¹ de la muestra con NCC tratada térmicamente por 1 hora (Figura 20 A, línea azul), ya que esta banda corresponde a las bandas características del grupo fosfato en LFP por lo que el compuesto sintetizado con NC la cual se transforma en carbón luego del tratamiento térmico, ayuda a prevenir la descomposición del material. Esta misma vibración en 948 cm⁻¹ no se observa con el compuesto LFP sintetizado ya que este no presenta carbón derivado de la NC debido a que no se observan las bandas características del carbón D y G, confirmando que este compuesto sintetizado sin carbón, y luego del tratamiento térmico se oxida incluso en un tratamiento térmico en atmosfera inerte y que esto ocurre con menor intensidad cuando se trabaja con los compositos LFP/C.

Para evaluar la calidad del carbón obtenido en el composito se miden las relaciones en las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G); ver Anexo 4 para ejemplo de la deconvolución de las bandas. Una relación baja en estas bandas se espera que sea beneficiosa para obtener buenos desempeños del cátodo LFP [83], ya que significaría que existen más especies grafíticas (banda G) que especies amorfas (bandas D). Los valores de esta relación entre las bandas se muestran a continuación en la siguiente tabla:

	I _D /I _G para muestras con	I _D /I _G para muestras con		
	NCC	NCF		
1 hora de TT	0,84	0,72		
2 horas de TT	0,83	0,82		
4 horas de TT	0,93	0,77		

Tabla 10. Valores de I_D/I_G para las muestras realizadas con NCC y NCF en los distintos tiempos de tratamiento térmico estudiados.

Al comparar los valores de la Tabla 10, se puede decir que se obtienen menores relaciones de intensidad I_D/I_G cuando se trabaja con NCF y que se obtiene el mayor valor con la NCC por 4 horas de tratamiento térmico. Esto se puede relacionar con lo expuesto anteriormente que con tiempos prolongados de tratamiento térmico el carbón derivado de la NC se comienza a descomponer desprotegiendo el material, por lo tanto al pasar este tiempo con NCC y debido a que sus fibras son de menor longitud que las de NCF, las especies grafíticas del composito se van descomponiendo al punto en que existe una relación casi de 1:1 entre carbón amorfo y carbón grafitico; a diferencia de la NCF donde esta proporción siempre da mayor para el carbón grafitico independiente del tiempo utilizado de tratamiento térmico. Esto se comprueba al observar la Figura 20, ya que se observan otras señales atribuibles a descomponer el carbono que protege el material.

Estos resultados dan cuenta que el carbón obtenido luego del tratamiento térmico tiene especies amorfas y grafíticas, donde la menor relación de intensidades I_D/I_G se obtiene con una hora de tratamiento térmico, ya que con tiempos prolongados el carbón obtenido se descompone al punto que puede dejar de proteger al material activo LFP como se expuso en la Figura 20. Debido a esto y que no se observan mayores mejorías en las intensidades de los picos difractogramas cuando se aumenta el tiempo de 1 a 2 o 4 horas, es

que se plantea seguir con el tratamiento térmico a 600°C por 1 hora como tiempo de estudio de las posteriores muestras.

2.3. Efecto del tratamiento térmico

Debido al tratamiento térmico que se debe realizar a las muestras de LFP cuando se le añade NC, antes de comparar la influencia de la NC en los tamaños de partícula obtenidos, se realiza un análisis del efecto del tratamiento térmico para poder compararlos con las muestras realizadas sin NC y por ende sin tratamiento térmico, ya que es conocido que cuando se realiza tratamiento térmico a las muestras cristalinas estas pueden modificar sus intensidades de pico de difracción, lo que podría aumentar la cara cristalina (020) atribuida a la difusión del litio y por ende ser beneficioso para potenciar el uso del LFP. Para realizar este estudio se grafican las distintas muestras según la condición de síntesis realizada en el reactor de microondas (Figura 22). Los cuatro gráficos que se presentan están divididos por condición de síntesis: 150°C por 15 min (A); 150°C por 30 min (B); 205°C por 15 min (C) y 205°C por 30 min (D). Como también la letra E representa la condición de síntesis realizada sin NC, con etanol como el agente reductor; mientras que las letras N, corresponden a las realizadas con NC, donde el numero otorgado corresponde al descrito en la Tabla 9.

Se puede observar que después del tratamiento térmico de las muestras, la señal de la fase cristalina ubicada en 20,7° es la que más aumenta en intensidad, seguida de la señal en 25,6°. Esto quiere decir que luego del tratamiento térmico la cara cristalina (101) se vuelve la más preferente, seguida de (111) y en cuanto a la intensidad de la cara cristalina (020) aumenta en intensidad cuando se trabaja con NC en la síntesis en todos los casos, pero no aumenta en las muestras sin carbón con el tratamiento térmico. Por lo que se puede decir que la incorporación de NC en el medio de síntesis está

ayudando a mejorar la intensidad de esta cara cristalina donde se ubica la difusión del litio, algo que no lo hace en igual medida el tratamiento térmico por sí solo. Esto indica que existe interacciones posiblemente entre los grupos hidroxilos expuestos de la nanocelulosa con las caras cristalinas del compuesto LFP, debido a que cada cristalina contiene elementos diferentes de la celda unitaria del LFP.



Figura 22. Difractogramas obtenidos para el estudio del tratamiento térmico con muestras sintetizadas con diferentes condiciones de reacción con etanol (E) y con NCF 0,15% m/m (N), antes y después del tratamiento térmico realizado a 600°C por 1 hora en atmósfera de nitrógeno. Gráfico A corresponde a las condiciones de síntesis: 150°C por 15 min, gráfico B: 150°C por 30 min, gráfico C: 205°C por 15 min y gráfico D: 205°C 30 min.

En cuanto al cambio de señales de las muestras realizadas sin carbón (E) antes y después del tratamiento térmico a 600°C por una hora es posible decir que las condiciones de síntesis que se observaron un cambio notorio de descomposición del material LFP son las realizadas a 150°C por 15 min y la condición a 205°C por 30 min, aunque esta última muestra presenta señales diferentes a la LFP antes del tratamiento térmico, por lo que durante la síntesis se produjeron impurezas (lo cual se discutió en el capítulo anterior). Que la muestra realizada a 150°C por 15 min cambiara sus señales en el DRX luego del tratamiento térmico indica que el compuesto formado en esa condición mínima de síntesis genera un compuesto con poco reordenamiento de sus átomos dentro de su estructura, lo cual hace que sea más sencillo descomponerlo a otros materiales derivados del LFP cuando se le trata térmicamente a 600°C por una hora incluso en atmósfera inerte. En las demás condiciones no se observa la aparición de otras señales aparte del LFP cuando se las somete a tratamiento térmico sin añadir carbón, lo que sugiere que su red cristalina esta mejor formada que con la condición mínima de formación del compuesto deseado. Esto se relaciona con los parámetros de celda antes estudiados para las condiciones de síntesis sin NC discutidas anteriormente.

Luego, se realiza el análisis de los parámetros de celda obtenidos mediante el refinamiento Rietveld (Anexo 2). El tratamiento térmico logra reordenar las ocupaciones de los distintos átomos dentro de la celda unitaria, pero los valores a, b y c de la celda disminuyen su valor en todos los casos luego del tratamiento, lo que da cuenta que a pesar de que las muestras muestran una mejora en cuanto a las intensidades de las señales observadas en la Figura 21, las muestran presentan bastantes defectos cristalinos desde el proceso de síntesis. Los valores de ocupación de celda que más se acercan a los teóricos se encuentran con la muestra **E6** nuevamente antes y después del tratamiento térmico, esto debido que desde la síntesis hidrotermal se obtuvieron los

mejores valores, los cuales luego del tratamiento térmico mejoran con respecto a las otras condiciones de síntesis.

Cuando se comparan las muestras con NC incorporada en la síntesis es posible notar un aumento en las ocupaciones de celdas de todas las muestras, sobrepasando el valor teórico de ocupación de los átomos (1,0). Esto puede ser debido a la incorporación de carbón a las muestras, por lo tanto ya no se está observando la muestra LFP sola, sino que con este recubrimiento de carbón el cual puede afectar en el análisis de Rietveld, por lo que un análisis exhaustivo de estos valores podría llevar a conclusiones erróneas, por lo que no se consideran.

Por último, algo importante de mencionar es que la muestra realizada a condiciones 250°C por 30 min (gráfico **D**) logra dar señal atribuibles solo a LFP sin impurezas al utilizar cualquiera de las NC como el agente reductor (AR) a diferencia de la muestra realizada a las mismas condiciones, pero con etanol como AR, lo que indicaría que la NC ayuda a lograr formar el compuesto deseado LiFePO₄ en la síntesis hidrotermal.

Luego, para realizar un análisis de cómo afectan los dos tipos de NC utilizadas y sus cantidades es que se grafican de nuevo los difractogramas obtenidos pero ahora solo se enfoca en las distintas NC utilizadas, dejando afuera las muestras sin carbón (muestras E).

En la Figura 23 se observan estos difractogramas divididos por tipo de NC: NCC (A y B) y NCF (C y D) y la cantidad de NC utilizada: 0,15% m/m en el vial de microondas (A y C) y 1% m/m (B y D). Los diferentes colores de las líneas representan las distintas condiciones estudiadas. Al analizar esta figura (Figura 23) es posible decir que el composito formado LFP/C con cualquiera de las NC y tipos sigue el mismo patrón en intensidades de los picos de difracción independiente también de la condición de síntesis, lo que vuelve a confirmar que la utilización de NC durante la síntesis de LFP está ayudando a obtener el compuesto deseado, a diferencia de las muestras realizadas sin NC (Figura 22, muestras E).



Figura 23. Difractogramas de los compositos LFP/C obtenidos luego del tratamiento térmico a 600°C por una hora con distintas cantidades y tipo NC: **A**) NCC 0,15% m/m; **B**) NCC 1% m/m; **C**) NCF 0,15% m/m; **D**) NCF 1% m/m. Compositos formados con distintas condiciones de síntesis. Línea negra: ficha cristalográfica LFP de acceso abierto COD-4001849; línea roja: LFP-comercial obtenido de Merck; línea azul: LFP/C formado a 150°C por 15 min; línea verde: LFP/C formado a 150°C por 30 min; línea magenta: LFP/C formado a 205°C por 15 min; línea amarillo oscuro: LFP/C formado a 205°C por 30 min.

Cuando se observa el grafico C, específicamente la línea azul y magenta correspondiente a la condición de síntesis de 15 min, es posible notar una

disminución y aparición de más señales cercanas al pico de difracción de la difusión del ion litio (020) ubicada en 29,7°; lo que no ocurre con mayor porcentaje de NCF, grafico D, mismas líneas. Esta diferencia puede ser debida al tratamiento térmico utilizado, como se discute anteriormente que la cantidad de carbono en el composito comienza a descomponerse hasta el llegar al punto que deja la protección del material LFP, por lo que utilizando poca cantidad de NC en la síntesis del material (0,15% m/m, grafico C), conllevaría a la descomposición más rápida del carbón obtenido por carbonización en un mismo tratamiento térmico a 600°C por una hora en atmosfera de nitrógeno a diferencia de las muestras con mayor cantidad de NC (1% m/m).

Al comparar estas mismas muestras con las realizadas con NCC, tampoco se observa una deformación de estas señales a pesar de que todas están realizadas con poco porcentaje de NC (0,15% m/m). Esta diferencia se puede deber a que en esta condición de síntesis de 15 min (independiente de la temperatura) el compuesto formado tiene peor calidad al tener menores ocupaciones de celda de los átomos en su estructura; lo que puede suceder mucho más fácil cuando se utiliza un tipo de NC que es más viscosa (NCF) que la otra (NCC, ver imágenes de la Tabla 8), por lo que podría influir en generar peores ocupaciones de celda que cuando se utiliza una NC menos viscosa. Además, si se realiza un análisis cualitativo de los anchos de los picos de difracción entre NCC y NCF, se aprecian mucho más delgadas y definidas utilizando NCC tanto con menor y mayor porcentaje, lo que da cuenta que es posible que se formen partículas de mayor tamaño y por ende con mayor cristalinidad a diferencia de las que se realizan utilizando NCF, donde se observan señales más anchas (especialmente en el pico de difracción de la difusión del ion litio), por lo que se esperaría una formación de partículas con menor tamaño que las realizadas con NCC. Para evaluar esto, se debe realizar un análisis del tamaño de partícula mediante FESEM de los compositos LFP/C.

De este capítulo se concluye que las nanocelulosas utilizadas en la síntesis hidrotermal asistida por microondas de LFP ayudan a la formación de este compuesto al observarse mayores intensidades de los picos de difracción con todas las muestras con NC, mientras que no sucede lo mismo con las muestras sin NC incluso con tratamiento térmico donde se esperaría un aumento en las intensidades de las señales. Estos resultados indican que utilizar un compuesto como la NC dentro de la síntesis mejora tanto en la formación del compuesto deseado como a la protección de este al realizar un calentamiento a altas temperaturas, disminuyendo o desapareciendo las señales atribuibles a descomposición u oxidación del compuesto cuando el carbón derivado de las NCs está presente. Por último se debe examinar la influencia del uso de las NCs en el tamaño de partícula del composito LFP/C.

2.4. Efecto en el tamaño de partícula

En este momento se realiza el estudio del tamaño de partícula obtenido en los compositos LFP/C cuando se le agrega NC a la síntesis y se realiza un posterior tratamiento térmico a 600°C por 1 hora en atmosfera de nitrógeno. Se comienza con el análisis de las muestras sintetizadas con NCC, como se observa en la Figura 24. En la columna de la izquierda se encuentran las muestras sintetizadas con 0,15% m/m de NCC y en la columna de la derecha todas las muestras sintetizadas con 1% m/m de NCC. A medida que se avanza en las filas se muestran las diferentes condiciones de síntesis, partiendo por 150°C por 15 min y terminando en 205°C por 30 min, para simplificar el análisis y discusión.



Figura 24. Imágenes FESEM de LFP sintetizados con diferentes condiciones de tiempo y temperatura de reacción añadiendo 0,15% (A, C, E, G) y 1% m/m (B, D, F, H) de NCC a la síntesis y tratándolos térmicamente a 600°C por 1 hora en atmósfera de nitrógeno, a una magnificación 100 000x. A y B: 150°C por 15 min. C y D: 150°C por 30min. E y F: 205°C por 15min. G y H: 205°C por 30min. Histograma con su ajuste respectivo insertado en cada muestra.

Al comparar las muestras sintetizadas con diferente porcentaje de NCC se observa una disminución del tamaño de partícula promedio cuando se utiliza la condición de síntesis de 15 min, independiente de la temperatura ya que tanto para 150°C (Figura A y B) como para 205°C (Figura E y F) se observa esta tendencia. En esta condición de 15 min, el porcentaje menor de NCC (0,15% m/m) no es capaz de ayudar a disminuir el tamaño de partícula ya que no es suficiente para generar núcleos de crecimientos de partícula homogéneos por eso se observan tamaños de partícula mayores que los obtenidos cuando se trabaja con mayor porcentaje de NCC en las mismas condiciones de síntesis, disminuyendo el tamaño promedio de partícula en ambos casos con 1% m/m NCC: de 369 nm a 111 nm en el caso de la condición 150°C por 15 min, y de 270 nm a 129 nm, en el caso de mayor temperatura. Mientras que, cuando se trabaja con mayor tiempo de síntesis (30 min) el comportamiento es contrario al ocurrido con 15 min, cuando se aumenta el porcentaje de NCC, aumenta los tamaños promedios de las partículas. Esto indicaría que a mayores tiempo de reacción la variable dominante no será la incorporación de NCC en el medio, sino que la condición de síntesis del material LFP, ya que con más tiempo de reacción las partículas alcanzan a aumentar su tamaño y la NCC no logra impedirlo por tiempos prolongados.

Por último, los cambios en las condiciones de síntesis siguen la tendencia contraria a la obtenida en las síntesis sin NC, por lo que la incorporación de NC en el medio de síntesis tiene influencia en el tamaño de partícula, disminuyendo en todos los casos al compararla con los tamaños de partícula promedio obtenidos sin NC (Figura 17). Luego, se estudian las muestras sintetizadas con NCF (Figura 25) utilizando la misma metodología de ordenamiento por columnas y filas: Columna de la izquierda corresponde a 0,15% m/m NCF; columna de la derecha a 1% m/m de NCF y las filas corresponden a las distintas metodología de síntesis de microondas.



Figura 25. Imágenes FESEM de LFP sintetizados con diferentes condiciones de tiempo y temperatura de reacción añadiendo 0,15% (A, C, E, G) y 1% m/m (B, D, F, H) de NCF a la síntesis y tratándolos térmicamente a 600°C por 1 hora en atmósfera de nitrógeno, a una magnificación 100 000x. A y B: 150°C por 15 min. C y D: 150°C por 30min. E y F: 205°C por 15min. G y H: 205°C por 30min. Histograma con su ajuste respectivo insertado en cada muestra.

Cuando se agrega mayor porcentaje de NCF se observa una disminución de los tamaños promedios de partícula, exceptuando las muestras sintetizadas a 150°C por 30 min donde se aprecia una diferencia minina de 92 nm a 95 nm; por lo que se puede decir que su variación no es significativa. Esto indica que agregar más cantidad de NCF está ayudando a obtener menores tamaños de partícula ya que ayuda a generar distintos núcleos de crecimiento, evitando las aglomeraciones de pocos núcleos de crecimiento y por ende, la obtención de tamaños de partícula promedio de menor longitud.

Cuando se comparan las distintas condiciones de síntesis, sucede lo mismo que en las muestras en las mismas condiciones sin NC, es decir, que, al aumentar el tiempo de reacción, disminuye el tamaño promedio de las partículas debido al favorecimiento de la formación de nuevos núcleos. Esto quiere decir que la NC ayuda a disminuir la aglomeración y definición de las partículas obteniendo menores tamaños que las sintetizadas sin NCF, pero el tamaño de partícula promedio obtenido sigue la misma tendencia, es dependiente de las condiciones de síntesis.

Para simplificar las comparaciones entre ambas nanocelulosas, se realiza la siguiente tabla resumen (Tabla 11) con los tamaños de partículas promedio obtenidos con las diferentes condiciones de síntesis añadiendo 0,15 y 1% de cada NC en el vial de microondas a diferencia de la misma condición de síntesis sin añadir NC (utilizando etanol como se discute en capítulos anteriores).

Cuando se comparan los tamaños promedio de partícula obtenidos, es posible decir que las diferencias de tamaño dependen no solo de la cantidad y tipo de NC, sino que también de la condición de síntesis del compuesto LFP, ya que las mayores diferencias en tamaño promedio de partícula se obtienen en las condiciones de síntesis que implica mayor tiempo de reacción (30 min) y la menor variación en los tamaños de partícula se obtienen con la condición mínima de tiempo 15 min.

Tabla 11.	Resumen	de los t	tamaños	promedios	obtenidos	con	las	distin	tas
condicione	s de síntes	sis añad	liendo 0, ²	15 y 1% m/	m de cada	NC	en e	el vial	de
microonda	s, en comp	aración	con la co	ondición de	síntesis sin	NC.			

Condición de síntesis	Tipo y cantidad NC en vial microondas	Figura	Tamaño de partícula promedio (nm)
150°C 15 min	Etanol	Figura 17 B	685
150°C 15 min	0,15 % m/m NCC	Figura 22 A	369
150°C 15 min	0,15 % m/m NCF	Figura 23 A	212
150°C 15 min	1% m/m NCC	Figura 22 B	111
150°C 15 min	1% m/m NCF	Figura 23 B	117
150°C 30 min	Etanol	Figura 17 C	455
150°C 30 min	0,15% m/m NCC	Figura 22 C	147
150°C 30 min	0,15% m/m NCF	Figura 23 C	92
150°C 30 min	1% m/m NCC	Figura 22 D	369
150°C 30 min	1% m/m NCF	Figura 23 D	95
205°C 15 min	Etanol	Figura 17 D	285
205°C 15 min	0,15% m/m NCC	Figura 22 E	270
205°C 15 min	0,15% m/m NCF	Figura 23 E	149
205°C 15 min	1% m/m NCC	Figura 22 F	129
205°C 15 min	1% m/m NCF	Figura 23 F	108
205°C 30 min	Etanol	-	-
205°C 30 min	0,15% m/m NCC	Figura 22 G	159
205°C 30 min	0,15% m/m NCF	Figura 23 G	459
205°C 30 min	1% m/m NCC	Figura 22 H	336
205°C 30 min	1% m/m NCF	Figura 23 H	94

Mientras que si se compara las diferentes cantidades de NC añadidas, las mayores diferencias en los tamaños de partícula se obtienen cuando se utiliza 1% m/m de NC; siendo la mayor diferencia con la condición de 30 min de reacción: 369 nm utilizando NCC y 95 nm utilizando NCF. Mientras que, cuando se trabaja con menor porcentaje de NC (0,15% m/m) las diferencias entre las dos NC no son tan notorias comparadas con el mayor porcentaje, la mayor diferencia se encuentra también en la condición de síntesis de 150°C por 30 min: 147 nm con NCC a 92 nm con NCF. En la mayoría de las casos se obtienen tamaños promedio de partícula menores cuando se utiliza NCF en el medio de reacción en vez de NCC, lo que concuerda con lo anteriormente visto en DRX, con el ensanchamiento de los picos de difracción de las

muestras; donde se observan picos más anchos cuando se utiliza NCF, por ende las partículas obtenidas utilizando esta NC son menores. Esta diferencia puede ser nuevamente explicada por el tamaño de la fibra entre NCF y NCC, ya que se conoce que la longitud de las fibras de NCF son mayores que las longitudes de fibra de la NCC [62, 84]. Por lo tanto, que se obtengan menores tamaños de partícula con NCF indica que la mayor longitud de las fibras de NCF ayuda a la obtención de tamaños pequeños de partícula al evitar las aglomeraciones durante la síntesis hidrotermal en el vial de microondas.

Por otro lado, las diferencias en los tamaños de partícula son mayores cuando se utiliza mayor porcentaje de NC. Esto indicaría que al trabajar con menor porcentaje de NC (0,15% m/m), esta sería muy poca para mejorar los núcleos de crecimiento y evitar las aglomeraciones, observándose mayores tamaños de partícula en comparación cuando se trabaja con mayor porcentaje de NC, dado que en todos los casos cuando se trabaja con 1% NC en la síntesis hidrotermal se obtienen menores tamaños promedio que los obtenidos cuando se utiliza un porcentaje de NC menor (0,15%). Debido a esto es que es preferible trabajar con porcentajes 1% NC en el vial de microondas en vez de menor porcentaje.

Para estudiar el desempeño del composito formado con la síntesis hidrotermal asistido por microondas incorporando NC se continua con la condición 150°C por 30 min utilizando 1% NCF por lo anteriormente discutido (muestra **N8**). Se escoge esta condición de síntesis ya que es donde se obtiene menor tamaño de partícula con distribución homogénea y porque cuando se estudia el compuesto LFP sin NC (muestra **E6**), se obtienen mejores valores de ocupaciones de celda al utilizar 30 min de reacción, ya que es un tiempo suficiente para que la estructura cristalina se logre reordenar a diferencia de la condición de síntesis de 15 min.

Por último se mide el porcentaje de carbono carbonizado luego del tratamiento térmico mediante análisis elemental, del composito LFP/C tanto para la

75

muestra elegida como también de las muestras con menor porcentaje en masa de NCF y NCC, para así tener una comparación en cuanto al composito formado.

Muestra	Tipo de NC	Cantidad NC en síntesis (% m/m)	% Carbón en composito LFP/C, mediante AE
N5	NCC	0,15	1,7
N6	NCC	1	6,8
N7	NCF	0,15	1,4
N8	NCF	1	12,6

Tabla 12. Porcentaje de carbón obtenido en el composito formado LFP/C en la condición de síntesis 150°C por 30 min con distinto tipo y cantidad de NC.

De esta tabla se aprecia que cuando se trabaja con poco porcentaje de las dos NC en el vial de microondas se obtienen porcentajes de carbón en el composito parecidos de 1,7% con NCC y 1,4% con NCF, mientras que los tamaños de partícula difieren de 147 nm con NCC a 92 nm con NCF. Esto podría indicar que con la menor cantidad de NC utilizada, la cantidad de carbono contenido en el composito no influye en el tamaño de partícula obtenido ya que en ambos casos se obtienen porcentajes parecidos de carbón, sino que el tipo de NC añadida a su síntesis es el que influye en el tamaño de partícula obtenido finalmente. Esto ya que ambos compositos se someten el mismo tratamiento térmico de 600°C por una hora, por ende el aumento en el tamaño de partícula debido al tratamiento térmico puede considerarse proporcional en ambas muestras.

Cuando se trabaja con mayor porcentaje en masa en la síntesis se obtienen mayores diferencias en el carbono obtenido luego del tratamiento térmico: 6,8% con NCC y 12,6% con NCF, donde sus tamaños de partícula de 369 nm con NCC a 95 nm con NCF. Existe una mayor diferencia entre el carbón obtenido después del tratamiento térmico y sus tamaños de partícula, por lo que se puede concluir que cuando se trabaja con mayor porcentaje de NC (1% m/m de cada una), la NCC se descompone en el tratamiento térmico de

manera más rápida que la NCF, conllevando a la obtención de menor porcentaje de carbón en el composito cuando se utiliza esta NC, lo que explicaría también porque se obtienen mayores tamaños de partícula, dado que al tener menos carbón en el composito genera que las partículas de LFP logran combinarse a mayores tamaños en el tratamiento térmico. Es importante mencionar que aunque suceda esto, el tamaño de partícula de los compositos formados con NCC con menor porcentaje (0,15% m/m en el vial y 1,7% en el composito LFP/C) se obtiene menor tamaño de partícula (147 nm) que con mayor porcentaje (1% m/m en el vial y 6,8% en el composito LFP/C), lo que indica que las condiciones de síntesis son relevantes para obtener los menores tamaños de partícula, antes del tratamiento térmico.

3. Desempeño del composito formado a 150°C por 30 min con 1% m/m de

NCF, muestra N8

En este capítulo se estudia a profundidad el composito formado LFP/C utilizando NCF en un porcentaje de 1% m/m en el vial de microondas, sintetizado utilizando 150°C por 30 min de reacción en el rango de pH útil para la formación del compuesto LFP, logrando obtenerse un porcentaje de carbón en el composito de 12,6%; para así evaluar su desempeño como cátodo para baterías de ion litio.

- 3.1. Caracterizaciones electroquímicas
- 3.1.1. Estudio celda electroquímica a utilizar

Se comienza utilizando una celda de tres electrodos con litio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia, como lo muestra el Esquema 2 de la metodología y la Figura 26 a continuación:



Figura 26. Imagen celda electroquímica de tres electrodos utilizada para las primeras caracterizaciones electroquímicas del composito LFP/C.

La utilización de este tipo de celda conlleva al uso de grandes cantidades de electrolito para poder garantizar el recubrimiento de los electrodos en la celda, gastando al menos entre 5-10 mL por celda (Figura 26). La gran cantidad de electrolito utilizado lleva también en algunos casos a que se produzca contacto eléctrico también con los electrodos cilíndricos que realizan la conexión al exterior de la celda, lo que producía perdida de señal a las pocas horas de ser armada la celda. Esto impedía las caracterizaciones electroquímicas con largos tiempos de medición, como lo son las curvas carga y descarga a baja velocidad.

Además, este tipo de celda implica la utilización de un sustrato con resistencia a la presión ejercida por la tuerca de los electrodos cilíndricos que realizan la conexión eléctrica hacia el exterior, para evitar el uso de potenciostatos dentro de la cámara de guantes. Debido a esto, se utiliza platino como sustrato donde se le deposita la mezcla de LFP/C, PVDF y carbono conductor, como se ilustra en la Figura 27. El proceso de depósito y secado del electrodo en esta metodología, resulta en la mayoría de los casos en rompimiento de la película formada, heterogeneidad de la mezcla al observarse distinto color por debajo del electrodo una vez desprendida la película y presenta dificultad en la realización del electrodo al tener que utilizar un electrodo plano, para evitar acumulación de la mezcla en distintas partes del sustrato además del uso de teflón (Figura 27 B) para evitar el depósito de la mezcla en la parte donde se debe realizar el contacto con el electrodo cilíndrico.



Figura 27. Electrodos de platino con depósito de la mezcla LFP/C-PVDF-C obtenidos luego del secado en estufa a vacío de los electrodos a 80°C toda la noche. **A**) Electrodo con rompimiento película formada. **B**) Electrodos con película depositada utilizando teflón para garantizar la geometría cuadrada.

Debido a todo esto es que se decide trabajar con otra metodología de celda electroquímica llamada comúnmente "Coin-cell". Este tipo de celda utiliza solo dos electrodos: electrodo de trabajo (cátodo) y litio metálico como ánodo. Cambiando también el sustrato y depósito de la mezcla LFP/C, PVDF y carbono conductor, la cual se muestra en el Esquema 3.

La nueva formación del electrodo de trabajo consiste en realizar la misma mezcla de LFP/C, PVDF y carbono conductor en la proporción en masa definida 8:1:1 y agregar el solvente NMP para obtener una mezcla de apariencia viscosa que pueda ser dispuesta sobre una lámina de aluminio y mediante la técnica Dr. Blade, depositarla sobre esta con un espesor húmedo conocido, para luego secar los electrodos y cortarlos con un diámetro conocido de 11 mm.

Utilizando esta metodología se utiliza considerablemente menos cantidad de electrolito, pasando de mililitros a solo unas gotas por celda, evitando así un gasto innecesario de este material. También, la celda formada tiende a

mantenerse mucho más estable en comparación a la celda de tres electrodos antes utilizada, ya que hay menor electrolito en el medio y mejor compactación entre las partes involucradas (ánodo, separador y cátodo) a diferencia de la anterior celda que debía manipularse con mayor cuidado y perdía señal con bastante facilidad. Por lo tanto las caracterizaciones posteriores se realizan con este tipo de celda electroquímica.

3.1.2. Espesor del electrodo de trabajo

Dado que se utiliza la metodología de Dr. Blade para depositar la mezcla de LFP/C-PVDF-C, se estudia el espesor de la película húmeda de esta mezcla en NMP para analizar la relación entre el espesor de la película con el desempeño electroquímico, ya que al poseer un canal de difusión del litio el LFP, podría ser beneficioso tener un espesor menor para lograr una buena difusión. Para esto se realiza una voltamperometría cíclica y una espectroscopía de impedancia electroquímica del mismo compuesto con espesores húmedos de película de 50 µm y 100 µm.



Figura 28. Composito LFP/C obtenido a distintos espesores húmedos de la mezcla LFP/C-PVDF-C, 50 y 100 μ m. **A**) Voltamperometría cíclica medida a 0,1 mVs⁻¹ entre 2,8 y 4,1 V versus Li/Li⁺. **B**) Impedancia electroquímica

realizada a potencial de circuito abierto en el rango de frecuencias de 10 mHz hasta 10 kHz con una amplitud de 5mV. Ambos experimentos realizados con electrolito 1molL⁻¹ LiPF₆ en EC/DMC 1:1 v/v.

Al observar la voltamperometría de las distintas mezclas (Figura 28 A), es posible notar la mejor reversibilidad entre los picos de oxidación y reducción con la muestra realizada con mayor espesor 100µm, mientras que la muestra con menor espesor se observa con un comportamiento menos reversible. Esto podría explicarse por la masa utilizada, ya que al tener mayor espesor una muestra, tendrá más masa y por ende mejor contacto entre las moléculas, a diferencia de una muestra con menor espesor. Al observar el gráfico de impedancia (Figura 28 B), se comprueba lo expuesto anteriormente: que una menor resistencia a la transferencia de carga se obtiene cuando se trabaja con un espesor mayor que con la mitad del espesor. Lo que da cuenta que las partículas en la película se conectan de mejor manera al tener mayor superficie de contacto y por ende mayor conductividad. A mayores espesores tal vez se podrá ver un efecto inverso ya que la difusión del litio puede empezar a afectar. Con estos resultados se plantea seguir trabajando con un espesor de 100 µm de la película húmeda, ya que arrojaron los mejores resultados.

3.1.3. Comportamiento electroquímico de LFP y composito

Luego de determinar la celda electroquímica y espesor húmedo de la mezcla LFP/C-PVDF-C a utilizar, se caracteriza electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica y curvas de carga y descarga el composito formado a 150°C por 30 min utilizando 1% m/m en el vial de microondas de NCF, lo que resulta en un 12,6% de carbón en el composito resultante LFP/C; además del compuesto sintetizado sin añadir NC y el LFP obtenido comercialmente por Merck.

Las voltamperometrías cíclicas de la Figura 29, muestran el típico comportamiento asociado al compuesto LFP: una oxidación a corrientes positivas del hierro presente, donde en ese mismo instante iones litio dejan la estructura cristalina del LiFePO₄, transformándose en FePO₄, como lo muestra la Ecuación 8. El paso inverso corresponde a la reducción del hierro +3 a +2, por lo cual los iones litio vuelven a la estructura cristalina para formar nuevamente el compuesto LiFePO₄, por lo tanto los picos de oxidación y reducción observados en las voltamperometrías cíclicas dan cuenta de la inserción y expulsión de litio dentro de la estructura del LFP, al observar los picos de oxidación y reducción del hierro presente.

$$LiFePO_4 \rightarrow FePO_4 + Li^+ + 1e^- \qquad Ecuación 8$$

Al comparar las voltamperometrías obtenidas de la Figura 29, se observan una clara distinción de los picos de oxidación y reducción con el LFP sintetizado sin NC y con el composito formado, pero no así con el compuesto LFP comercial, donde es posible observar una tendencia a presentarse dos picos de reducción; una cercana a 3,3 V y otro a 3,0 V y el pico de oxidación en 3,5 V versus Li/Li⁺. Los picos de oxidación y reducción de las demás muestras son de 3,6 y 3,3 V aproximadamente sin observarse ningún otro pico de oxidación o reducción, por lo que se logra un mejor comportamiento electroquímico cuando se forma el composito con NC, debido a que el recubrimiento de carbón derivado de la NC mejora la conductividad del LFP ayudando al proceso de inserción y expulsión del litio a diferencia de las otras muestras.

Es posible notar una mayor corriente catódica que anódica en todas las muestras, por lo que podría esperarse que exista más capacidad de carga que de descarga, dado que el LFP es un cátodo para baterías de ion litio, por ende debe reducirse espontáneamente en el proceso de descarga de la batería y por consiguiente, en el proceso de carga, el compuesto LFP deberá oxidarse. Para medir esto se realizan las curvas de carga y descarga del material.



Figura 29. Voltamperometrías cíclicas y sus respectivas curvas de carga y descarga de: Composito formado con NCF 1%m/m (A y B); LFP sintetizado sin NC (C y D) y LFP-comercial (E y F).

Las capacidades específicas del material formado se obtienen con las curvas de carga y descarga, pero para obtener estas curvas es necesario calcular la

masa activa solo de LFP en cada electrodo, restando los demás elementos como PVDF, carbono conductor en las muestras sin NC y el carbono derivado de la NC en el composito. Realizando esto con el porcentaje de carbón determinado por análisis elemental para el composito, se logra calcular la corriente a utilizar para obtener una curva de carga-descarga a una tasa de 10 horas, las cuales se muestran en la Figura 29. En estos gráficos se observa nuevamente un mejor comportamiento con el composito formado a diferencia del compuesto sintetizado sin NC y del compuesto LFP comercial. Esto ya que se observa un comportamiento más plano con el composito típico del comportamiento LFP cercano a los potenciales de oxidación y reducción del compuesto, a diferencia de las demás muestras que no se observa esta tendencia, por el contrario se observa en ambos casos como la curva tiende aumentar contantemente sin observarse una estabilización en los potenciales.

Esto se puede relacionar con las voltamperometrías observadas y con el tamaño de partícula de los compuestos, ya que cuanto más ancho se observan los picos de oxidación y reducción menos se observa el comportamiento plano de potencial cuando se carga y descarga el cátodo, esto porque al observar picos anchos puede deberse al tamaño de las partículas; entre más grande es la partícula más energía y también mayor tiempo deberá tener para lograr oxidar o reducir todo el hierro presente y así liberar el ion litio dentro de la estructura; mientras que partículas más pequeñas, menor será esta energía, lo que se traduce en mejor definición de los picos de oxidación y reducción y por ende mejor comportamiento en las curvas de carga y descarga. El tamaño de partícula más grande lo presenta el compuesto comercial (LFP-comercial) con un tamaño de partícula mayor a las micras de longitud, mientras que la muestra sintetizada sin NC por el método hidrotermal asistido por microondas tiene un tamaño promedio de partícula de 455 nm y la muestra que presenta menor tamaño promedio es la muestra del composito formado con NC, de 95 nm (Ver Figura 17 y 25).

Estos resultados muestran que el recubrimiento de la partícula con carbono derivado de la NC ayuda a mejorar el perfil electroquímico obtenido a diferencia de un material sintetizado con la misma ruta pero sin NC, esto debido a que la incorporación de NC en la síntesis del compuesto ayuda a disminuir el tamaño de partícula lo que mejora la forma de los picos de oxidación y reducción, mientras que el recubrimiento que le otorga la carbonización de la NC ayuda a mejorar la estabilidad del material al observarse pequeños aumentos en corriente a medida que aumentan los ciclos de las voltamperometrías, a diferencia de las muestras sin recubrimiento en donde la corriente a medida que avanza los ciclos va disminuyendo. Todo esto hace que el perfil de carga y descarga sea mejor cuando se trabaja con el composito a diferencia de las otras muestras.

Aunque se obtiene un comportamiento electroquímico mejorado con el composito LFP/C formado en comparación con las demás muestras, en ninguna de estas se logra obtener valores cercanos a la capacidad teórica del compuesto LFP (170 mAhg⁻¹). Este bajo valor puede ser debido a múltiples factores, como: poco recubrimiento de carbono, morfología poco homogénea, canales de litio obstaculizados por otros átomos, como podría ser el exceso de recubrimiento con carbono. Por lo tanto, se enfoca en caracterizar este material para el estudio de esta baja capacidad.

3.2. Caracterizaciones físicas mediante XPS

Se realiza la caracterización XPS para determinar la presencia de impurezas en el composito formado, ya que esta caracterización da importante información de los estados de oxidación de las especies presentes y del entorno químico que lo rodea. Estas mediciones se realizan en la estadía de investigación en la Universidad de Nottingham, UK, en el laboratorio del codirector de tesis el Dr. James O'Shea. Se analiza el compuesto sintetizado con NCF y tratamiento térmico (composito LFP/C), sin NC (LFP) y el compuesto comercial (LFP-comercial); tanto como polvo y como sus respectivos electrodos formados con carbono conductor (Vulcan XC-72C) y PVDF. Para todas las muestras se analiza el espectro completo y en alta resolución para los elementos Li, Fe, P, O, C; y para los electrodos se le añade los elemento en alta resolución del F.

Uno de los primeros análisis que se debe realizar cuando se tienen espectros XPS, es la calibración de las energías de enlace (BE, en inglés) para la correcta interpretación de las señales, debido a que las muestras poco conductoras pueden sufrir de un proceso de carga donde los electrones emitidos causan una acumulación de carga positiva en la superficie [85]. Debido a esto, se grafican los espectros de C 1s para las tres muestras en polvo (Anexo 5). Cabe destacar que las muestras LFP-comercial y LFPsintetizado no contienen carbono en su composición como se comprueba con la espectroscopia Raman anteriormente realizada (Figura 21) pero se observan señales de C 1s en ambas muestras, por lo que se habla de un carbono accidental (adventitious carbon comúnmente conocido en inglés) debido a posibles contaminaciones de las muestras, señales que se observan comúnmente en los espectros XPS. En cambio la muestra LFP/C contiene carbono en su composición derivado de la NC en el proceso de carbonización. Este grafico del Anexo 5, nos indica las diferencias en la posición de la energía de enlace de las muestras, lo que puede ser debido a la carga cuando se trabaja con muestras poco conductoras, lo que sucede con LFP-comercial y LFP-sintetizado al no tener carbono conductor recubriendo sus partículas. Debido a estas diferencias y dado que es de conocimiento general que este tipo de carbón accidental se encuentra en 284,5 eV de energía de enlace, correspondiente a especies como C-C/C-H que típicamente aparecen como este tipo de carbón de la atmosfera [86], las muestras se calibran a esta señal.

La Figura 30 muestra los espectros de alta resolución obtenidos de C 1s y O 1s ya calibrados de las distintas muestras. Estos dos elementos dan cuanta de la diferencias que existen entre los compuestos sin carbón añadido al LFP (LFP-sintetizado y LFP-comercial) con el composito formado con la carbonización de la NC ya que al observar el espectro de C1s, se pueden identificar señales más definidas que las otras muestras sin carbón incorporado, ya que se tratan de carbono accidental por contaminación como se menciona anteriormente. En el composito LFP/C se identifican señales atribuibles a las distintas hibridaciones del carbono cuando se forman compuestos grafiticos como el grafeno [87]. Esto es esperable debido a las señales que se aprecian en la espectroscopia Raman, ya que el composito cuenta con este tipo de carbono a diferencia de las otras muestras. Además se logran identificar otras señales del enlace entre carbono y oxígeno, como C-O y C=O atribuibles a la carbonización parcial de la NC en carbón, por lo que es esperable que queden este tipo de compuestos en el composito.

El espectro de alta resolución del O 1s (Figura 30 B) muestra la típica señal atribuible a los grupos fosfatos PO_4^{3-} del LFP [26]. Luego, se observan señales atribuibles a los grupos funcionales C-O y C=O nuevamente identificados en la muestra con carbono en su composición a diferencia de los materiales LFP-sintetizado y comercial que no contienen carbono en su composición, carecen de este tipo de señales en el espectro de O 1s. Además, en las muestras sin carbón es posible identificar señales de interacción entre el oxígeno y el hierro que no se logran identificar con el composito. Esto puede ser debido a que esta técnica de XPS es superficial, por lo tanto las señales que se logran observar corresponden a una penetración de las muestras de entre 1 a 10 μ m [88]; por lo que el recubrimiento con carbono en el composito puede estar cubriendo estas señales que se observan sin este recubrimiento.



Figura 30. Espectros XPS de alta resolución de las distintas muestras analizadas: LFP-comercial, LFP-sintetizado y LFP/C. A: Espectros XPS de alta resolución de C 1s. B: Espectros XPS de alta resolución de O 1s. Calibrados con C 1s.

A partir del espectro de alta resolución del Fe 2p (Figura 31 A) es posible identificar si las muestras contienen hierro en estado de oxidación +2 o +3. Al observar este grafico se logran identificar señales en los 710 eV atribuibles solo a hierro +2 en todas las muestras, ya que las señales atribuibles a hierro +3 del spin 3/2 aparecen en 711-712 eV. La señal cercana a 715 y 729 eV corresponde a señales satélites que comúnmente aparecen en este espectro cuando se tiene hierro +2 como especie predominante [89]–[91]. A modo de comparación, se agrega el espectro realizado a una muestra de LFP-comercial que paso por un tratamiento térmico a 600°C por 1 hora en atmosfera de nitrógeno, ya que como se menciona anteriormente este compuesto sin

recubrimiento de carbono se oxida fácilmente en el tratamiento térmico, esto queda comprobado con el espectro DRX obtenido (Anexo 3) y con el color rojizo (figura 30 B) que se obtiene luego del tratamiento, lo que indica la presencia de hierro +3.



Figura 31. **A**) Espectros XPS de alta resolución de Fe 2p de las distintas muestras analizadas: LFP-comercial, LFP-sintetizado y LFP/C y para comparación LFP-comercial con tratamiento térmico a 600°C por 1 hora en atmósfera de nitrógeno. **B**) Respectivas foto de los compuestos analizados.
Por lo tanto al comparar estas señales en el espectro XPS, se identifica la señal del hierro +3 en 712 eV a diferencia de las demás muestras en la que la señal a 715 eV corresponde a la señal satélite. Además aparecen otras señales satélites en 718 eV que no están presentes en las demás muestras, comprobando la existencia de hierro +3 en esta muestra con tratamiento térmico y sin carbón y la presencia de hierro +2 en los demás compuestos.

También es importante mencionar que el espectro del composito LFP/C presenta mayores perturbaciones que los demás espectros analizados de Fe 2p. Esta perturbación puede deberse a lo anteriormente mencionado de la capacidad de penetración que tiene el equipo de XPS, por lo que una muestra recubierta con aproximadamente de 13% en peso de carbón, podría impedir observar señales con alta claridad.

Con respecto al espectro de alta resolución de Li 1s (Anexo 6A), la señal del litio 1s se sobrepone con el hierro 3p; lo que es comúnmente conocido y reportado [92]. En todas las muestras se observan las mismas señales asignadas para el Li 1s y el Fe 3p, por lo tanto todas las muestras presentan estos elementos y no se muestran con otras contaminaciones.

Luego se le realiza caracterización de las muestras una vez que se ha formado el electrodo al mezclar LFP/C con el aglutinante PVDF y carbono conductor Vulcan XC-72, para caracterizar el cátodo utilizado para la batería de ion litio. Al comparar los espectros completos XPS entre las muestras en polvo y los electrodos (Figura 32), la mayor diferencia que existe es la aparición de la señal intensa del F 1s, debido al aglutinante utilizado PVDF que es un polímero que contiene flúor en sus estructura.



Figura 32. Espectros completos XPS de las muestras LFP-comercial (**línea** negra), LFP-sintetizado (**línea roja**); LFP/C (**línea azul**). A) muestras en polvo. B) muestras electrodos formados con mezcla LFP o LFP/C con PVDF y carbono Vulcan XC-72C como carbono conductor.

Cuando se comparan los espectros de alta resolución obtenidos de los electrodos formados con las muestras en polvo; las señales de alta resolución de los elementos O 1s y específicamente el espectro C 1s son los que cambian su forma debido principalmente a la incorporación de PVDF y carbono Vulcan XC-72C, mientras que las señales de los elementos Li y Fe, permanecen iguales pero con mayor señal de ruido. Esta incorporación del aglutinante y el carbono conductor generan cubrimiento de señales en el espectro de alta resolución de O 1s (Figura 33 B) dejando de observar señales como las de grupos funcionales entre carbono y oxigeno del composito y señales O-Fe-O de las muestras sin carbón.

Mientras que en el espectro de alta resolución del C 1s, aparece la señal característica del aglutinante utilizado PVDF, hacia energías más altas en comparación a las demás señales, debido a la unión C-F, ya que cuando más electronegativo es el átomo al cual esta enlazado el átomo analizado, más desplazamiento hacia mayores energías de enlace se observan. Esto debido a que a mayor electronegatividad de un átomo, atrae con mayor fuerza los electrones del enlace hacia él, esto hace que disminuya el apantallamiento de

la carga nuclear del átomo al que esta enlazado, generando que los electrones de ese átomo aumenten su energía de enlace.





Que exista mayores señales ruido en los espectros Li 1s y Fe 2p (Anexo 6B y Figura 34) y no de igual manera para los espectros C 1s, O 1s (Figura 33), indica que la muestra de LiFePO₄ está cubierta con otros compuestos como lo son el aglutinante y el carbono conductor, ya que las señales características solo del LFP, correspondería a Li y Fe dado que el aglutinante y el carbono conductor contienen en su estructura elementos de C y O. Esto vuelve a comprobar que la técnica de XPS es una técnica superficial que logra penetrar la mezcla hasta las ciertas micras de espesor y dado que los electrodos se

realizan con 100µm de espesor húmedo de la mezcla, es esperable que se observe menor resolución de las señales cuando se trabaja con el electrodo en vez de las muestras en polvo.



Figura 34. A) Espectros XPS de alta resolución de Fe 2p de las distintas muestras analizadas: LFP-comercial, LFP-sintetizado y LFP/C y para comparación LFP-comercial con tratamiento térmico a 600°C por 1 hora en atmósfera de nitrógeno.

Cuando se analizan los espectros de alta resolución del Fe 2p (Figura 34), se observa nuevamente la señal atribuida de hierro +2 cercano a los 710 eV para el spin 3/2, y a 724 eV para el spin 1/2, además de la señal característica que aparece en los 715 eV.

Luego de caracterizar el electrodo, se realiza una última caracterización a uno de estos cátodos formados con el composito LFP/C ciclándolo por 10 ciclos a una velocidad C/10. Esto debido a que el laboratorio del profesor James O'Shea cuenta con el equipamiento para incorporar un porta-muestra dentro de una cámara de atmosfera inerte, para que así al abrir la celda y retirar el cátodo, este no haga contacto con oxígeno y así influir en los resultados expuestos. De esta manera se procede a abrir un cátodo del composito LFP/C

luego del ciclado, para secar el electrolito presente dentro de la cámara y colocarlo dentro del porta-muestra equipado para mantener atmosfera inerte y realizar la conexión al equipo del XPS fuera de la cámara de guantes.



Figura 35. Espectros XPS de alta resolución del composito LFP/C antes de ciclar y después de ciclar por 10 ciclos a C/10. A) Espectro C 1s. B) Espectro O 1s. C) Espectro F 1s. D) Espectro Fe 2p.

Los espectros en alta resolución obtenidos de los elementos C 1s, O 1s, Fe 2p y F 1s se muestran en la Figura 35. El espectro del carbono 1s (Figura 35 A) se observan las mismas señales anteriormente identificadas en el cátodo pero con mayor intensidad debido principalmente a que como se menciona el cátodo es secado dentro de la cámara de guantes por lo que debe contener restos del electrolito utilizado (LiPF₆) como también de los solventes EC/DMC, ver Figura 36; los cuales contienen enlaces C-C; C-O y C=O que pueden influir en las intensidades observadas en el cátodo luego del ciclado. Esto mismo sucede cuando se observa el espectro del O 1s (Figura 36 B), donde nuevamente se observan las mismas señales pero con una mayor intensidad

La aparición de una segunda señal en el espectro del F 1s (Figura 36 D) cuando la batería se cicla, indica la presencia del enlace iónico LiF [93], que puede ser debido a las trazas de electrolito LiPF6 utilizado que pueden haber quedado una vez que se abre la celda para caracterizar el cátodo.



Figura 36. Estructuras químicas de dimetil carbonato (DMC) y etilencarbonato (EC), solventes para el electrolito LiPF₆ utilizado.

Mientras que en el espectro de alta resolución del Fe 2p, se observa un claro cambio en las señales antes y después de ciclar el compuesto por 10 ciclos de carga y descarga a una velocidad C/10. Antes de ciclar, la especie que se identifica claramente es el hierro +2, pero luego de ciclar, aparecen señales que pueden ser atribuidas a distintos estados de oxidación del hierro, fierro 0, +2 y +3 debido a sus respectivas energías de enlace 707; 710 y 713 eV. Que exista presencia de hierro +3 es esperable debido al proceso de carga y descarga de la batería el hierro pasa de +2 a +3, por lo tanto cuando se detiene

el ciclado, la cantidad de hierro +2 y +3 debiese ser muy parecida entre sí [93], [94]; dado que no se encuentra completamente cargada (Fe³⁺) ni descargada (Fe²⁺). Estos resultados indican que el compuesto luego de ciclar, pierde la capacidad de volver a generar las especies de hierro +2 y +3, formando otras especies como FeOOH o Fe(0) [95] con diferente estado de oxidación. Esta pérdida de las especies de hierro +2 y +3 explicaría la baja capacidad especifica obtenida y la perdida de esta durante de los ciclos que se observa con el composito (Figura 28), ya que estos elementos diferentes al hierro +2 y +3 no participa activamente en el proceso de carga y descarga del LFP (ver Ecuación 8).

Que se formen especies diferentes de hierro que no participen en el proceso de ciclado, puede ser debido a la incorporación de insuficiente cantidad de carbono en el composito LFP/C o un recubrimiento no homogéneo alrededor de la partícula de LFP, lo que imposibilita la reincorporación de los iones litio dentro de la estructura del LiFePO₄ debido a la poca conductividad en las partes de la partícula que no están recubiertas favoreciendo así a especies de hierro +3 o hierro 0.

Debido a estos resultados es que se investiga la influencia del recubrimiento en las partículas de LFP al añadir diferentes cantidades de NC en las mismas condiciones investigadas para la formación de LFP sin NC: 150°C por 30 min utilizando síntesis por el método dinámico garantizando siempre la obtención de una mezcla con pH entre 6,5 y 8,1. De esta manera estudiar si la pérdida de capacidad especifica observada y la formación de otras especies en el compuesto tiene relación con el recubrimiento obtenido con NC.

- Estudio de la influencia de la NC en el recubrimiento obtenido de las partículas LFP para la formación del composito LFP/C N8
- 4.1. Efecto de la cantidad de carbono añadido al composito LFP/C

En este capítulo se realiza un estudio con mayores y menores porcentajes de NC en el vial de microondas gracias a la utilización de un vial de mayor capacidad utilizado en la pasantía doctoral realizada en la Universidad del País Vasco (EHU/UPV), España, que permite utilizar mayores concentraciones de NC en el vial de microondas, dado que anteriormente debido a la capacidad del vial de microondas utilizado para los primeros análisis (ver Tabla 8), es difícil incorporar mayor que 1% m/m de NC porque la mezcla se vuelve tan espesa que no logra formar el compuesto LFP de manera homogénea.

Por lo tanto, utilizando este nuevo vial de microondas es posible realizar un estudio con el doble de la NC incorporada en la síntesis hidrotermal. Este aumento se realiza para ambas NCs a modo de comparación para estudiar el recubrimiento formado en las partículas de LFP, además se realizan muestras con menores porcentajes de NC, calculando para que se obtenga en ambas NCs un porcentaje de carbón similar y poder estudiar su influencia en el recubrimiento de las partículas de LFP dado que como se estudia anteriormente (Tabla 12) un mismo porcentaje en masa de las NCs en el vial no conlleva a obtener un porcentaje similar en el composito final LFP/C. Las muestras realizadas para este estudio se encuentran en la Tabla 13.

Muestra	Tipo NC	Cantidad síntesis NC (% m/m)	% carbón en composito LFP/C AE			
M1	NCF	1	12,6			
M2	NCF	2	22,8			
М3	NCC	1	7,5			
M4	NCC	2	16,9			
M5	NCC	0,4	4,1			
M6	NCF	0,26	4,4			

Tabla 13. Muestras realizadas para el estudio del efecto del carbono en el composito LFP/C.

Primero se registran las voltamperometrías cíclicas de las muestras con 1 y 2 % m/m de NC añadida (muestras M1-M4), ver Figura 37 A y B. En esta figura se observa como varía la respuesta electroquímica con distintos porcentajes de carbón derivado de la NC, esperando que al ir agregando más carbón al composito LFP/C aumenta la posibilidad de que la partícula este homogéneamente recubierta, viéndose reflejado con un aumento en la corriente obtenida. Al observar la Figura 37 A y B, esto sucede en ambos casos: al comparar las muestras con 12,6% (muestra M1) y 22,8% (muestra M2) de carbón solo derivado de la NCF (Figura 37 A) y con las muestras con 7,5% (muestra M3) y 16,9% (muestra M4) de carbono derivado de la NCC (Figura 37 B). Estos resultados indican que un mejor recubrimiento se estaría obteniendo con mayor cantidad de NCs añadidas en la síntesis.



Figura 37. Voltamperometrías cíclicas. **A**) Compositos obtenidos con NCF con 12,6% de carbón (línea roja) y 22,8% de carbón (línea negra). **B**) Compositos formados con NCC con 7,5% de carbón (línea negra) y 16,9% de carbón (línea azul) derivado de la NCC.

Sin embargo, cuando se aumenta el porcentaje de la NCC (Figura 37 B, línea azul) a pesar de que aumenta la corriente obtenida, se logra observar dos picos de oxidación y reducción, lo que puede deberse la obtención de partículas recubiertas y otras no recubiertas, donde las recubiertas tienen un potencial de oxidación más reversible que las que no están recubiertas (potenciales más irreversibles, mayor diferencia en los potenciales de

oxidación y reducción), esto debido a que no se observan mezclas de compuestos en los análisis DRX (Anexo 3B), por lo que solo está presente el compuesto LFP, sin embargo, existen partículas heterogéneamente recubiertas.

Para analizar el recubrimiento obtenido en estos compositos se realiza microcopia electrónica de trasmisión (TEM), imágenes que se observan en la Figura 38. Distintas escalas de tamaño de las muestras sintetizadas con 1% m/m y 2% m/m de NCF en el vial (12,6% y 22,8% de carbón en el composito LFP/C) son analizadas. Comenzando con la escala de 500 nm se logran observar de mejor manera la distribución de las muestras, donde la muestra con mayor porcentaje de carbón (Figura 38 A) se aprecian partículas con mejor definición de forma que las obtenidas con menor porcentaje de carbón, pero con partículas de distintos tamaños, incluso observándose una partícula de tamaño cercano a 1 µm de longitud, mientras que la muestra con menor porcentaje de carbón (Figura 38 B) se observa un cúmulo de partículas de menores tamaños. Esto indica que el carbón utilizado no logra evitar las aglomeraciones de las partículas, pero al tener un alto porcentaje de carbón también se observan tamaños de partículas sobre la escala de los nanómetros. A escala de 200 nm es posible observar parte del recubrimiento realizado por el carbono de la NC en mayor proporción en el composito con mayor porcentaje (Figura 38 C) que en la otra muestra (Figura 38 D) donde se observa poco recubrimiento de las partículas. Por último, a escala de 100 nm, se observa claramente mayor recubrimiento con el composito con 22,8% de carbón (Figura 38 E), mientras que la muestra con 12,6% de carbón se logra observar un recubrimiento no uniforme.



Figura 38. Imágenes TEM compositos formados con NCF obteniendo porcentajes de carbón de 22,8% (Gráficos A, C y E) y 12,6% (Gráficos B, D y F); en distintas escalas de tamaño. A y B: escala 500 nm; C y D: escala 200 nm; E y F: escala 100 nm.

De estos resultados se logra concluir que el aumentar el porcentaje de carbón la mejoría en la respuesta electroquímica se debe al recubrimiento más uniforme que presenta la partícula en comparación con la muestra con menor porcentaje, pero que aumentar la cantidad de NC en el vial también está impidiendo la formación de partículas con tamaños homogéneos, dado que con altos porcentajes de nanocelulosa en el vial de reactor de microondas la mezcla resultante queda muy densa e impide la formación homogénea de nanopartículas, en cambio, genera núcleos de crecimientos heterogéneos los cuales pueden crecer solos o aglomerados. Para ejemplificar esto se realiza el Esquema 4 a continuación:





Sin embargo, un porcentaje menor de NC puede ayudar a evitar los núcleos de crecimiento heterogéneos pero no garantiza que recubra de manera homogénea la partícula por lo que se logra observar mediante TEM. Para analizar esto se estudian las muestras con menor porcentaje de NC creadas añadiendo distinto porcentaje en el vial de microondas para lograr obtener un mismo porcentaje en el composito (aproximadamente de 4% en cada uno). Al comparar las voltamperometrías obtenidas (Figura 39), se observa una corriente mucho mayor con el composito obtenido con NCF (línea roja) a diferencia de la obtenida con NCC (línea negra). Esto indica nuevamente que la NCF recubre de mejor manera las partículas de LFP, otorgándoles mayor

conductividad y reversibilidad que las obtenidas con un mismo porcentaje de carbón derivado de la NCC, lo que se ve reflejado con las caracterizaciones realizadas en capítulos anteriores.



Figura 39. Voltamperometrías cíclicas de compuestos formados con un mismo porcentaje de carbón en el composito LFP/C con distinta NC; NCC (línea negra); NCF (línea roja).

A estas muestras también se les estudia el recubrimiento obtenido mediante microcopia TEM, como se muestra en la Figura 40. En ambas muestras se observa poco recubrimiento de las partículas formadas, incluso se observa carbono aislado de estas partículas utilizando NCC (Figura 40 C, muestra **M5**). Esto indicaría que el porcentaje de carbono obtenido en el composito es insuficiente para lograr recubrir por completo las partículas formadas de LFP. Sin embargo, comparando las partículas que sí se encuentran recubiertas (Figura 40 B y D) se observa un recubrimiento más homogéneo cuando se utiliza NCF (Figura 40 B, muestra **M6**), lo que comprueba lo observado en las voltamperometrías cíclicas de la Figura 39, al obtener un mayor recubrimiento o más homogéneo se obtiene una mayor respuesta electroquímica del composito.



Figura 40. Imágenes TEM compositos con 4% de carbón utilizando NCF (**A** y **B**) y NCC (**C** y **D**); con diferentes escalas de tamaños; A y C: 1 μ m; B y D: 100 nm.

En cuanto al tamaño de partícula observado, un porcentaje de NC muy bajo genera tamaños promedio de partículas más homogéneo (Figura 40 A), ya que carecen de partículas mayores a la micra de longitud, sino que se observan partículas aglomeradas cercanas a las 200 nm de longitud. Cabe destacar que las partículas se obtienen con mayor valor promedio de tamaño que las obtenidas con 1% m/m NCF (95 nm, Ver Figura 25 D) debido a que la poca cantidad de NCF añadido es insuficiente para evitar el crecimiento de las partículas, observándose incluso aglomeraciones de estas sin recubrimiento. Estos resultados confirman lo propuesto por el Esquema 4, es necesario un estudio de optimización de la cantidad de NC para mejorar el recubrimiento

total de las partículas pero que, por otro lado, no aumente los tamaños de las partículas.

Debido a esto, se plantea realizar una síntesis del material para obtener un porcentaje de carbón igual a 4%, pero antes de secarlo y realizarle el tratamiento térmico para transformarlo en el composito LFP/C, se añada un porcentaje de carbón adicional al composito LFP/NC. Así, se evita incorporar un porcentaje alto de NC en la síntesis, que conlleva a obtener tamaños de partícula heterogéneos, pero garantiza un mejor recubrimiento luego de sintetizadas las partículas. El procedimiento se puede ilustrar en el Esquema 5 a continuación:



Esquema 5. Preparación de composito LFP/C con 8% de carbón, añadiendo 4% de carbón de NCF antes del tratamiento térmico.

Al realizar esto se obtiene un composito con un porcentaje de carbón determinado por análisis elemental de 8,2%, lo que es aproximadamente el doble. Cuando se comparan estas muestras mediante TEM (Figura 42), se observa una mayor cantidad de carbón en el composito con 8,2% (Figura 42 C) pero este es insuficiente para lograr recubrir las partículas de LFP por completo. En cuanto a la distribución de los tamaños de partícula se observa una disminución con mayor porcentaje de carbón añadido después de la síntesis (Figura 42 B y D). Esto puede ser debido a que las partículas sufren de aumento de tamaño cuando se someten a un tratamiento térmico a altas temperaturas como es el caso para la carbonización de la NC (600°C), por lo que el compuesto obtenido con menor carbón puede aumentar su tamaño en mayor medida que el compuesto que tiene mayor carbón presente.



Figura 41. Imágenes TEM compositos formados con 4% de carbón (A y B) y con NC adicional después de la síntesis para obtener un composito con 8,2% de carbón (C y D).

Estas diferencias observadas en los tamaños de partículas pueden ser debido a que durante el proceso de limpieza del material obtenido, se realiza centrifugado de la mezcla de nanocelulosa con las partículas formadas de LFP, lo que en algunos casos se observa separación de las fases de nanocelulosa y el material activo, lo que explicaría la observación de carbono aislado de las partículas de LFP. Estos factores pueden ser determinantes para obtener mejoras en la capacidad del composito formado.

Todos estos resultados demuestran que el uso de la nanocelulosa ayuda a mejorar la respuesta electroquímica del compuesto LFP sin carbón, pero que la cantidad utilizada de este compuesto es determinante en la obtención de un recubrimiento homogéneo o heterogéneo como también el tamaño de partícula promedio obtenido: Un alto porcentaje como el composito LFP/C formado con NCF con 22,8% de carbón se observa una mejor respuesta en corriente que los compositos obtenidos con menor porcentaje de carbón pero cuando se analiza su tamaño de partícula y recubrimiento mediante TEM se observan una distribución heterogénea de tamaños de partícula pero mayor recubrimiento de estas en comparación de las muestras con menor porcentaje de carbón que presentan mejoras en la distribución de tamaños de partícula pero menor recubrimiento de estas.

Estos resultados indicarían que el recubrimiento homogéneo de las partículas es el parámetro determinante para conseguir una mejora en la respuesta electroquímica del composito LFP/C. Es por esto que se centra en caracterizar más exhaustivamente este composito, para evaluar su desempeño como posible cátodo para baterías de ion litio.

4.2. Comportamiento electroquímico composito formado con 22,8% de carbón

En este último capítulo se centra en caracterizar el composito LFP/C formado con NCF con el porcentaje de carbón obtenido de 22,8% ya que es el que presenta mejores condiciones para ser utilizado como cátodo para baterías de ion litio. A modo de comparación se utiliza el composito obtenido con 12,6% de carbón (muestra **N8**) ya que es el composito que más se estudia durante el transcurso de la tesis.

La primera caracterización electroquímica que se realiza es la comparación de las voltamperometrías cíclicas realizadas a varios ciclos, para así analizar la estabilidad de los compositos cuando se oxida y reduce el hierro (Ecuación 8).



Figura 42. Voltamperometría cíclica compositos formados con 12,6% (**A** y **C**) y 22,8% de carbón derivado de la NCF (**B** y **D**), con diferente ventana de potencial. **A** y **B**: entre 2,8 a 4,1 V versus Li/Li⁺; **C** y **D**: entre 2,0 a 4,1 V versus Li/Li⁺.

Se logra apreciar en las voltamperometrías cíclicas de la Figura 42 **B** y **D**, que el composito formado con 22,8% de carbón presenta un potencial de pico más estable a medida que avanzan los ciclos (ver acercamientos del pico de oxidación en imagen insertada en esquina superior derecha), lo que da cuenta de una buena estabilidad del composito formado. Además también presenta mayor corriente por unidad de masa del compuesto con mayor porcentaje de carbón, cercano a los 130 mA g⁻¹ a diferencia de los 100 mA g⁻¹, lo que indicaría una mejora en las capacidades que podría lograr obtener este cátodo

debido principalmente al recubrimiento más homogéneo obtenido con este composito.

Luego, se realiza un aumento en la ventana de potencial utilizada para evaluar la estabilidad del compuesto, ya que otros compuestos de fosfatos de hierro pueden aparecer a potenciales menores a 2,5 V [96]. Al realizar esto, se observa un perfil bastante estable en ambos compositos, sin observarse señales atribuibles a otros tipos de fosfatos, pero el composito con menor porcentaje de carbono (12,6%, muestras **N8**) presenta un aumento en las diferencias de pico de oxidación y reducción, por lo que se vuelve más irreversible cuando se aumenta la ventana de potencial a 2,0 V. Esto puede ser debido a que al tener menor recubrimiento que el composito con mayor porcentaje, le es más difícil la reversibilidad por tener menor conductividad.

Para evaluar el desempeño de los cátodos se les realiza ciclado de carga y descarga a una tasa C/10. Para esto es necesario calcular la masa activa de solo LFP mediante el porcentaje de carbón obtenido, curvas que se observan en la Figura 43 A. Es posible observar un claro aumento en la capacidad especifica obtenida con el composito con mayor porcentaje de carbón, pasando de un promedio de 40 mA h g⁻¹ con 12,6% de carbono (muestra **N8**) a 60 mAhg⁻¹ de capacidad específica con el composito con 22,8% de carbono (muestra **M2**), debido al mayor recubrimiento obtenido con este composito. Esto coincide también con lo expuesto en las voltamperometrías cíclicas ya que se observa mayor corriente con el composito con 22,8% de carbón.

Aunque se observa un claro aumento en la capacidad específica obtenida cuando mayor es el porcentaje de carbón añadido al composito LFP/C, se observa que la capacidad obtenida es menor a la capacidad teórica que puede alcanzar este material (170 mA h g⁻¹). Esto puede ser debido a la poca homogeneidad obtenida del recubrimiento de carbón sobre las partículas de LFP, por lo que las partículas no recubiertas no logran liberar la totalidad de los iones litio dentro de sus estructuras, lo que conlleva a obtener menor

capacidad; también, la baja en la capacidad especifica obtenida puede tener relación a que durante la preparación del electrodo de trabajo se deben añadir el aglutinante PVDF y carbón conductor, para generar una pasta que se deposita sobre la lámina de aluminio, lo que podría generar cubrimiento excesivo del único canal de difusión del litio (ya que este material solo posee un canal en una dimensión), el cual es fácilmente bloqueable y por ende se obtiene menor capacidad especifica de la que se obtendría si el canal de difusión del litio estuviera disponible en toda la superficie del electrodo formado. Debido a esto es que mayores investigaciones respecto a la mezcla ya preparada para observar los picos de difracción de la muestra y como varían de la muestra de LFP sola (Figura 22).



Figura 43. A) Curvas de carga y descarga de los compositos obtenidos con diferente porcentaje de carbón: 12,6% línea negra y 22,8% línea roja a tasa C/10. B) Curva carga-descarga del composito formado con 22,8% de carbón por 4 ciclos a tasa C/10.

Estos resultados indican que para obtener un composito que presente una respuesta de capacidad cercana a la teórica es necesario tanto una distribución homogénea de partículas, como un recubrimiento homogéneo. La muestra que presenta mejor recubrimiento y por ende respuesta electroquímica es la muestra con 22,8% de carbón en el composito, dado que

se observa un recubrimiento más homogéneo que las demás muestras. Debido a esto como última caracterización se realiza el ciclado de este cátodo por 4 ciclos una única tasa de C/10 (Figura 43 B) para observar su comportamiento. Esta gráfico de la Figura 43 B indica que después de 4 ciclos de carga y descarga el composito se comporta con una gran estabilidad mejorando la observada con el composito con 12,6% de carbón en la Figura 29 B, comprobando que al aumentar el recubrimiento de las partículas de LFP se obtiene mayor estabilidad del composito formado a diferencia de la muestra con menor porcentaje de carbón y con la muestra formada sin carbón de la NC e incluso del composito comercial (Figura 29 F).

Mejoras en la metodología tratado de material después de la síntesis de LFP/NC es necesario para obtener mejoras en la capacidad específica del cátodo obtenido. Sin embargo, la metodología propuesta utilizando síntesis hidrotermal asistida por microondas añadiendo NC como el agente reductor y la fuente de carbono obtiene un compuesto que mejora el comportamiento del material LFP obtenido comercialmente (LFP-comercial) y del material obtenido con la síntesis planteada sin el uso de la NC (LFP-sintetizado), por lo que se esta presente de una metodología de síntesis útil para ser utilizada en la mejora del compuesto LFP para futuras generaciones de baterías de ion litio.

Capitulo IV. Conclusiones

Luego de estudiado los factores que influyen en la obtención del LFP mediante esta síntesis hidrotermal asistida por microondas sin NC, se seleccionaron: metodología dinámica de irradiación de microondas, agente reductor utilizado de etanol con concentraciones de 0,3;0,1;0,1 de los reactivos LiOH, FeSO₄ y H₃PO₄, ya que son los que garantizar obtener un rango de pH entre 6,5 y 8,1 donde el compuesto LFP se forma sin impurezas como Li₃PO₄ y Fe₃(PO₄)₂.

En cuanto al tiempo y temperatura de reacción en el reactor de microondas, un mínimo de 150°C por 15 min es necesario para la obtención del material LFP puro; pero no asegura una obtención con defectos cristalinos disminuidos, dado que se obtienen mejores valores de refinamiento de Rietveld con las muestras con mayor tiempo de reacción (30 min), debido a que con mayor tiempo el compuesto tiene suficiente tiempo para reordenar su red cristalina y obtener mejores ocupaciones de celda de los elementos involucrados.

Con la metodología hidrotermal asistida por microondas es posible obtener partículas de LFP con tamaños menores a las micras de longitud, las cuales son menores que LFP realizadas con otras metodología de síntesis como lo es el compuesto obtenido comercialmente (LFP-comercial) donde sus tamaños de partícula sobrepasan las micras de longitud.

Añadir NC a la metodología de síntesis ayuda a obtener el compuesto deseado en condiciones que sin NC se observan impurezas (205°C por 30 min) y dado que la intensidad de la cara cristalina (020) solo aumenta cuando se trabaja con NC en la síntesis en todos los casos, pero no aumenta en las muestras sin carbón con el tratamiento térmico, se puede decir que añadir NC mejora la intensidad de la cara cristalina responsable de la difusión del litio.

Tiempos prolongados de tratamiento térmico no mejora las señales de DRX y es posible que el carbón se descomponga por completo obteniendo un

material sin recubrimiento que sufre de oxidación fácilmente. Por lo tanto, los parámetros optimizados para el tratamiento térmico son de 600°C de temperatura y un tiempo de 1 hora.

Añadir un porcentaje pequeño de NC como 0,15% m/m disminuye los tamaños de partícula en todos las condiciones estudiadas. Por otro lado, añadir altos porcentajes de NC no garantiza una disminución de los tamaños promedio de partícula de manera proporcional, observándose en algunos casos un aumento de estos valores.

Cuando se comparan los dos tipos de NC utilizados en cuanto a la disminución de los tamaños de partícula, se observan tamaños menores con el uso de NCF en vez de NCC, debido principalmente a que cuando se mide el porcentaje de carbón resultante en el composito se obtiene cantidades menores de carbón con NCC (7,5% de C) en vez de NCF (12,6% de C) para una misma cantidad en porcentaje en masa en el vial de microondas.

Debido a que se observan menores tamaños de partícula con 1% m/m NCF y que los mejores valores de ocupaciones de celda se obtienen con la metodología de 150°C por 30 min, se utilizan estos parámetros para el estudio del composito formado.

La metodología de formación del electrodo de trabajo es importante para la creación de un electrodo homogéneo que presente una buena señal electroquímica, por lo que se utiliza celdas tipo coin-cell en vez de celdas de tres electrodos.

Las caracterizaciones electroquímicas del composito obtenido con las condiciones mencionadas, arrojan un comportamiento mejorado con respecto al compuesto sintetizado sin carbón e incluso que el compuesto comercial, dado que el recubrimiento de las partículas de LFP mejora el comportamiento reversible mientras que un reducido tamaño de partícula mejora el perfil obtenido tanto en las voltamperometrías como en las curvas carga y descarga.

Mediante caracterizaciones morfológicas con XPS es posible identificar que el compuesto sintetizado presenta solo especies Fe⁺², mientras que luego de ciclado de una batería formada con el composito propuesto se observan otras especies de hierro como Fe⁺³, y Fe⁰; lo que indica que el composito un vez ciclado forma otro tipo de especies de hierro, lo que explica la pérdida de capacidad con los ciclos en las curvas de carga y descarga.

Por otro lado, la cantidad de carbono obtenido en el composito es importante para garantizar un recubrimiento homogéneo en todas las partículas de LFP. Con un porcentaje de 22,8% de carbón se obtiene el mejor comportamiento electroquímico pero se observan igualmente partículas recubiertas y otras no mediante microscopia TEM, además de tamaños de partícula heterogéneos, lo que puede influir en la obtención de una capacidad cercana a los 60 mAhg⁻¹, lejana a la teórica 170 mAhg⁻¹. Sin embargo, este composito tiene una mejora con respecto al composito obtenido con menor porcentaje de carbono (12,6%), como también con respecto al compuesto LFP-comercial como el sintetizado por la ruta propuesta sin carbón de la NC, por lo que la síntesis hidrotermal asistida por microondas de compositos LFP/C utilizando NC como el agente reductor y la fuente de carbono tiene un uso potencialmente útil para ser utilizado a futuro en la realización de cátodos para baterías de ion litio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Poizot and F. Dolhem, "Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO2 generating energy sources to greener electrochemical storage devices," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 6, p. 2003, 2011, doi: 10.1039/c0ee00731e.
- [2] H. Jahangir, M. A. Golkar, A. Ahmadian, and A. Elkamel, "Why Electric Vehicles?," in *Electric Vehicles in Energy Systems*, Cham: Springer International Publishing, 2020, pp. 1–20.
- [3] A. Ajanovic and R. Haas, "Electric vehicles: solution or new problem?," *Environ. Dev. Sustain.*, vol. 20, no. S1, pp. 7–22, Dec. 2018, doi: 10.1007/s10668-018-0190-3.
- [4] T. Tawonezvi, M. Nomnqa, L. Petrik, and B. J. Bladergroen, "Recovery and Recycling of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review and Analysis," *Energies*, vol. 16, no. 3, p. 1365, Jan. 2023, doi: 10.3390/en16031365.
- [5] X. Zeng *et al.*, "Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles," *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 27, p. 1900161, Jul. 2019, doi: 10.1002/aenm.201900161.
- [6] Ministerio de Energía; Gobierno de Chile, "Estrategia Nacional de Electromovilidad 2021," 2021. [Online]. Available: https://energia.gob.cl/electromovilidad.
- [7] K. Schmidt-Rohr, "How Batteries Store and Release Energy: Explaining Basic Electrochemistry," *J. Chem. Educ.*, vol. 95, no. 10, pp. 1801–1810, Oct. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.8b00479.
- [8] R. Korthauer, *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. 2018.
- [9] J. Kauffman and K. M. Lee, "Handbook of Sustainable Engineering," *Handb. Sustain. Eng.*, pp. 1–1298, 2013, doi: 10.1007/978-1-4020-8939-8.
- [10] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, Eds., *Lithium-Ion Batteries*. New York, NY: Springer New York, 2009.
- [11] R. Yazami and P. Touzain, "A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators," *J. Power Sources*, vol. 9, no. 3, pp. 365–371, Jan. 1983, doi: 10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [12] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novák, "Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 10, pp. 725–763, Jul. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.
- [13] D. Di Lecce, R. Verrelli, and J. Hassoun, "Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell

configurations," *Green Chem.*, vol. 19, no. 15, pp. 3442–3467, 2017, doi: 10.1039/C7GC01328K.

- [14] K. Prasanna, T. Subburaj, Y. N. Jo, W. J. Lee, and C. W. Lee, "Environment-Friendly Cathodes Using Biopolymer Chitosan with Enhanced Electrochemical Behavior for Use in Lithium Ion Batteries," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, no. 15, pp. 7884–7890, Apr. 2015, doi: 10.1021/am5084094.
- [15] F. Schipper, E. M. Erickson, C. Erk, J.-Y. Shin, F. F. Chesneau, and D. Aurbach, "Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 1, pp. A6220–A6228, Dec. 2017, doi: 10.1149/2.0351701jes.
- [16] M. de E. Gobierno de Chile, "Plataforma de electromovilidad," 2021. https://energia.gob.cl.
- [17] A. Perner and J. Vetter, "Lithium-ion batteries for hybrid electric vehicles and battery electric vehicles," in *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*, Elsevier, 2015, pp. 173–190.
- [18] A. Manthiram, "An Outlook on Lithium Ion Battery Technology," ACS Cent. Sci., vol. 3, no. 10, pp. 1063–1069, Oct. 2017, doi: 10.1021/acscentsci.7b00288.
- [19] J. F. Parker, J. S. Ko, D. R. Rolison, and J. W. Long, "Translating Materials-Level Performance into Device-Relevant Metrics for Zinc-Based Batteries," *Joule*, vol. 2, no. 12, pp. 2519–2527, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.11.007.
- [20] J. Kasnatscheew *et al.*, "Improving cycle life of layered lithium transition metal oxide (Li M O 2) based positive electrodes for Li ion batteries by smart selection of the electrochemical charge conditions," *J. Power Sources*, vol. 359, pp. 458–467, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.092.
- [21] Bloomberg New Energy Finance (BENF), "Electric Vehicle Outlook 2020," 2020. [Online]. Available: https://about.bnef.com/electric-vehicleoutlook/.
- [22] P. P. Prosini, *Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries*. London: Springer London, 2011.
- [23] W.-J. Zhang, "Structure and performance of LiFePO4 cathode materials: A review," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 2962–2970, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.113.
- [24] X.-C. Tang, L.-X. Li, Q.-L. Lai, X.-W. Song, and L.-H. Jiang, "Investigation on diffusion behavior of Li+ in LiFePO4 by capacity intermittent titration technique (CITT)," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 8, pp. 2329–2334, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2008.10.065.

- [25] C. Ouyang, S. Shi, Z. Wang, X. Huang, and L. Chen, "First-principles study of Li ion diffusion in LiFePO4," *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 10, p. 104303, Mar. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.104303.
- [26] L. T. N. Huynh *et al.*, "Electrode Composite LiFePO 4 @Carbon: Structure and Electrochemical Performances," *J. Nanomater.*, vol. 2019, pp. 1–10, Feb. 2019, doi: 10.1155/2019/2464920.
- [27] R. Malik, D. Burch, M. Bazant, and G. Ceder, "Particle Size Dependence of the Ionic Diffusivity," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 4123–4127, Oct. 2010, doi: 10.1021/nl1023595.
- [28] X. Lv *et al.*, "A scheme for the generation of Fe–P networks to search for low-energy LiFePO 4 crystal structures," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 28, pp. 14611–14618, 2017, doi: 10.1039/C7TA02532G.
- [29] H. Raj and A. Sil, "Effect of carbon coating on electrochemical performance of LiFePO4 cathode material for Li-ion battery," *Ionics* (*Kiel*)., vol. 24, no. 9, pp. 2543–2553, Sep. 2018, doi: 10.1007/s11581-017-2423-0.
- [30] Y. Jiang, S. Liao, Z. Liu, G. Xiao, Q. Liu, and H. Song, "High performance LiFePO4 microsphere composed of nanofibers with an alcohol-thermal approach," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 14, p. 4546, 2013, doi: 10.1039/c3ta01566a.
- [31] S. Deng, H. Wang, H. Liu, J. Liu, and H. Yan, "Research Progress in Improving the Rate Performance of LiFePO4 Cathode Materials," *Nano-Micro Lett.*, vol. 6, no. 3, Jul. 2014, doi: 10.5101/nml140023r.
- [32] X. Huang, Y. Yao, F. Liang, and Y. Dai, "Concentration-controlled morphology of LiFePO4 crystals with an exposed (100) facet and their enhanced performance for use in lithium-ion batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 743, pp. 763–772, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.048.
- [33] J. Song *et al.*, "Controllable synthesis, morphology evolution and electrochemical properties of LiFePO 4 cathode materials for Li-ion batteries," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 17, pp. 7728–7733, 2014, doi: 10.1039/C4CP00251B.
- [34] J. Wang, Y. Niu, Y. Fu, Y. Yang, and M. Hojamberdiev, "Urea and Ethylene Glycol-Assisted Solvothermal Synthesis of Spheroidal LiFePO 4 /C Nanoparticles as a Cathode Material for Lithium-ion Batteries," *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 19, pp. 5471–5479, May 2018, doi: 10.1002/slct.201800670.
- [35] X. Huang, K. Zhang, F. Liang, Y. Dai, and Y. Yao, "Optimized solvothermal synthesis of LiFePO4 cathode material for enhanced highrate and low temperature electrochemical performances," *Electrochim. Acta*, vol. 258, pp. 1149–1159, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.11.167.

- [36] J. Lu, Y. Zhou, T. Jiang, X. Tian, X. Tu, and P. Wang, "Synthesis and optimization of three-dimensional lamellar LiFePO 4 and nanocarbon composite cathode materials by polyol process," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 1281–1292, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.09.063.
- [37] J. Lim *et al.*, "Direct formation of LiFePO4/graphene composite via microwave-assisted polyol process," *J. Power Sources*, vol. 304, pp. 354–359, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.069.
- [38] S. Yang, P. Y. Zavalij, and M. Stanley Whittingham, "Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes," *Electrochem. commun.*, vol. 3, no. 9, pp. 505–508, Sep. 2001, doi: 10.1016/S1388-2481(01)00200-4.
- [39] Y. Liang *et al.*, "Shape and Size Control of LiFePO 4 for High-Performance Lithium-Ion Batteries," *ChemElectroChem*, vol. 2, no. 9, pp. 1227–1237, Sep. 2015, doi: 10.1002/celc.201500114.
- [40] CEM Corporation, "Applying Novel Technology in Microwave Synthesis," 2020. [Online]. Available: https://cem.com/media/contenttype/media/literature/ap0218v1cem_1.pdf.
- [41] C. O. Kappe, "How to measure reaction temperature in microwaveheated transformations," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 12, p. 4977, 2013, doi: 10.1039/c3cs00010a.
- [42] G. A. Nasser *et al.*, "Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of CHA Zeolite for Methanol-to-Olefins Reaction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 1, pp. 60–68, Jan. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.8b04401.
- [43] A. Vadivel Murugan, T. Muraliganth, and A. Manthiram, "Rapid microwave-solvothermal synthesis of phospho-olivine nanorods and their coating with a mixed conducting polymer for lithium ion batteries," *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 6, pp. 903–906, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.elecom.2008.04.004.
- [44] Z. Guo and Z. Chen, "Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of Nanoscaled LiFePO4 with Thinner Thickness along [010] Direction for Pouch-Typed Cell," *Russ. J. Electrochem.*, vol. 54, no. 12, pp. 1148– 1154, Dec. 2018, doi: 10.1134/S1023193518140033.
- [45] C. Gao, J. Zhou, G. Liu, and L. Wang, "Microwave-assisted synthesis and surface decoration of LiFePO4 hexagonal nanoplates for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 3, pp. 1590–1602, Feb. 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0453-z.
- [46] Y. Meng, Z. Zhang, W. Han, Y. Zhang, F. Zhu, and D. Wang, "Synthesis of Carbon-Coated LiFePO 4 Cathode Material by One-Step Microwave-Assisted Pyrolysis of Ionic Liquid Process," *Nano*, vol. 11, no. 01, p. 1650004, Jan. 2016, doi: 10.1142/S1793292016500041.

- [47] P. C. Smecellato, R. A. Davoglio, S. R. Biaggio, N. Bocchi, and R. C. Rocha-Filho, "Alternative route for LiFePO 4 synthesis: Carbothermal reduction combined with microwave-assisted solid-state reaction," *Mater. Res. Bull.*, vol. 86, pp. 209–214, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.materresbull.2016.11.003.
- [48] L. Li *et al.*, "Review—Recent Research Progress in Surface Modification of LiFePO 4 Cathode Materials," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 9, pp. A2138–A2150, Jul. 2017, doi: 10.1149/2.1571709jes.
- [49] A. Eftekhari, "LiFePO4/C nanocomposites for lithium-ion batteries," J. Power Sources, vol. 343, pp. 395–411, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.080.
- [50] C. Gong, Z. Xue, S. Wen, Y. Ye, and X. Xie, "Advanced carbon materials/olivine LiFePO 4 composites cathode for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 318, pp. 93–112, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.008.
- [51] Z. Yuan *et al.*, "LiFePO 4 /RGO composites synthesized by a solid phase combined with carbothermal reduction method," *Ferroelectrics*, vol. 528, no. 1, pp. 1–7, May 2018, doi: 10.1080/10962247.2018.1448185.
- [52] A. B. Kanagaraj *et al.*, "Hydrothermal synthesis of LiFePO4 microparticles for fabrication of cathode materials based on LiFePO4/carbon nanotubes nanocomposites for Li-ion batteries," *Ionics (Kiel).*, vol. 24, no. 11, pp. 3685–3690, Nov. 2018, doi: 10.1007/s11581-018-2662-8.
- [53] G. Hu *et al.*, "Ultrasonic-assisted synthesis of LiFePO4/C composite for lithium-ion batteries using iron powder as the reactant," *J. Alloys Compd.*, vol. 773, pp. 1165–1171, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.09.270.
- [54] P. M. Pratheeksha, J. S. Rajeshwari, P. J. Daniel, T. N. Rao, and S. Anandan, "Investigation of In-Situ Carbon Coated LiFePO 4 as a Superior Cathode Material for Lithium Ion Batteries," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 19, no. 5, pp. 3002–3011, May 2019, doi: 10.1166/jnn.2019.15881.
- [55] Y. Meng, J. Xia, L. Wang, G. Wang, F. Zhu, and Y. Zhang, "A comparative study on LiFePO4/C by in-situ coating with different carbon sources for high-performance lithium batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 261, pp. 96–103, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2017.12.127.
- [56] J. Wang, Y.-J. Gu, W.-L. Kong, H.-Q. Liu, Y.-B. Chen, and W. Liu, "Effect of carbon coating on the crystal orientation and electrochemical performance of nanocrystalline LiFePO4," *Solid State Ionics*, vol. 327, pp. 11–17, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.ssi.2018.10.015.
- [57] A. V. Murugan, T. Muraliganth, and A. Manthiram, "Comparison of Microwave Assisted Solvothermal and Hydrothermal Syntheses of LiFePO 4 /C Nanocomposite Cathodes for Lithium Ion Batteries," J.

Phys. Chem. C, vol. 112, no. 37, pp. 14665–14671, Sep. 2008, doi: 10.1021/jp8053058.

- [58] J. Tang, J. Sisler, N. Grishkewich, and K. C. Tam, "Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 494, pp. 397–409, May 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.01.077.
- [59] D. Klemm *et al.*, "Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state," *Mater. Today*, vol. 21, no. 7, pp. 720–748, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2018.02.001.
- [60] P. Gatenholm and D. Klemm, "Bacterial Nanocellulose as a Renewable Material for Biomedical Applications," *MRS Bull.*, vol. 35, no. 03, pp. 208– 213, Mar. 2010, doi: 10.1557/mrs2010.653.
- [61] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, p. 3941, 2011, doi: 10.1039/c0cs00108b.
- [62] W. Chen, H. Yu, S.-Y. Lee, T. Wei, J. Li, and Z. Fan, "Nanocellulose: a promising nanomaterial for advanced electrochemical energy storage," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 8, pp. 2837–2872, 2018, doi: 10.1039/C7CS00790F.
- [63] X. Du, Z. Zhang, W. Liu, and Y. Deng, "Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices - A review," *Nano Energy*, vol. 35, pp. 299–320, May 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.04.001.
- [64] C. Chen and L. Hu, "Nanocellulose toward Advanced Energy Storage Devices: Structure and Electrochemistry," *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, no. 12, pp. 3154–3165, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.accounts.8b00391.
- [65] L. Johnson, W. Thielemans, and D. A. Walsh, "Synthesis of carbonsupported Pt nanoparticle electrocatalysts using nanocrystalline cellulose as reducing agent," *Green Chem.*, vol. 13, no. 7, p. 1686, 2011, doi: 10.1039/c0gc00881h.
- [66] X. Zhang, H. Sun, S. Tan, J. Gao, Y. Fu, and Z. Liu, "Hydrothermal synthesis of Ag nanoparticles on the nanocellulose and their antibacterial study," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 100, pp. 44–50, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.inoche.2018.12.012.
- [67] K. Zhang, M. Shen, H. Liu, S. Shang, D. Wang, and H. Liimatainen, "Facile synthesis of palladium and gold nanoparticles by using dialdehyde nanocellulose as template and reducing agent," *Carbohydr. Polym.*, vol. 186, pp. 132–139, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.01.048.
- [68] C. R. Birkl, E. McTurk, M. R. Roberts, P. G. Bruce, and D. A. Howey, "A Parametric Open Circuit Voltage Model for Lithium Ion Batteries," *J.*

Electrochem. Soc., vol. 162, no. 12, pp. A2271–A2280, Sep. 2015, doi: 10.1149/2.0331512jes.

- [69] A. A. Salah, A. Mauger, C. M. Julien, and F. Gendron, "Nano-sized impurity phases in relation to the mode of preparation of LiFePO4," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 129, no. 1–3, pp. 232–244, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.mseb.2006.01.022.
- [70] C. M. Burba and R. Frech, "Vibrational spectroscopic investigation of structurally-related LiFePO4, NaFePO4, and FePO4 compounds," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 65, no. 1, pp. 44– 50, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.saa.2005.09.025.
- [71] L. Lin, Y. Wen, J. O, Y. Guo, and D. Xiao, "X-ray diffraction study of LiFePO4 synthesized by hydrothermal method," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 34, p. 14652, 2013, doi: 10.1039/c3ra41678j.
- [72] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, Apr. 1978, doi: 10.1107/S0021889878012844.
- [73] L. Chen, W. Feng, Z. Pu, X. Wang, and C. Song, "Impact of pH on preparation of LiFePO4@C cathode materials by a sol-gel route assisted by biomineralization," *Ionics (Kiel).*, vol. 25, no. 12, pp. 5625–5632, Dec. 2019, doi: 10.1007/s11581-019-03273-1.
- [74] K. Shiraishi, K. Dokko, and K. Kanamura, "Formation of impurities on phospho-olivine LiFePO4 during hydrothermal synthesis," *J. Power Sources*, vol. 146, no. 1–2, pp. 555–558, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.060.
- [75] F. Malchik, A. Kurbatov, A. Galeyeva, D. Kamysbaev, and A.-H. Marincas, "Methods for Determination of the Degree of Iron Oxidation in LiFePO4," *Appl. Sci.*, vol. 7, no. 10, p. 981, Sep. 2017, doi: 10.3390/app7100981.
- [76] L. Hanf, M. Diehl, L. Kemper, M. Winter, and S. Nowak, "Investigating the oxidation state of Fe from LiFePO 4 -based lithium ion battery cathodes via capillary electrophoresis," *Electrophoresis*, vol. 41, no. 18– 19, pp. 1549–1556, Oct. 2020, doi: 10.1002/elps.202000097.
- [77] C. F. Bellani *et al.*, "Morphological, thermal, and mechanical properties of poly(ε-caprolactone)/poly(ε-caprolactone)-grafted-cellulose nanocrystals mats produced by electrospinning," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 21, p. n/a-n/a, Jun. 2016, doi: 10.1002/app.43445.
- [78] T. Sultana, S. Sultana, H. P. Nur, and M. W. Khan, "Studies on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Betel Nut Husk Nano Cellulose Reinforced Biodegradable Polymer Composites," *J. Compos. Sci.*, vol. 4, no. 3, p. 83, Jun. 2020, doi: 10.3390/jcs4030083.

- [79] M. . Tang and R. Bacon, "Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis," *Carbon N. Y.*, vol. 2, no. 3, pp. 211–220, Dec. 1964, doi: 10.1016/0008-6223(64)90035-1.
- [80] J. S. Sanchez, J. Xu, Z. Xia, J. Sun, L. E. Asp, and V. Palermo, "Electrophoretic coating of LiFePO4/Graphene oxide on carbon fibers as cathode electrodes for structural lithium ion batteries," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 208, p. 108768, May 2021, doi: 10.1016/j.compscitech.2021.108768.
- [81] E. Markevich *et al.*, "Raman spectroscopy of carbon-coated LiCoPO4 and LiFePO4 olivines," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 15, pp. 6433– 6439, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.059.
- [82] C. M. Burba, J. M. Palmer, and B. S. Holinsworth, "Laser-induced phase changes in olivine FePO 4 : a warning on characterizing LiFePO 4 -based cathodes with Raman spectroscopy," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 2, pp. 225–228, Feb. 2009, doi: 10.1002/jrs.2114.
- [83] S. C. Nagpure, B. Bhushan, and S. S. Babu, "Raman and NMR studies of aged LiFePO4 cathode," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 259, pp. 49–54, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.06.080.
- [84] J.-H. Kim *et al.*, "Review of nanocellulose for sustainable future materials," *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 197– 213, Apr. 2015, doi: 10.1007/s40684-015-0024-9.
- [85] D. R. Baer *et al.*, "XPS guide: Charge neutralization and binding energy referencing for insulating samples," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 3, p. 031204, May 2020, doi: 10.1116/6.0000057.
- [86] T. R. Gengenbach, G. H. Major, M. R. Linford, and C. D. Easton, "Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 39, no. 1, p. 013204, Jan. 2021, doi: 10.1116/6.0000682.
- [87] B. Zhang, S. Wang, L. Liu, Y. Li, and J. Yang, "One-Pot Synthesis of LiFePO4/N-Doped C Composite Cathodes for Li-ion Batteries," *Materials* (*Basel*)., vol. 15, no. 14, p. 4738, Jul. 2022, doi: 10.3390/ma15144738.
- [88] E. Moulder, J.F., Chastain, J. and King, R.C., Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. 1995.
- [89] T. Yamashita and P. Hayes, "Analysis of XPS spectra of Fe2+ and Fe3+ ions in oxide materials," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 8, pp. 2441–2449, Feb. 2008, doi: 10.1016/J.APSUSC.2007.09.063.
- [90] X. Gao et al., "Piperidinium-based ionic liquid electrolyte with linear solvent and LiODFB for LiFePO 4 /Li cells at room and high temperature," RSC Adv., vol. 7, no. 79, pp. 50135–50142, 2017, doi: 10.1039/C7RA10045K.

- [91] Y. Yan *et al.*, "Application of iron-loaded activated carbon electrodes for electrokinetic remediation of chromium-contaminated soil in a threedimensional electrode system," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 5753, Apr. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-24138-z.
- [92] D. Liu, R.; Chen, J.; Li, Z.; Ding, Q.; An, X.; Pan, Y.; Zheng, Z.; Yang, M.; Fu, "Preparation of LiFePO4/C Cathode Materials via a Green Synthesis Route for Lithium-Ion Battery Applications.," *Materials (Basel).*, vol. 11, no. 11, p. 2251, 2018.
- [93] J. P. Baboo *et al.*, "Exploring Different Binders for a LiFePO4 Battery, Battery Testing, Modeling and Simulations," *Energies*, vol. 15, no. 7, p. 2332, Mar. 2022, doi: 10.3390/en15072332.
- [94] L. Castro, R. Dedryvère, J.-B. Ledeuil, J. Bréger, C. Tessier, and D. Gonbeau, "Aging Mechanisms of LiFePO 4 // Graphite Cells Studied by XPS: Redox Reaction and Electrode/Electrolyte Interfaces," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 4, pp. A357–A363, Jan. 2012, doi: 10.1149/2.024204jes.
- [95] A. S. and S. S. Pandian Ganesan, "Inexpensive electrochemical synthesis of nickel iron sulphides on nickel foam: super active and ultradurable electrocatalysts for alkaline electrolyte membrane water electrolysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, p. 16394, 2016.
- [96] K. Mukai and I. Yamada, "ε-FeOOH: A Novel Negative Electrode Material for Li- and Na-Ion Batteries," ACS Omega, vol. 5, no. 17, pp. 10115– 10122, May 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c00728.

ANEXOS





Compu	а	b	c (Å)	Vol.	Occ	Occ	Occ P	Occ	Occ	Occ
esto	(Å)	(Å)	. ,	(Å ³)	Li	Fe		O1	O2	O3
COD-	10,31	6,01	4,69	291,31	1	1	1	1	1	1
40018										
49										
E5 sin	10,24	5,90	4,66	282,93	1	0,456	0,393	0,475	0,536	0,503
TT										
E5 con	10,01	5,80	4,65	270,23	1	0,721	0,838	0,807	1,208	1,014
TT										
N3 con	9,98	5,81	4,69	271,72	1	1,099	1,194	1,503	1,540	1,352
TT										
E6 sin	10,24	5,92	4,67	282,93	1	0,873	0,734	0,998	0,808	0,953
TT										
E6 con	10,14	5,90	4,65	278,51	1	0,944	0,925	1,017	1,367	1,070
TT										
N7 con	10,15	5,90	4,66	278,80	1	0,765	0,751	0,778	1,025	0,846
TT										
E8 sin	10,25	5,94	4,66	283,70	1	0,677	0,582	0,785	0,642	0,699
TT										
E8 con	10,16	5,90	4,66	279,24	1	0,893	0,853	0,871	1,305	0,977
TT										
N11	10,01	5,82	4,68	272,45	1	0,787	1,043	0,911	1,211	1,084
con TT										
N15	10,21	5,93	4,66	282,62	1	0,791	0,858	1,000	1,013	0,963
con TT										

Anexo 2. Parámetros de celda obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld para muestras sintetizadas con etanol y con NCF 0,15% m/m con y sin tratamiento térmico, comparadas con el patrón COD-4001849.

Anexo 3. Difractograma antes y después del tratamiento térmico de LFP comercial y LFP sintetizado



Anexo 4. Ejemplo de deconvolución de la bandas D y G en espectroscopia Raman.




Anexo 5. XPS de C 1s sin calibrar a la energía de enlace de 284,5 eV.

Anexo 6. Espectros XPS de alta resolución de Li 1s de las muestras en polvo (A) y los cátodos formados con mezcla LFP o LFP/C con PVDF y carbono conductor.

