



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**DIRECCIÓN DE POSTGRADO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE**  
**MATERIALES**

**DESARROLLO DE CÁTODOS DE  $\text{LiFePO}_4$  Y C PARA BATERÍAS DE IONES**  
**DE LITIO DE ALTO RENDIMIENTO**

Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción  
para optar al grado académico de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

POR: CAROLINA LARA YÁÑEZ

Profesor guía: Dr. Claudia Andrea Carrasco Carrasco

Julio 2025

Concepción, Chile

© 2025 Carolina Andrea Lara Yáñez

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo agradecer a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) por el financiamiento otorgado mediante la beca Doctorado Nacional N°21212287, así como al Centro de Investigación en Energía Solar (SERC-Chile) por el respaldo a través del proyecto FONDAP/15110019. Extiendo también mi agradecimiento al Centro de Microscopía Avanzada (CMA), al Centro de Espectroscopía y Microscopía Electrónica (CESMI), al Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) y al Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT) de la Universidad de Concepción, por facilitar el acceso a equipamiento e infraestructura clave para el desarrollo experimental de esta tesis doctoral.

Agradezco sinceramente a la Dra. Claudia Carrasco por su guía, confianza y dedicación constante durante mi formación como ingeniera y doctora. Gracias por ser un referente, y por abrir camino e inspirar a muchas mujeres que desarrollamos nuestra carrera en un entorno desafiante.

Al grupo de investigación *Thin Films and Electrochemical Processes* (TFEP), gracias por el compañerismo y la amistad construida más allá del trabajo. Compartimos no solo jornadas de investigación, sino también desafíos, aprendizajes y momentos que recordaré con afecto.

A mi familia, mis padres, hermanas y hermano, gracias por su amor, comprensión y apoyo incondicional durante todos estos años. Su presencia ha sido un sostén fundamental a lo largo de este camino.

Finalmente, y con el corazón lleno de gratitud, quiero dedicar esta tesis a Agustina, mi mayor fuente de inspiración, quien da sentido profundo a todo lo que hago y me impulsa cada día a ser mejor madre e investigadora. A Felipe, mi compañero de vida, por estar presente en cada paso, por el apoyo constante y por creer en mí.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1. Antecedentes preliminares.....	4
1.2. Hipótesis.....	20
1.3. Objetivo general .....	20
1.4. Objetivos específicos .....	20
<b>CAPITULO 2: PRODUCCIÓN DE LFP</b> .....	22
2.1 Estado del arte .....	22
2.1 Obtención partículas LFP .....	29
2.2 Conclusiones capítulo 2.....	49
<b>CAPÍTULO 3: PRODUCCIÓN DE COMPONENTES DE CARBONO</b> .....	52
3.1 Estado del arte .....	52
3.2 Obtención de aditivos conductores.....	63
3.3 Obtención recubrimiento conductor .....	73
3.4 Conclusiones capítulo 3.....	79
<b>CAPÍTULO 4: PRODUCCIÓN DE CÁTODOS DE LFP Y CARBONO</b> .....	81
4.1 Estado del arte .....	82
4.1 Obtención de cátodos LFP/C por método convencional .....	90
4.2 Obtención de cátodos LFP/C multicapa.....	104
4.3 Conclusiones .....	107
<b>CAPÍTULO 5: DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO DE BATERÍAS LFP/C</b> .....	110
5.1 Estado del arte .....	111
5.2 Obtención de baterías.....	118
5.3 Conclusiones .....	152
<b>CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES</b> .....	155
<b>ANEXOS</b> .....	160
Bibliografía .....	174

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de capacidad específica, coeficiente de difusión y conductividad eléctrica informados para LFP en los últimos años. Las mediciones electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente (~25 °C) y a diferentes tasas de corriente (C-rate). (Capacidad teórica de LFP 170 mAh g <sup>-1</sup> ).....	16
Tabla 2. Coeficiente de difusión del litio en el LFP para diferentes tamaños, morfología y orientación cristalográfica de partículas. ....	25
Tabla 3. Cantidades de precursores utilizadas en síntesis de LFP con diferente concentración molar total.....	31
Tabla 4. Condiciones de síntesis evaluadas para mejorar morfología y orientación de partículas LFP utilizando concentración total 1 M.....	38
Tabla 5. relación de intensidades $I_{(020)}/I_{(200)}$ para las distintas muestras.....	42
Tabla 6. Conductividades eléctricas registradas en LFP recubiertos por diferentes fuentes de carbono .....	60
Tabla 7. Intensidades de banda registradas en el análisis Raman de los aditivos conductores GE y CB. ....	69
Tabla 8. Combinaciones para fabricación de películas de LFP/C y su nomenclatura .....	92
Tabla 9. Datos publicados relevantes sobre mediciones electroquímicas realizadas a baterías LFP .....	115

Tabla 10. Nomenclatura para baterías con diferentes películas LFP/C convencionales utilizadas como cátodo .....	118
Tabla 11. Valores $R_{tc}$ de EIS para baterías con LFPH. ....	130
Tabla 12. Valores calculados (adimensionales) para las pendientes de la recta de zona difusiva en diagramas de Nyquist para baterías con LFP1/180-7. ....	132
Tabla 13. Valores $R_{ct}$ de EIS para baterías con LFPC. ....	137
Tabla 14. Valores calculados (adimensionales) para las pendientes de la recta de zona difusiva en diagramas de Nyquist para baterías con LFPC. ....	139
Tabla 15. Valores de retención de capacidad máxima alcanzada a distintos C-rates (< 0.1C) por las baterías .....	147
Tabla 16. Valores utilizados para el cálculo de $D_{Li}$ y $\sigma$ de baterías. ....	148
Tabla 17. Valores de conductividad electrónica, difusividad iónica y retención de capacidad alcanzados por las baterías con electrodos convencionales y multicapa. ....	149
Tabla 18. Valores de retención de capacidad (%) reportados en la literatura. ....	152

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Funcionamiento y composición de una batería de ion litio.....	5
Figura 2. Estructura cristalina a) Red de tetraedros y octaedros formados por Li-Fe-P-O b) LFP y FP, con y sin átomos de litio intercalados, respectivamente. ....	7
Figura 3. Transporte de iones de litio a lo largo de canales [010] en la estructura LFP.....	10
Figura 4. Transporte electrónico en la estructura LFP .....	11
Figura 5. Composición de un cátodo de LFP. ....	13
Figura 6. Difractogramas de polvos obtenidos vía hidrotermal con distinta concentración total molar. ....	33
Figura 7. Imágenes SEM polvos obtenidos para muestras a) LFP1 b) LFP2 c) LFP3 .....	36
Figura 8. Análisis DRX de polvos LFP obtenidos bajo diferentes condiciones de síntesis utilizando concentración total 1M.....	40
Figura 9. Imágenes SEM muestras a) LFP1/160-5 b) LFP1/160-7 c) LFP1/160-9 .....	43
Figura 10. Imágenes SEM muestras a) LFP1/180-5 b) LFP1/180-7 c) LFP1/180-9.....	45
Figura 11. Imágenes TEM de partículas LFP1/180-7 a) faceta a-c b) faceta b c) Difracción de electrones .....	47
Figura 12. Análisis polvo LFPC mediante a) DRX b) SEM.....	48

Figura 13. Análisis precursor grafito en polvo a) Vista general (SEM) b) Detalle de morfología de partícula (SEM) c) Composición química (SEM-EDS). .....	64
Figura 14. Imágenes SEM a-c) GE d-f) CB.....	66
Figura 15. Espectros Raman de aditivos conductores considerados en el estudio; GE: grafito exfoliado, CB: carbon black comercial. ....	68
Figura 16. Difractograma GE y CB. ....	71
Figura 17. Análisis AFM depósitos de grafito realizados a distintos tiempos a) 3 segundos b) 7 segundos c) 10 segundos .....	76
Figura 18. Difractograma depósito de grafito por PVD .....	78
Figura 19. Esquema de ruta convencional utilizada en la manufactura de cátodos de LFP mediante Doctor Blade .....	81
Figura 20. Efectos del ordenamiento del electrodo LFP sobre a) la conductividad iónica y electrónica b) el espesor del electrodo. ....	89
Figura 21. Difractogramas películas LFP/C .....	94
Figura 22. Imágenes FESEM películas con LFPH secadas en diferentes condiciones a-c) bajo campo magnético a 25°C d-f) en horno convencional a 60°C.....	97
Figura 23. Mapping de películas LFP/C a) LFPH/GE/CM b) LFPH/GE c) LFPH/CB/CM d) LFPH/CB .....	99
Figura 24. Mapping de películas LFP/C a) LFPC/GE/CM b) LFPC/GE c) LFPC/CB/CM d) LFPC/CB .....	102

Figura 25. Fotografías de electrodos multicapa con diferente material activo a) LFP1/180-7 b) LFPC.....	106
Figura 26. Curvas CV en baterías con cátodos LFP/C convencionales.....	122
Figura 27. Gráficos de retención de capacidad de descarga baterías con electrodos LFP/C convencionales.....	124
Figura 28. Diagramas de Nyquist para baterías con LFPH (cátodos convencionales).....	128
Figura 29. Diagramas de Nyquist para baterías con LFPC (cátodos convencionales).....	134
Figura 30. Curvas CV baterías con electrodos LFP/C multicapas .....	141
Figura 31. Gráficos de resistencia interna de baterías LFP/C multicapa durante ciclaje.....	143
Figura 32. Gráficos de retención de capacidad de descarga baterías con electrodos LFP/C multicapas}.....	145

## ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A. Tabla de picos identificados en difractograma LFP1/160-5 .....	160
Anexo B. Tabla de picos identificados en el difractograma de LFP1/160-7....	161
Anexo C. Tabla de picos identificados en el difractograma de LFP1/160-9 ...	162
Anexo D. Tabla de picos identificados en el difractograma de LFP1/180-5 ...	163
Anexo E. Tabla de picos identificados en el difractograma de LFP1/180-7...	164
Anexo F. Tabla de picos identificados en el difractograma de LFP1/180-9 ....	165
Anexo G. Cálculos $d_{hkl}$ a partir de difracción de electrones. ....	166
Anexo H. Base de datos cristalográfica PDF #83-2092 .....	167
Anexo I. Distribución elemental (mapping) en películas LFP/C a) LFPH/GE/CM b) LFPH/GE c) LFPH/CB/CM d) LFPH/CB/CM .....	168
Anexo J. Distribución elemental (mapping) en películas LFP/C a) LFPH/GE/CM b) LFPH/GE c) LFPH/CB/CM d) LFPH/CB/CM .....	169
Anexo K. Protocolo ensamblaje de baterías tipo moneda (CR2032). ....	170
Anexo L. Listado de conferencias. ....	171
Anexo M. Listado de publicaciones.....	173

## Resumen

El  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) es un material ampliamente reconocido por su estabilidad química y seguridad en aplicaciones de baterías de iones de litio. Sin embargo, enfrenta limitaciones significativas debido a su lenta cinética tanto de iones de litio como de electrones, lo que dificulta la carga rápida, resultando en una reducción de la capacidad específica y eficiencia energética en el tiempo. Esta limitación es particularmente crítica en aplicaciones de electromovilidad, donde se requiere un rendimiento rápido y eficiente.

En respuesta a estos desafíos, esta investigación doctoral se centra en el desarrollo y análisis de diversas arquitecturas de cátodos LFP que podrían superar estas limitaciones cinéticas. A través de una exploración detallada de la fabricación del cátodo, desde la síntesis de las partículas de LFP hasta la selección de aditivos conductores y las técnicas de secado, este estudio tiene como objetivo optimizar la interconexión estructural de los componentes dentro del cátodo. Se investigó la eficacia de utilizar partículas de LFP de morfología tipo placa combinadas con grafito exfoliado laminar, y el impacto de aplicar un campo magnético durante el secado para mejorar la orientación y distribución de las estructuras de LFP. Esta configuración se comparó sistemáticamente con otras arquitecturas que combinan diversas morfologías de LFP y aditivos conductores.

Los resultados muestran que una arquitectura ordenada, compuesta por placas de LFP y láminas de grafito, presenta un desempeño y tolerancia superiores a

altas tasas de corriente, en comparación con otras configuraciones. En particular, la celda construida con el cátodo B-LFPH/GE/CM logró una retención de capacidad del 96% a 5C, junto con una conductividad electrónica de  $6.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  y un coeficiente de difusión de litio de  $1.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Estos valores reflejan una mejora significativa respecto a otras configuraciones no alineadas, confirmando que una mejor interconexión entre las estructuras internas del cátodo mejora considerablemente la cinética electroquímica a altas tasas de corriente. En consecuencia, se valida la hipótesis de que una arquitectura laminar-alineada puede aumentar la eficiencia de los cátodos LFP bajo regímenes de carga rápida, ofreciendo una solución viable para aplicaciones de electromovilidad.

## **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN**

Las baterías de iones de litio (LIBs) se han convertido en la tecnología más eficiente para el almacenamiento energético en el área de electrónica de consumo y redes de distribución [1]. Inmediatamente, las LIBs se han establecido como una tecnología prometedora para la industria de vehículos eléctricos (EV), debido a su alta densidad de energía, alta densidad de potencia, larga vida y alta capacidad de carga, frente a otras tecnologías de almacenamiento de energía [2].

El LFP es un material catódico para LIBs ampliamente conocido por su alta estabilidad estructural frente a otros materiales como  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiNiCoAlO}_2$  (NCA),  $\text{LiNiCoMnO}_2$  (NCM) y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) [3]. Adicionalmente, se caracteriza por su alta disponibilidad de materias primas, que son ambientalmente benignas y fáciles de obtener [4]. Sin embargo, una de las principales limitaciones de utilizar el LFP en LIB para automóviles eléctricos (EV) es que a altas tasas de corriente su capacidad disminuye, debido al lento transporte de iones de litio y electrones en su estructura.

En los últimos años, el LFP ha ganado un lugar destacado en el mercado comercial de baterías, especialmente para aplicaciones donde la seguridad, estabilidad térmica y ciclo de vida largo son factores determinantes. Fabricantes como Tesla, BYD y CATL han adoptado baterías basadas en LFP en diversos modelos de vehículos eléctricos, y su uso también se ha extendido al

almacenamiento estacionario de energía renovable. Aunque presenta una menor densidad de energía comparado con otros materiales catódicos como NCA o NCM, su menor costo, estabilidad estructural y mayor seguridad lo posicionan como una solución atractiva y sustentable en múltiples sectores [3].

Actualmente, el proceso de carga convencional de una batería para EV consume mucho tiempo, con un promedio 14 horas para una potencia de 50 kW [5], por lo cual, la carga rápida es considerada como un requerimiento esencial para la promoción de la electromovilidad. En los últimos años, algunos desarrollos comerciales han demostrado avances significativos en esta línea, particularmente con baterías de LFP. Por ejemplo, la batería Shenxing de CATL permite recuperar hasta 400 km de autonomía con solo 10 min de carga (~4C), mientras que vehículos como el XPeng G6 logran cargas del 10 % al 80 % en 12 min (~5C). Sin embargo, alcanzar estas velocidades de carga impone grandes exigencias al material, que enfrenta limitaciones en su conductividad electrónica y difusividad iónica, lo cual puede comprometer la estabilidad estructural y la vida útil de la batería. En este contexto, la adaptación del LFP para operar de forma eficiente bajo condiciones de carga rápida se ha convertido en un objetivo central de investigación. Para superar estos desafíos, muchos investigadores han estudiado la manera de optimizar el comportamiento electroquímico del LFP mediante el control del tamaño de partícula, recubrimientos de carbono y dopaje con diversos elementos [6]. Se ha logrado comprender el mecanismo de transporte al interior del LFP y cuáles son sus limitaciones. Sin embargo, hasta

la fecha, no se ha logrado optimizar la capacidad específica práctica del material a distintas tasas de corriente, por lo cual, el desafío asociado al LFP y la carga rápida, persiste en el tiempo.

En la última década, grupos de investigadores han mostrado interés en nuevas arquitecturas para electrodos de LFP [7-12]. Hasta el momento, dichos estudios han resaltado que la disposición y organización de los componentes del cátodo influyen en el desempeño del material, y que el diseño de arquitecturas más eficientes requiere considerar criterios más allá de la composición y el tamaño de partícula. Estos criterios incluyen, entre otros, la orientación cristalina de las partículas activas (por ejemplo, a lo largo del eje [010] para facilitar la difusión de iones litio), una morfología que permita la continuidad de la red conductora, la porosidad estructural y la densidad del electrodo, así como la distribución homogénea de los componentes activos y conductores. Todos estos factores afectan directamente el transporte electrónico e iónico dentro del cátodo, especialmente bajo condiciones de alta demanda energética como la carga rápida. En este contexto, aún existe un amplio margen para proponer enfoques integrados que aborden simultáneamente los mecanismos limitantes del transporte iónico y electrónico en el diseño funcional de los cátodos.

En esta tesis doctoral se desarrollan cátodos de LFP, combinando diversas configuraciones de sus componentes, con el objetivo de explorar diferentes arquitecturas de cátodo y evaluar su impacto a diferentes tasas de corriente. Se

lleva a cabo un estudio detallado sobre las distintas estructuras involucradas en el desarrollo del material, y a través de técnicas avanzadas de caracterización se analiza la estabilidad y el desempeño electroquímico de las baterías, identificando la configuración óptima para maximizar la eficiencia de una batería LFP para aplicaciones de EV.

### 1.1. Antecedentes preliminares

Las LIBs son dispositivos electroquímicos capaces de almacenar energía en forma química y liberarla posteriormente como energía eléctrica, utilizando iones de litio como portadores clave del proceso [13]. Estas baterías se destacan por ser livianas, compactas y poseer una energía y potencia específicas excepcionales, características que las han consolidado como la tecnología dominante en el mercado de almacenamiento energético [3].

El funcionamiento de las LIBs ocurre en su unidad básica conocida como celda, compuesta por un ánodo, un cátodo, el electrolito y un separador. Para el caso de aquellas que utilizan LFP, la celda está compuesta generalmente por un ánodo de grafito soportado sobre un colector de corriente de cobre, un cátodo de LFP depositado sobre un colector de aluminio, un separador polimérico y un electrolito formado por sales de litio disueltas en solventes orgánicos [14, 15]. Durante el proceso de carga, los iones de litio se mueven desde el cátodo de LFP, pasando a través del separador, hacia el ánodo de grafito a través del electrolito, y los electrones viajan en el mismo sentido a través de un circuito externo [13, 16].

Para el proceso de descarga, los iones de litio y los electrones se mueven en dirección opuesta. De esta forma se almacena o extrae energía, tal como se muestra en la Figura 1.

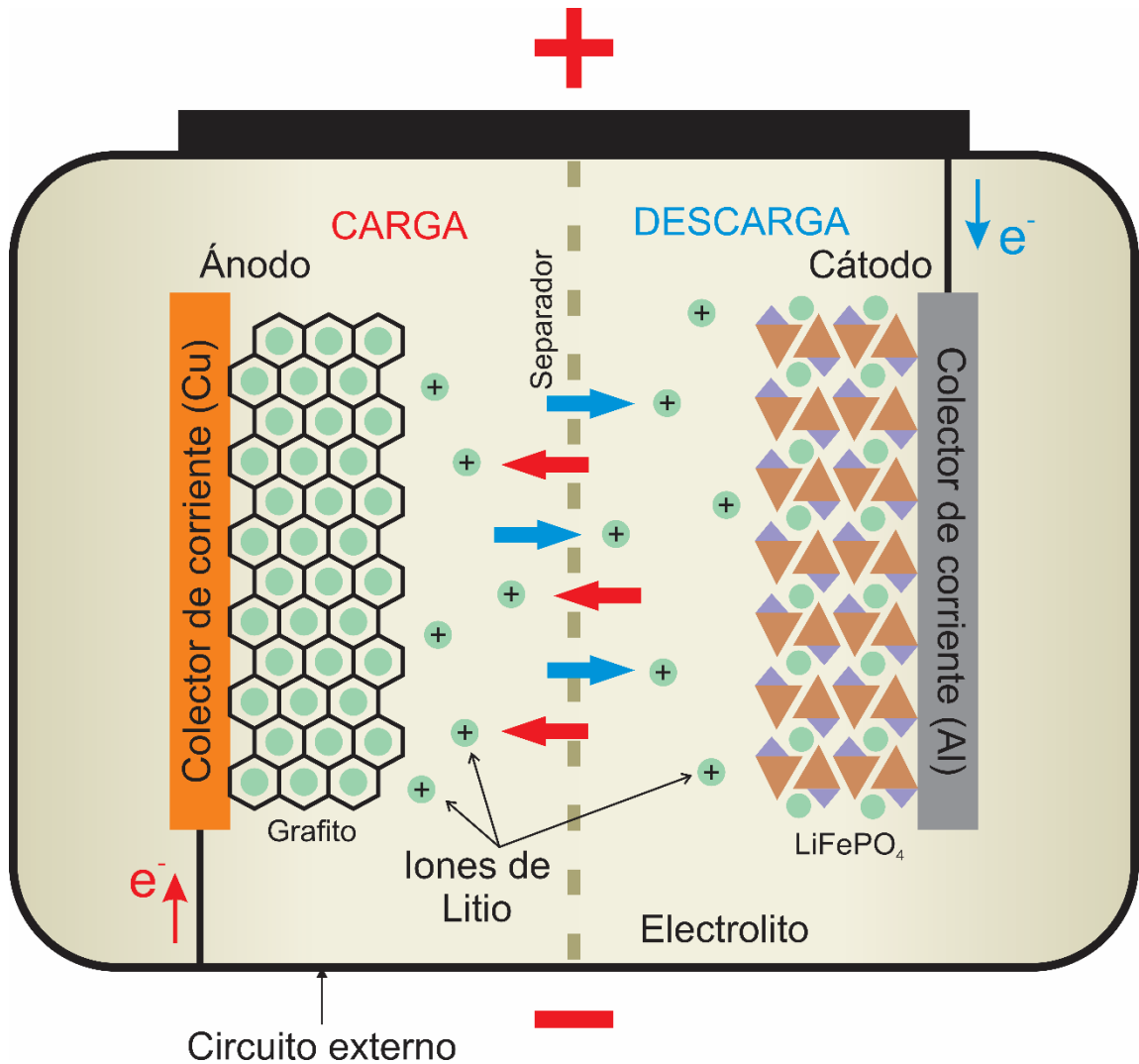
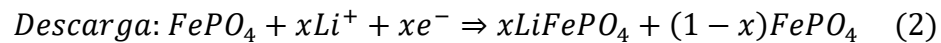
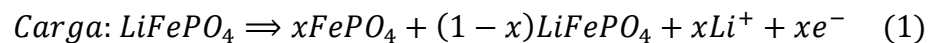
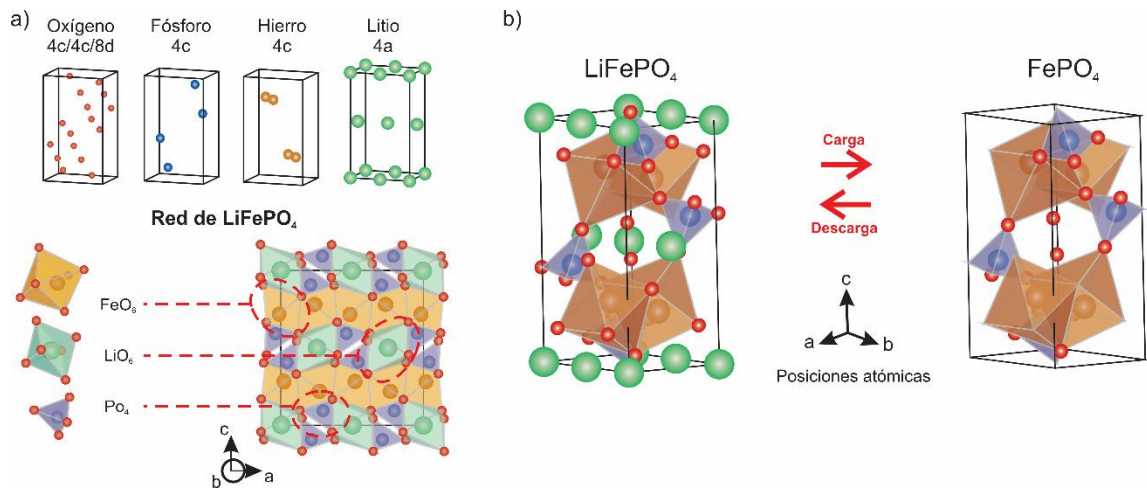


Figura 1. Funcionamiento y composición de una batería de ion litio.

La estructura del LFP, naturalmente llamada trífilita, fue reportada como material catódico para LIBs en 1997 [17]. El LFP cristaliza en el sistema ortorrómbico, adoptando una estructura de tipo olivino con grupo espacial  $Pnma$ , cuyas

constantes cristalográficas son 10.33, 6.01 y 4.69 Å para las dimensiones a, b y c, respectivamente [18]. En la Figura 2a se muestra que la estructura del LFP está formada por átomos de oxígeno en disposición hexagonal compacta, hierro en sitios octaédricos y litio situado en sitios octaédricos intersticiales. De este modo, se forma un marco 3D de borde compartido por octaedros de FeO<sub>6</sub> y LiO<sub>6</sub>, que a la vez están unidos por tetraedros de PO<sub>4</sub>. La estructura formada se denomina α-LFP [19]. Durante los procesos de carga ocurre de delitaci3n y se forma la fase FePO<sub>4</sub> (FP). El FP tiene esencialmente la misma estructura cristalina que el LFP, pero el ion litio es transferido desde el cátodo al ánodo (Figura 2b), produciendo un cambio en el estado de oxidaci3n del Fe, desde Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. Para el proceso de descarga, ocurre la transformaci3n reversible desde FP a LFP [20]. Las reacciones químicas que ocurren en el cátodo durante los procesos de carga y descarga son descritas por las ecuaciones (1) y (2), respectivamente.





*Figura 2. Estructura cristalina a) Red de tetraedros y octaedros formados por Li-Fe-P-O b) LFP y FP, con y sin átomos de litio intercalados, respectivamente.*

Una de las propiedades más importantes del LFP es su gran estabilidad estructural y térmica durante la extracción/inserción de iones de litio a altas temperaturas [21]. Los estudios de descomposición térmica reportados por Arnold et al. evidencian que el material es estable incluso hasta 400°C [18]. Esta estabilidad se debe al fuerte enlace covalente P-O y al limitado cambio de volumen durante el ciclado (solo 6.81%), lo que confiere a las baterías de LFP una buena ciclabilidad y seguridad [22]. Sin embargo, el reporte de Hamelet et al. [23] demuestra que en atmósfera oxidante la estructura pierde estabilidad a partir de los 150°C, sufriendo la migración de átomos de hierro para reaccionar con O<sub>2</sub> y formar óxidos de hierro. Esto se debe a que el fuerte enlace dentro del polianión PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> puede hacer que los enlaces Fe-O sean relativamente más débiles en presencia de oxígeno a temperaturas elevadas, facilitando su ruptura y la consecuente oxidación del Fe. En consecuencia, bajo el estímulo de una

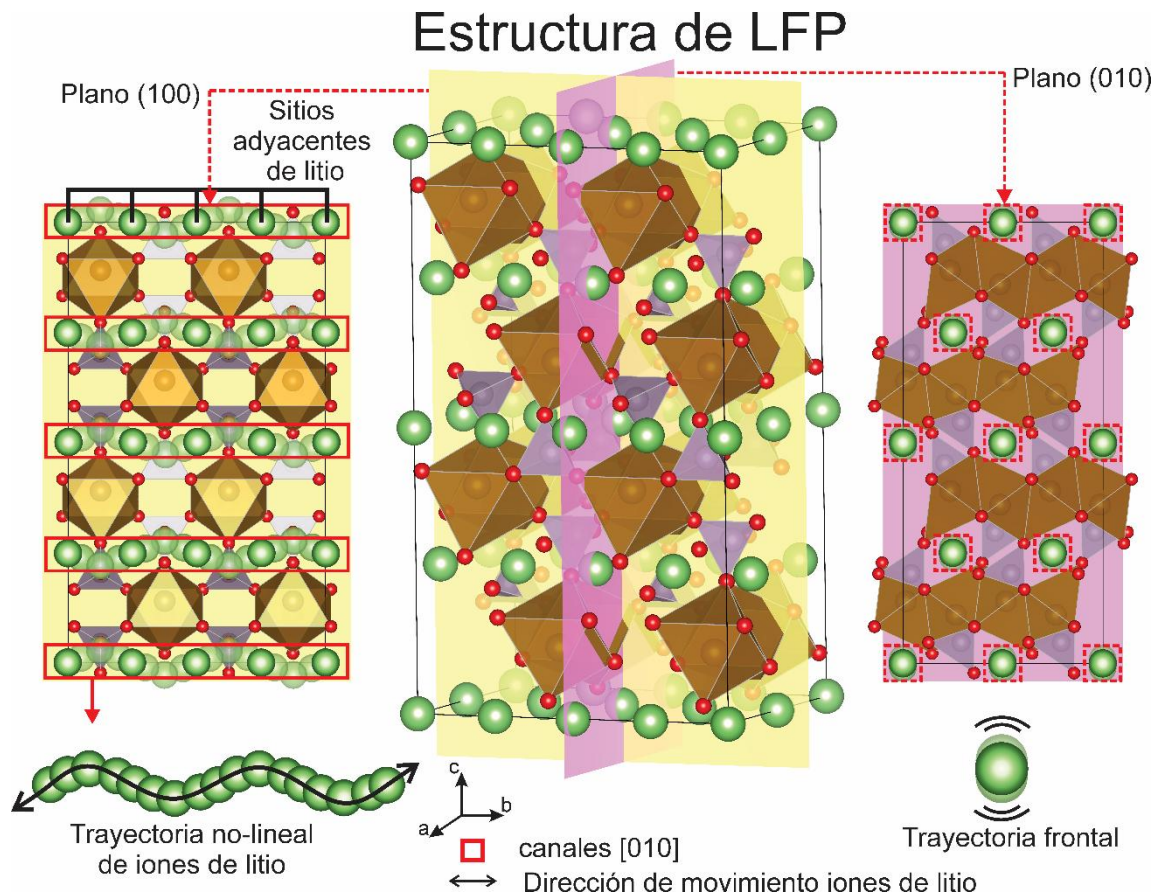
atmósfera oxidante y altas temperaturas se produce pérdida de material activo, no obstante, basado en los requerimientos de los otros componentes de las baterías [24], las celdas que contienen LFP son selladas bajo atmósfera reductora, por lo cual la estabilidad de la estructura no es un problema durante el funcionamiento, sumado al hecho de que el rango de temperatura de operación recomendado para una LIB está entre los 15°C y 35°C [25, 26].

El potencial de una batería se define como la diferencia de voltaje entre el ánodo y el cátodo, y determina la cantidad de energía que puede almacenar por unidad de carga eléctrica. En las LIBs, este potencial varía entre 3.4 y 4.0 V [27], sin embargo, cuando este potencial supera los 4.0 V, la estabilidad térmica tiende a disminuir debido a la descomposición del electrolito, lo que puede provocar sobrecalentamiento y la generación de gases inflamables [28]. Entre las distintas tecnologías de LIB (LCO, NCA, NCM, LMO y LFP), aquellas basadas en LMO destacan por su alto potencial operativo, alcanzando valores de hasta 4 V (frente a Li/Li<sup>+</sup>). En contraste, las baterías con cátodos de LFP presentan un potencial más bajo, de aproximadamente 3.4 V (frente a Li/Li<sup>+</sup>) [27]. Aunque esta diferencia de voltaje limita parcialmente su densidad de energía, permite la extracción de cerca de 0.6 átomos de litio por unidad de fórmula de LFP mediante un mecanismo altamente seguro en comparación con otras tecnologías.

El LFP ofrece una capacidad específica teórica de 170 mAh g<sup>-1</sup>, inferior a la de materiales como LCO (274 mAh g<sup>-1</sup>), NMC (275 mAh g<sup>-1</sup>), o NCA (279 mAh g<sup>-1</sup>),

pero superior a la de LMO ( $148 \text{ mAh g}^{-1}$ ). No obstante, más allá de su capacidad, el LFP se destaca como una opción confiable para aplicaciones donde la seguridad operativa es crítica, debido a su elevada estabilidad estructural. Esto lo convierte en un candidato ideal para aplicaciones exigentes como vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento energético [21, 29, 30].

En cuanto al mecanismo de intercalación y desintercalación de iones de litio en el LFP, estudios informan que las energías de migración del  $\text{Li}^+$  en diferentes direcciones de la estructura son de 2.89 eV en el eje a, 0.55 eV en el eje b, y 3.36 eV en el eje c [31]. En la práctica, los iones de litio se moverán a lo largo del camino que requiere la energía mínima, lo que confirma una preferencia por el transporte de iones de litio a lo largo del eje b, con una trayectoria no lineal entre los sitios de Li adyacentes, como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.

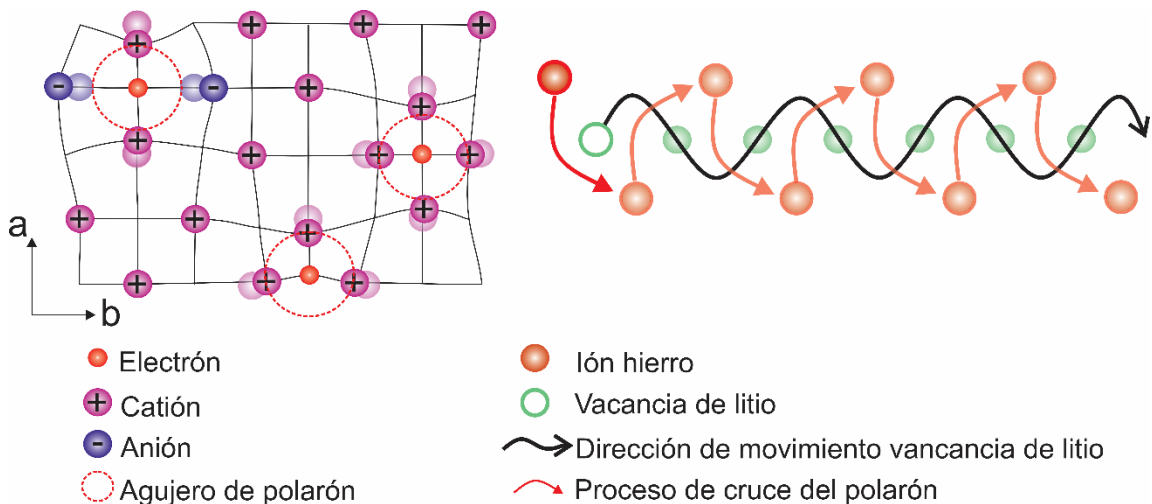


*Figura 3. Transporte de iones de litio a lo largo de canales en dirección [010] en la estructura LFP.*

Inicialmente, Prosini et al. [32] informaron que los coeficientes de difusión del  $\text{Li}^+$  en LFP y FP son del orden de  $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Un año después, Morgan et al. [33] realizaron un estudio en el cual concluyeron que, sin las limitaciones de la conductividad eléctrica, la difusividad intrínseca del  $\text{Li}^+$  es considerablemente más alta, del orden de  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

El transporte electrónico en LFP está dominado principalmente por el salto de polarón entre  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , y de acuerdo con el reporte de Xu et al. [34], la

conductividad electrónica en la estructura de olivino a temperatura ambiente es del orden de  $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ . El mecanismo de salto de polarones sigue una trayectoria en zigzag, correspondiente al movimiento de las vacantes de litio. Este proceso, esquematizado en la Figura 4, implica una distorsión reticular local autoinducida, denominada agujero del polarón, que surge de la interacción entre iones y electrones a través de atracción o repulsión. Tales interacciones pueden conducir al autoatrapamiento, donde la distorsión reticular crea un pozo de potencial que atrapa al portador de carga en una región localizada. Este confinamiento limita la movilidad del portador de carga, requiriendo energía adicional para superar la barrera de potencial y continuar su movimiento a través de la red [35-38].

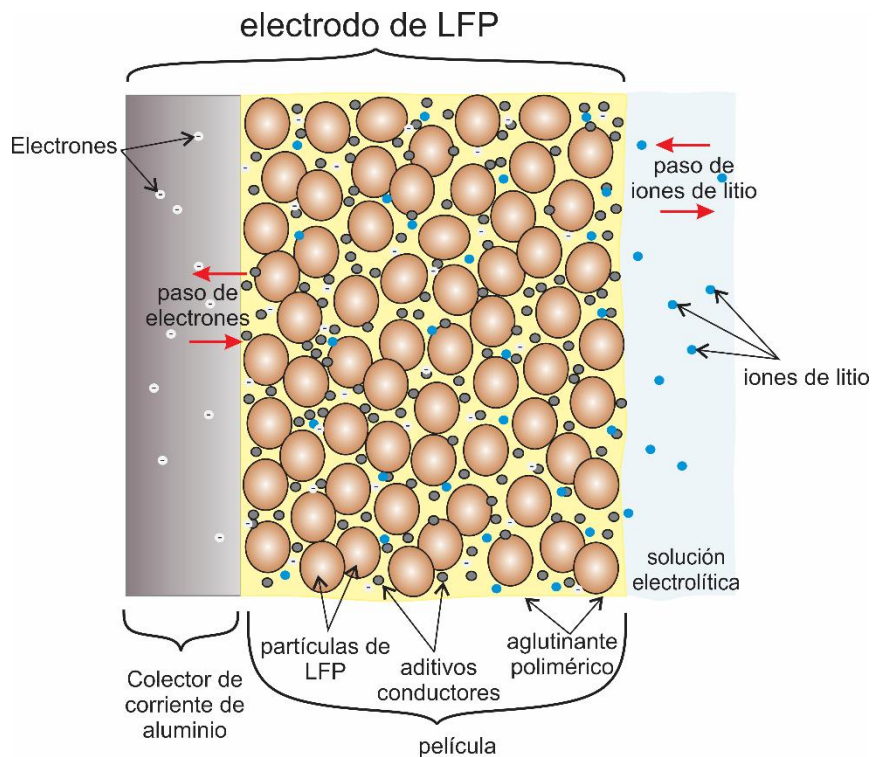


*Figura 4. Transporte electrónico en la estructura LFP*

Los valores limitados de conductividad iónica y electrónica en el LFP tienen un impacto directo en su desempeño, particularmente en aplicaciones de alta

potencia o alta tasa de carga/descarga. La baja conductividad iónica restringe la capacidad del material para permitir un rápido transporte de iones de litio, mientras que la baja conductividad electrónica dificulta el flujo eficiente de electrones en el material catódico. Estas limitaciones generan una mayor resistencia interna en la celda, lo que afecta negativamente tanto la velocidad de carga/descarga como la utilización efectiva de la capacidad teórica del LFP. Como resultado, a altas tasas de corriente, el rendimiento electroquímico del LFP disminuye considerablemente, limitando su competitividad frente a otras tecnologías de litio.

Para evaluar el rendimiento electroquímico del LFP, los cátodos se elaboran siguiendo un procedimiento habitual en la industria y la investigación, aunque no existen normativas específicas que regulen estos procesos de fabricación. La técnica comúnmente utilizada consiste en mezclar partículas de LFP con aditivos conductores y un aglutinante en un solvente orgánico para formar una suspensión homogénea [39]. La mezcla se deposita posteriormente sobre un colector de corriente de aluminio, obteniéndose un cátodo, tal como el que se ilustra en el esquema de la Figura 5. Los electrodos fabricados de esta manera son comúnmente ensamblados en celdas electroquímicas, utilizando un ánodo de litio metálico como contraelectrodo y referencia. Esta configuración estándar permite analizar en detalle las propiedades electroquímicas del LFP, tales como su capacidad específica y desempeño a diferentes tasas de corriente.



*Figura 5. Composición de un cátodo de LFP.*

La capacidad específica teórica a menudo es comparada con la capacidad específica determinada experimentalmente. La capacidad específica teórica es calculada considerando un mol de iones y electrones involucrados en la reacción, equivalente a 2674.4 mAh. Este valor es dividido por el peso molecular del LFP ( $157.76 \text{ g mol}^{-1}$ ), resultando en  $170 \text{ mAh g}^{-1}$ . La capacidad práctica se determina multiplicando la corriente por el tiempo necesario para alcanzar un voltaje específico, conocido como voltaje de corte. El voltaje de corte depende de la cantidad de celdas de la batería y de su tipo de conexión (serie o paralelo). Para una celda LFP comercial típica, es de 3.2 V (LFP vs grafito) [40]. El valor resultante se divide luego por la masa del material LFP activo. En la práctica, la

capacidad suele ser inferior a la capacidad teórica debido a la presencia de defectos puntuales y a la migración restringida de iones de litio a través de canales unidimensionales, lo que puede provocar obstrucciones y, en algunos casos, la pérdida de material activo [41-44].

Para comparar la capacidad práctica a diferentes tasas de corriente, se utiliza la tasa C (*C-rate*), que indica la corriente de carga o descarga relativa a la capacidad nominal de la batería [45-47]. Por ejemplo, una batería que se carga/descarga a su capacidad total (Ah) en 1 hora, se dice que opera a una tasa C de 1 C, mientras que si el proceso se realiza en 2 horas, la tasa será de 0.5 C. En la Tabla 1 se presentan valores comparativos del coeficiente de difusión ( $D_{Li}$ ), conductividad electrónica ( $\sigma$ ) y capacidad específica alcanzada bajo distintos *C-rate* para el LFP, lo que permite establecer relaciones claras entre las propiedades de transporte y el rendimiento electroquímico del material. Los datos evidencian que, si los esfuerzos no se centran en mejorar la difusividad iónica y la conductividad electrónica del LFP a la vez, se desencadenan valores bajos de capacidad específica, particularmente a altas *C-rate*, donde las limitaciones cinéticas se vuelven más pronunciadas. Como era de esperarse, el análisis muestra que la capacidad específica de la LFP está influida tanto por  $D_{Li}$  como por  $\sigma$ , y que sus efectos varían en función de la tasa de corriente aplicada. A bajas tasas de corriente (0.1C), los materiales en los que tanto  $D_{Li}$  como  $\sigma$  son altos ( $D_{Li} > 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\sigma > 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ) tienden a alcanzar capacidades superiores al 80% del valor teórico. Sin embargo, a velocidades de carga más elevadas (10C), la

retención de capacidad específica apenas alcanza el 80% de la capacidad teórica [48], y en algunos casos, no logran alcanzar dicho valor [43, 49]. Esto sugiere que limitaciones adicionales, como la resistencia de contacto o los efectos de la polarización, también limitan significativamente el desempeño a altas velocidades de operación.

Cuando  $D_{Li}$  es alto ( $D_{Li} > 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) pero  $\sigma$  es bajo ( $\sigma < 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ), el material presenta una alta capacidad a velocidades bajas, pero a velocidades elevadas, las limitaciones en la transferencia de carga se hacen evidentes, dando lugar a una notable caída de la capacidad [50, 51]. Por el contrario, cuando la conductividad electrónica es alta ( $\sigma > 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ) pero el coeficiente de difusión del litio es bajo ( $D_{Li} < 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [278], la capacidad se mantiene relativamente alta a menores tasas, pero disminuye significativamente a altas C [52-55]. Esto sugiere que, aunque uno de los factores ( $D_{Li}$  o  $\sigma$ ) sea alto y pueda compensar parcialmente las limitaciones del otro, no es suficiente para evitar la degradación del rendimiento en condiciones de carga-descarga rápida. En otros casos, las restricciones de la movilidad del litio a altas tasas de carga limitan aún más la retención del rendimiento.

Estos resultados confirman que ni una  $D_{Li}$  ni una  $\sigma$  elevadas son suficientes por sí solas para garantizar un rendimiento electroquímico estable a todas las tasas de corriente. En su lugar, un equilibrio entre la difusión iónica y la conductividad electrónica es crucial para minimizar los efectos limitantes y maximizar la

eficiencia electroquímica. Además, las variaciones observadas sugieren que algunos factores no incluidos en el conjunto de datos, como la microestructura del material, la arquitectura del electrodo o la resistencia interfacial, podrían estar influyendo en el rendimiento, especialmente a altas tasas de C.

*Tabla 1. Valores de capacidad específica, coeficiente de difusión y conductividad eléctrica informados para LFP en los últimos años. Las mediciones electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente (~25 °C) y a diferentes tasas de corriente (C-rate). (Capacidad teórica de LFP 170 mAh g<sup>-1</sup>).*

Ref.	Año	C-Rate	Capacidad específica (mAh g <sup>-1</sup> )	D <sub>Li</sub> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	σ (S cm <sup>-1</sup> )
[56]	2024	0.2C	168.5	1.45×10 <sup>-13</sup>	9.24×10 <sup>-6</sup>
		10C	114.5		
[52]	2024	0.2C	161.1	5.28×10 <sup>-13</sup>	5.4×10 <sup>-2</sup>
		5C	141.7		
[57]	2023	0.1C	142	2.68×10 <sup>-12</sup>	2.01×10 <sup>-4</sup>
		2C	120		
[58]	2023	0.1C	163.6	1.06×10 <sup>-14</sup>	2.95×10 <sup>-4</sup>
		10C	131.1		
[55]	2022	0.1C	162	6.63×10 <sup>-13</sup>	4.13×10 <sup>-3</sup>
		10C	98		
[53]	2022	0.2C	160.3	1.32×10 <sup>-14</sup>	1.99
		5C	91.9		

[51]	2021	0.2C	~160	$3.04 \times 10^{-11}$	$1.75 \times 10^{-5}$
		10C	~135		
[43]	2021	0.2C	165.3	$2.12 \times 10^{-11}$	$2.41 \times 10^{-3}$
		10C	~110		
[50]	2020	0.2C	165.4	$4.01 \times 10^{-15}$	$2.46 \times 10^{-3}$
		5C	122.1		
[54]	2020	0.1C	126	$2.26 \times 10^{-14}$	$1.54 \times 10^{-3}$
		10C	65		
[48]	2019	0.2C	161.5	$3.74 \times 10^{-10}$	1.33
		10C	~133		
[49]	2019	0.2C	162.2	$4.46 \times 10^{-11}$	$3.79 \times 10^{-2}$
		10C	~129		

En los últimos años se han desarrollado diversas estrategias innovadoras para optimizar el transporte iónico y electrónico en el LFP, lo que ha permitido un mayor entendimiento sobre cómo abordar estos factores cinéticos. Por un lado, se ha demostrado que las partículas de LFP con morfología de placa y espesor nanométrico en la dirección *b* facilitan la difusividad del litio a través de su estructura, al ofrecer caminos de difusión más cortos [59-66]. De igual manera, el tamaño de la faceta *ac* desempeña un papel crucial, ya que representa la superficie principal de intercambio iónico. Una mayor exposición de esta faceta contribuye significativamente a maximizar la difusividad. Además, un alto grado

de contacto partícula-partícula es esencial para mejorar aún más el transporte iónico [67-75].

Por otro lado, los esfuerzos por mejorar la conductividad electrónica han identificado como estrategias más prometedoras el recubrimiento de las partículas de LFP con carbono conductor y el uso de aditivos conductores. En la actualidad, ambos métodos suelen combinarse para optimizar la conductividad, con resultados generalmente positivos. Sin embargo, esta combinación presenta un inconveniente práctico, ya que reduce la densidad energética del material. Por esta razón, se hace necesario seleccionar y optimizar una de estas estrategias de forma independiente.

En cuanto al uso de recubrimientos conductores, los estudios indican que estos deben tener un alto grado de grafitización para garantizar una buena conductividad electrónica, evitando al mismo tiempo obstruir el paso de los iones de litio hacia las partículas. Estos recubrimientos deben ser homogéneos y tener un espesor inferior a 3 nm [76]. No obstante, hasta la fecha no se ha desarrollado un proceso para obtener recubrimientos de carbono con estas características que sea de bajo costo, escalable y respetuoso con el ambiente.

Por su parte, en la estrategia de aditivos conductores, se sabe que aquellos con estructura gráfica presentan una conductividad superior en comparación con los amorfos. A pesar de ello, el *carbon black* sigue siendo el aditivo más utilizado debido a su bajo costo y facilidad de dispersión, a pesar de su menor grado de

grafitización en comparación con alternativas como fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafito o grafeno reducido [77-80].

Muchos reportes indican que alcanzar la capacidad teórica de LFP tanto a velocidades de corriente bajas ( $<1C$ ) como altas ( $\geq 1C$ ) sigue siendo un reto debido a la dificultad de optimizar simultáneamente el coeficiente de difusión y la conductividad electrónica [43, 48-58]. Más allá de igualar la capacidad práctica al valor teórico, un reto mayor consiste en mantener esta capacidad durante tantos ciclos como sea posible. Con el tiempo, la capacidad empieza a disminuir permanentemente debido al deterioro de los componentes de la batería. Específicamente, para el caso del LFP, esto se debe a las limitaciones cinéticas durante los procesos de carga/descarga, un fenómeno que se agrava a velocidades de corriente más elevadas. A pesar de los importantes esfuerzos y modificaciones realizados hasta la fecha, la cinética de las baterías de LFP sigue siendo demasiado lenta para las aplicaciones que requieren capacidades de carga/descarga rápidas.

Para superar las limitaciones cinéticas del LFP, en esta investigación se estudiaron distintas arquitecturas de electrodo diseñadas para optimizar tanto el coeficiente de difusión de los iones de litio como la conductividad electrónica. A partir de enfoques reportados en la literatura, tal como, alineación preferencial de partículas de LFP para facilitar la difusión iónica [81, 82], y creación de redes conductoras en el electrodo para mejorar la conductividad electrónica [83-87], se

evaluaron configuraciones tridimensionales que combinan estos principios. A continuación se presentan los diferentes esquemas arquitectónicos que fueron analizados experimentalmente para determinar su efecto en la conductividad y la eficiencia electroquímica del electrodo a diversas tasas de corriente.

## 1.2. Hipótesis

El control de la morfología, el tamaño de partícula y la textura del LFP, junto a la incorporación de aditivos conductores adecuados, permitirá mejorar significativamente el desempeño electroquímico del cátodo a altas tasas de carga/descarga sin comprometer su capacidad específica ni su estabilidad después de un largo tiempo de ciclado.

## 1.3. Objetivo general

Desarrollar un cátodo de LFP optimizado para trabajar eficientemente a altas tasas de carga/descarga en LIBs, mediante el control de características morfológicas y estructurales del LFP, junto con la integración de aditivos conductores adecuados.

## 1.4. Objetivos específicos

1. Diseñar un procedimiento de síntesis escalable para la obtención de partículas de LFP con morfología y textura optimizadas, orientadas a maximizar la difusión de iones de litio.

2. Seleccionar e integrar aditivos conductores que, en combinación con partículas de LFP, maximicen la conductividad electrónica del cátodo.
3. Desarrollar rutas de síntesis escalables para cátodos de LFP que optimicen tanto la difusión de iones de litio como la conductividad eléctrica.
4. Optimizar la arquitectura y los componentes de los cátodos de LFP para permitir la carga/descarga rápida sin comprometer la capacidad específica ni la estabilidad de los materiales.

## **CAPITULO 2: PRODUCCIÓN DE LFP**

### 2.1 Estado del arte

En la fabricación de LFP destinado a aplicaciones que requieren rápidas tasas de carga y descarga, el principal objetivo es optimizar el  $D_{Li}$ . Este coeficiente es fundamental, pues determina la velocidad a la que los iones de litio pueden moverse a través del material del electrodo, impactando directamente en la capacidad de respuesta y eficiencia bajo condiciones operacionales exigentes.

Inicialmente, se creía que la cinética de carga/descarga del LFP podía mejorarse únicamente mediante la reducción del tamaño de partícula, ya que esto acortaría las trayectorias de difusión y eliminaría defectos cristalinos que podrían comprometer la difusividad iónica [42, 88-98]. Sin embargo, una comparación realizada por Zhang [99] sobre el rendimiento electroquímico de partículas de distintos tamaños no reveló una clara dependencia entre el tamaño de las partículas y la capacidad específica de las LFP. En algunos casos, las partículas de LFP de mayor tamaño muestran un comportamiento electroquímico similar o incluso superior al de las partículas más pequeñas testeadas a distintas intensidades de corriente [66, 75, 100-105]. La principal explicación de estas discrepancias es que la cinética de los iones de litio al interior del LFP no sólo depende del tamaño de partícula, sino también de su morfología y ordenamiento estructural.

Debido a que la difusión de iones de litio ocurre principalmente de forma unidimensional a lo largo del eje b, numerosos investigadores han dirigido sus esfuerzos a sintetizar partículas de LFP con un crecimiento controlado en la dirección [010]. Estudios recientes han mostrado que la miniaturización a escala nanométrica del eje b puede aumentar significativamente la cinética de difusión de los iones de litio y de los electrones a altas tasas de corriente [59, 64, 65, 106-108]. Específicamente, en el estudio de Guo et. al [59], para partículas de LFP con 30 nm en el eje b, lograron aumentar significativamente el coeficiente de difusión hasta valores del orden de  $10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Sin embargo, en [104], partículas de 15 nm en el eje b mostraron un  $D_{Li}$  mucho menor ( $2.3 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), demostrando que además del tamaño, hay otras variables esenciales para optimizar el intercambio iónico. Estudios comparativos basados en difracción de rayos X y observaciones microscópicas han sugerido que una mayor cristalinidad y homogeneidad en la morfología, junto con una reducción en el tamaño de partícula en el eje b, se correlacionan con una difusión más eficiente [109]. Estos hallazgos destacan la importancia de un control microestructural preciso, el cual depende de la ruta de síntesis.

Las partículas con forma de placas, barras y tubos se han investigado ampliamente en LFP porque aumentan el área superficial visible. En particular, estas estructuras tienden a exponer el plano (010), lo que favorece la difusión unidimensional de litio a lo largo del eje b [53, 56, 81, 110-115]. La comparación de partículas de LFP con morfologías similares, pero con dimensiones que varían

desde la escala micrométrica hasta la nanométrica, ha demostrado que, aunque estas partículas pueden tener tamaños en el rango micrométrico, aquellas que mantienen tamaños nanométricos en la dirección [010] tienen un mejor desempeño electroquímico [59, 61].

Las placas de LFP con pequeño espesor en la dirección [010] destacan por ofrecer una mayor superficie de interacción con el electrolito y entre partículas, favoreciendo la transferencia iónica y optimizando la cinética durante ciclos de carga y descarga rápida [59-61, 63-65]. La Tabla 2 recopila información relevante de la investigación realizada en LFP en los últimos, mostrando tendencias en el aumento del coeficiente de difusión relacionadas con la morfología y la orientación cristalográfica. Los reportes muestran que las partículas con morfología de placa, orientadas en la dirección  $b$  y mayores dimensiones laterales son las estructuras más prometedoras cuando se trata de optimizar el coeficiente de difusión, lo que se debe a la gran relación longitud/espesor, que puede proporcionar un mayor número de sitios activos para la transferencia iónica. Adicionalmente, se observa que las técnicas de síntesis hidrotérmal y solvotérmal son las más utilizadas cuando se requiere un estricto control en la morfología y tamaño de partícula.

*Tabla 2. Coeficiente de difusión del litio en el LFP para diferentes tamaños, morfología y orientación cristalográfica de partículas.*

Ref.	Morfología de partícula	Dimensiones de partícula	Técnica de síntesis de LFP	$D_{Li}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
[59]	Nanoplaca	Longitud: ~170 nm Ancho: ~130 nm Espesor (eje-b): ~30 nm	Solvotermal	$15.7 \times 10^{-7}$
[61]	Placas	Longitud: ~1.2 $\mu$ m Ancho: ~700 nm Espesor (eje-b): ~120 nm	Hidrotermal	$2.0 \times 10^{-9}$
[60]	Nanoplaca	Longitud: 800 nm Ancho: ~300 nm Espesor (eje-b): 100 nm	Solvotermal	$4.2 \times 10^{-9}$
[63]	Placas	Longitud: 180 nm Ancho: ~20 nm Espesor (eje-b): 180 nm	Solvotermal	$8.1 \times 10^{-11}$
[104]	Nanolámina	Longitud: - Ancho: - Espesor (eje-b): 15 nm	Solvotermal	$2.3 \times 10^{-11}$
[116]	Nanobarra	Longitud: 90-150 nm Espesor (eje-b): 70 nm	Solvotermal	$2.1 \times 10^{-11}$
[117]	Nanobarra	Longitud: 400-500 nm Espesor (eje-b): 150 nm	Solvotermal	$6.6 \times 10^{-12}$

[118]	Esferoidal	Espesor (eje-b): 150-300 nm	Solvotermal	$5.4 \times 10^{-12}$
[65]	Placas	Longitud: $\sim 1.2 \mu\text{m}$ Ancho: $3 \mu\text{m}$ Espesor (eje-b): $\sim 150 \text{ nm}$	Hidrotermal	$2.6 \times 10^{-12}$
[108]	Nanohoja	20-30 nm	Solvotermal	$2.2 \times 10^{-12}$
[66]	Nanoplaca	Longitud: - Ancho: - Espesor (eje-b): 100 nm	Solvotermal	$1.3 \times 10^{-12}$
[119]	Irregular	Espesor (eje-b): $\sim 220 \text{ nm}$	Hidrotermal	$1.4 \times 10^{-13}$
[120]	Nanotubos	Longitud: $5-10 \mu\text{m}$ Diámetro: 250 nm Espesor (eje-b): -	Sol-gel	$5 \times 10^{-14}$
[121]	Esferoidal	400 nm	Hidrotermal	$2.4 \times 10^{-14}$
[122]	Nanobarra	Longitud: $\sim 80 \text{ nm}$ Espesor (eje-b): $\sim 40 \text{ nm}$	Hidrotermal	$1.40 \times 10^{-14}$
[123]	Nanotubos	Longitud: $5-10 \mu\text{m}$ Diámetro: 300-350 nm Espesor (eje-b): 50-100 nm	Sol-gel	$1.3 \times 10^{-14}$
[115]	Nanobarra	Longitud: $\sim 300 \text{ nm}$ Espesor (eje-b): $\sim 50 \text{ nm}$	Solvotermal	$3.10 \times 10^{-15}$

Se ha reportado que el LFP exhibe un comportamiento paramagnético, siendo su eje b el que tiene mayor susceptibilidad magnética debido a la posición y

estructura electrónica del hierro [81]. Estas propiedades magnéticas, en combinación con una morfología de placa, ofrecen oportunidades interesantes para mejorar el transporte iónico en el electrodo, ya que es posible alinear las partículas bajo la aplicación de un campo magnético, optimizando así la orientación del material en el electrodo. Como resultado, se minimizan las resistencias internas y se mejora el rendimiento electroquímico del LFP.

De acuerdo con los datos mostrados en la Tabla 2, la síntesis hidrotérmal y solvotérmal se han consolidado como dos de las técnicas más utilizadas para la producción de LFP con morfología de placa, debido a su capacidad para controlar de manera precisa el tamaño y la forma de las partículas [113]. Ambos métodos permiten la cristalización del material bajo condiciones de baja temperatura y alta presión, favoreciendo el crecimiento dirigido de las partículas y optimizando sus propiedades estructurales y electroquímicas. La principal diferencia entre estas técnicas radica en el medio de reacción: mientras que la síntesis hidrotérmal se lleva a cabo en un medio acuoso, la solvotérmal emplea disolventes orgánicos o una mezcla ambos. Esta variación en los solventes no solo influye en la solubilidad de los precursores y la velocidad de nucleación y crecimiento de los cristales, sino que también resulta en distintas presiones internas dentro del reactor. Estas diferencias de presión afectan las temperaturas requeridas para la cristalización del material con presiones más altas permitiendo a menudo la cristalización a temperaturas más bajas, lo que puede tener un impacto

significativo en las características morfológicas y estructurales de los cristales formados [124, 125].

La síntesis hidrotermal/solvotermal de LFP requiere un control estricto de múltiples variables para garantizar la obtención y reproducción de partículas con la morfología y propiedades deseadas. Entre estas variables, el pH desempeña un papel crucial, ya que influye en la solubilidad y precipitación de los precursores. Su regulación se logra mediante la selección y ajuste de las cantidades estequiométricas de los reactivos. La literatura indica que para la formación de LFP se requieren valores de pH neutro a ligeramente básicos [65]. Además, diversos estudios han demostrado que la proporción molar de  $\text{Li}^+:\text{Fe}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$  debe ser de 3:1:1 para la obtención de placas con facetas (010) y de 2:1:1 para aquellas con facetas (001) [60, 61, 65].

Por otro lado, la concentración de los reactivos influye directamente en la velocidad de nucleación y en el crecimiento de los cristales, afectando la distribución de tamaños de partícula. Yang et al. [113] reportaron que una alta concentración molar total favorece la formación de partículas con menor espesor en la dirección b, mientras que Song et al. [126] señalaron que concentraciones excesivas pueden promover la formación de aglomerados. Asimismo, el tiempo y la temperatura de síntesis son factores críticos que impactan la cristalización del material. Se ha informado que, para la obtención de partículas con morfología de placa, las temperaturas pueden situarse entre 140°C y 200°C, con tiempos de

reacción entre 3.5 y 24 horas. No obstante, en la síntesis solvotermal se recomienda no emplear temperaturas inferiores a 180°C ni tiempos menores a 4 horas, ya que esto favorece la formación de compuestos intermedios como el  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , conocido por ser una fase inactiva electroquímicamente [127]. Por el contrario, la síntesis hidrotérmal puede conseguir LFP de alta pureza a temperaturas más bajas que 180°C, debido a la ausencia de compuestos orgánicos que puedan interferir en el proceso. Este método ofrece además beneficios significativos en términos de costos, al reducir la necesidad de solventes orgánicos costosos y disminuir los requerimientos energéticos para el calentamiento, lo que lo convierte en una opción más económica y eficiente para la producción a gran escala.

Ante la necesidad de obtener partículas de LFP con morfología de placa, un espesor reducido en la dirección [010] y alta cristalinidad, características esenciales para favorecer la difusividad de los iones de litio, a continuación, se presentan los detalles experimentales utilizados para su obtención. Esta metodología está diseñada para garantizar la consistencia de las propiedades deseadas, permitiendo el uso eficiente de los polvos de LFP en baterías que operan bajo condiciones de carga y descarga rápida.

## 2.1 Obtención partículas LFP

El método de obtención seleccionado para la síntesis de LFP fue el método hidrotérmal, que destaca por su alta capacidad de controlar el tamaño y

morfología de partículas, además de las bajas temperaturas necesarias para la cristalización de LFP. Para optimizar la cristalinidad y favorecer el crecimiento preferencial de la faceta ac, se llevaron a cabo síntesis de polvos de LFP variando parámetros críticos, tales como la concentración molar total, el tiempo y la temperatura de reacción.

Para la síntesis de polvos de LFP se utilizaron como precursores LiOH (Aldrich, pureza  $\geq 98\%$ ),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, pureza 99.9%) y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Furet, concentración 85%), siguiendo una relación estequiométrica molar de  $\text{Li}^+:\text{Fe}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$  de 3:1:1, y empleando concentraciones molares totales de 1 M, 2 M y 3 M. Inicialmente, se prepararon separadamente soluciones de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y LiOH, cada una en 50 mL de agua destilada, agitando de forma continua hasta lograr la completa disolución de los reactivos. Posteriormente, se añadió directamente la solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a la de  $\text{Fe}^{2+}$ , manteniendo la agitación durante 30 minutos adicionales. Finalmente, la solución de  $\text{Li}^+$  se incorporó gota a gota a la mezcla homogeneizada de Fe- $\text{PO}_4$ , con agitación vigorosa y constante durante 1 h. Esta secuencia, denominada Fe- $\text{PO}_4$ -Li, genera partículas de LFP libres de impurezas de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , en contraste con la secuencia Li- $\text{PO}_4$ -Fe, en la que al añadir el Fe al final se han reportado impurezas de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  [128-130].

Cada solución, utilizando únicamente agua destilada como solvente, se transfirió a un recipiente de teflón revestido de acero inoxidable de 100 mL y se sometió a un calentamiento a 160 °C durante 6 horas. Tras el proceso, los autoclaves se

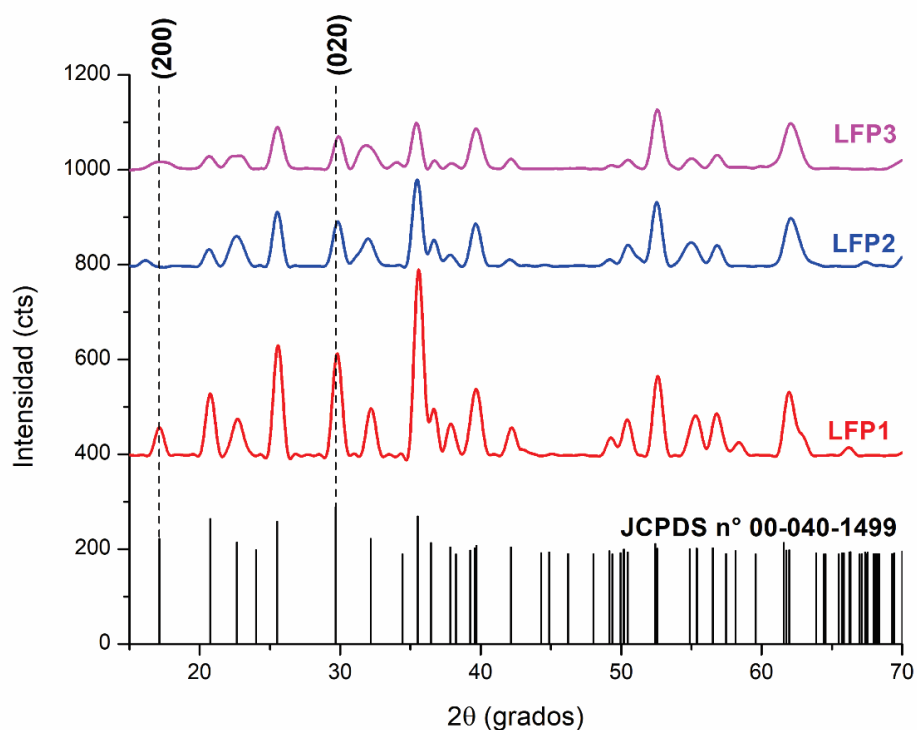
dejaron enfriar a temperatura ambiente y los polvos obtenidos se sonicaron en un equipo Branson M2800 durante 1 hora, empleando solo la solución residual de agua destilada. Finalmente, los productos se filtraron y lavaron mediante un procedimiento estándar que alterna lavados con agua destilada y etanol, para posteriormente secarse en un horno a 60 °C durante 12 horas. En la Tabla 3 se presentan las cantidades (en masa) de precursores utilizados para obtener las concentraciones molares totales de 1 M, 2 M y 3 M, junto con su respectiva nomenclatura.

*Tabla 3. Cantidades de precursores utilizadas en síntesis de LFP con diferente concentración molar total*

Muestra	Masa LiOH (g)	Masa FeSO <sub>4</sub> x7H <sub>2</sub> O (g)	Masa H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g)	Concentración molar total
LFP1	1.4370	5.5602	2.3060	1 M
LFP2	2.8740	11.1200	4.6120	2 M
LFP3	4.3110	16.6800	6.9180	3 M

Las fases cristalinas de los polvos de LFP obtenidos se analizaron mediante Difracción de Rayos X (XRD, del inglés 'X Ray Diffraction') utilizando un equipo BRUKER axs, empleando radiación Cu K $\alpha$ , en un rango 2 $\theta$  de 15° a 70°, y un paso de 0.02° por segundo. En la Figura 6 se muestran los difractogramas para las muestras LFP1, LFP2 y LFP3. Se verifica que todos los picos están indexados a la estructura ortorrómbica de tipo olivino del LFP con el grupo espacial *Pnma* (JCPDS N° 00-040-1499), y no se observan fases correspondientes a impurezas cristalinas. A medida que aumenta la concentración molar total de precursores,

los picos del difractograma se ensanchan y disminuyen en intensidad, fenómeno que puede explicarse principalmente por dos mecanismos. Por un lado, una alta sobresaturación de especies durante la síntesis favorece la nucleación simultánea de múltiples cristales, lo que da lugar a la formación de partículas pequeñas con menor tamaño de cristalita, provocando un ensanchamiento de los picos sin comprometer la pureza de la fase [131]. Por otro lado, la elevada concentración de precursores también podría promover la aglomeración de partículas, lo que dificulta un crecimiento ordenado de las cristalitas y puede dar lugar a estructuras con menor grado de cristalinidad. Este último escenario, además, podría favorecer la formación de fases secundarias o impurezas si las condiciones locales de la síntesis no son homogéneas [132]. Sin embargo, dado que no se detectan fases distintas al LFP en los difractogramas, se concluye que el ensanchamiento de picos observado se debe, fundamentalmente, a la reducción en el tamaño de las cristalitas provocada por una rápida nucleación.



*Figura 6. Difractogramas de polvos obtenidos vía hidrotérmal con distinta concentración total molar.*

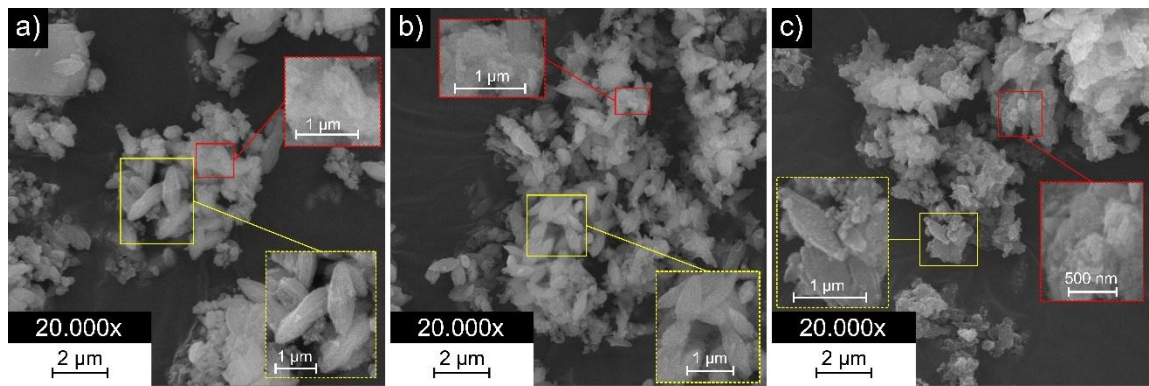
Los hallazgos reportados por Lee et al. [133] indican que, al disminuir la concentración molar de precursores, se obtienen partículas de LFP más uniformes, y que el tamaño promedio de partícula no se ve significativamente afectado por la concentración. Por otro lado, el estudio [63] muestra que, a mayores concentraciones molares, es posible obtener partículas con mayor cristalinidad. No obstante, las condiciones experimentales empleadas en dicho trabajo, incluida la relación estequiométrica de los precursores, difieren de las utilizadas en este estudio, lo que podría explicar las discrepancias observadas entre ambos reportes.

En este estudio, el procedimiento experimental para la obtención de placas de LFP se basó en el método reportado por el grupo de Zhou et al. [81], quienes utilizaron una concentración total molar de 5 M. Sin embargo, esta concentración no pudo ser reproducida debido a la dificultad para disolver las grandes cantidades de precursores propuestas. Por lo tanto, se decidió explorar concentraciones molares totales inferiores, con el objetivo de determinar la cantidad óptima que permitiera conseguir las partículas de LFP deseadas. De las tres concentraciones probadas, 1 M resultó ser la más adecuada, proporcionando un equilibrio entre la cantidad de material producido (de aproximadamente 8 g) y alta cristalinidad. Esto sugiere que la concentración de 1 M es preferible para asegurar un material abundante y de calidad.

Por otro lado, para evaluar el patrón de crecimiento preferencial de las partículas se analizó la relación de intensidades  $I(020)/I(200)$ , la cual, según Kanumara et al. [134], debe ser mayor a 2.06 para confirmar un crecimiento preferencial en la faceta  $ac$  y un espesor reducido en la dirección  $[010]$ . Este valor de 2.06 corresponde a la relación obtenida a partir del patrón de difracción estándar del LFP con estructura olivino (JCPDS N° 00-040-1499), en ausencia de orientación preferencial. Los valores de  $I(020)/I(200)$  obtenidos para las muestras LFP1, LFP2 y LFP3 fueron de 2.08, 1.97 y 1.80, respectivamente, lo que indica que, al menos en el caso de LFP1, se presenta una morfología con crecimiento preferencial del plano  $ac$ .

Las muestras se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, del inglés '*Scanning Electron Microscopy*') para estudiar el tamaño y morfología de partícula, utilizando un equipo TESCAN VEGA3 SBU EASYPROBE. En las imágenes SEM de la Figura 7 se observa la presencia de partículas con forma de placas ensambladas entre sí (zonas amarillas) y algunos aglomerados de partículas nanométricas (zonas rojas). Se evidencia que la muestra LFP1 (Fig. 7a) sintetizada con la menor concentración molar de precursores, presenta estructuras ensambladas de placas, alcanzando longitudes de hasta 2  $\mu\text{m}$  aproximadamente. En la muestra LFP2 (Fig. 7b), correspondiente a una concentración molar intermedia, se observa la presencia de placas ensambladas en estructuras similares a las de LFP1, aunque de menor tamaño. Finalmente, en la muestra LFP3 (Fig. 7c), sintetizada con la mayor concentración molar de precursores, se identifican estructuras jerárquicas aún más pequeñas y menos ordenadas que las observadas en LFP2 y LFP1, puesto que en este caso se observan algunas estructuras ensambladas, y otras placas de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de longitud, dispersas de manera individual. Estos resultados sugieren que concentraciones molares de precursores más bajas favorecen la formación de estructuras ensambladas de placas de LFP con mayor organización estructural. Cabe señalar que, aunque en el estudio de Lee et al. [133] ya mencionado se reporta que la concentración molar no afecta significativamente el tamaño de partícula, las condiciones experimentales allí empleadas difieren de las utilizadas en este trabajo, lo que podría explicar las discrepancias observadas en la

evolución morfológica. Considerando que las partículas de LFP adoptan una morfología de placas donde la faceta expuesta corresponde preferentemente al plano (020), resulta conveniente seleccionar aquellas estructuras ensambladas de mayor tamaño, como las observadas en LFP1, dado que presentan una mayor área superficial expuesta de dicha faceta, favoreciendo el intercambio iónico en dirección [010].



*Figura 7. Imágenes SEM polvos obtenidos para muestras a) LFP1 b) LFP2 c) LFP3*

Por otro lado, se observa que la presencia de aglomerados persiste, por lo cual su presencia en todas las muestras podría estar asociada al mecanismo de crecimiento de las partículas de LFP. A altas concentraciones de precursores, la nucleación de las partículas ocurre más rápidamente, pero no todas logran crecer lo suficiente, posiblemente debido a las fluctuaciones locales de concentración durante la síntesis [135]. Aunque se controla la concentración global de precursores, el movimiento iónico durante el crecimiento de las partículas genera zonas con fluctuaciones en la concentración, lo que puede dificultar que todas

alcancen un tamaño adecuado. Este fenómeno refuerza la observación de que, a medida que aumenta la concentración de precursores, resulta más difícil obtener estructuras con un ensamblaje ordenado, ya que las partículas más pequeñas tienden a aglomerarse y no siguen un crecimiento homogéneo

De lo anterior, se verifica que la concentración es un factor crucial al momento de delimitar el crecimiento de partículas de LFP cristalinas y con orientación preferencial. La muestra con menor concentración molar total de precursores (LFP1) presentó una mayor cristalinidad de su estructura y una morfología con mayor exposición de la faceta ac. Los estudios a continuación están enfocados en mejorar la cristalinidad de la faceta ac a partir de la modificación del tiempo y la temperatura de síntesis, considerando la concentración total 1 M como la más adecuada para el objetivo de esta tesis.

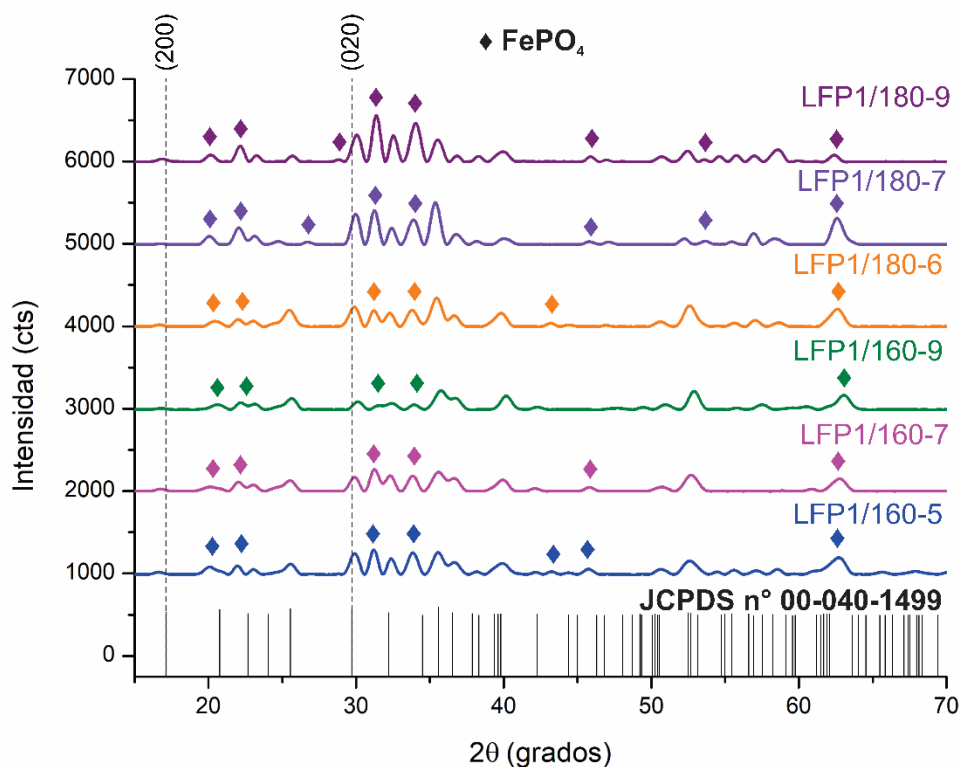
En esta segunda etapa se realizó la síntesis de polvos de LFP utilizando una concentración total de 1 M, siguiendo el procedimiento experimental descrito previamente, pero variando el tiempo y la temperatura de síntesis con el propósito de estudiar sus efectos sobre la cristalinidad y la morfología de las partículas. Las condiciones de tiempo y temperatura seleccionadas se definieron estratégicamente para explorar el proceso de nucleación y crecimiento cristalino. En particular, se empleó un tiempo mínimo de 5 horas para evaluar la posibilidad de reducir la duración del proceso sin comprometer la formación de estructuras ordenadas, dado que tiempos inferiores podrían ser insuficientes para alcanzar

una adecuada organización cristalina [127]. Los tiempos más prolongados, de 7 y 9 horas, se orientaron a determinar si es posible favorecer el crecimiento preferencial de la faceta ac. En cuanto a la temperatura, se consideró que un aumento hasta 180 °C podría proporcionar mayor energía térmica al sistema, favoreciendo una mayor cristalinidad de las placas. Además, la condición combinada de 9 horas a 180 °C coincide con una metodología alternativa reportada por Zhou et al. [81], lo que permite establecer una comparación directa con los resultados obtenidos en este trabajo. Para comprender mejor las condiciones iniciales del medio de reacción, se midió el pH de la solución precursora con un medidor multiparámetro HANNA HI2020, obteniéndose un valor de 9.35. Las seis combinaciones evaluadas, que comprenden tiempos de 5, 7 y 9 horas con temperaturas de 160 °C y 180 °C, se resumen en la Tabla 4.

*Tabla 4. Condiciones de síntesis evaluadas para mejorar morfología y orientación de partículas LFP utilizando concentración total 1 M*

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
LFP1/160-5	160	5
LFP1/160-7	160	7
LFP1/160-9	160	9
LFP1/180-5	180	5
LFP1/180-7	180	7
LFP1/180-9	180	9

Se estudió la cristalinidad de los polvos mediante XRD, para identificar el polvo que muestre la mayor relación de intensidades  $I_{(020)}/I_{(200)}$ . En los difractogramas de la Figura 8 se verifica la presencia de la fase olivino LFP (JCPDS N° 00-040-1499) en todas las muestras analizadas. No obstante, se han identificado picos en las posiciones  $2\theta$  22.2°, 31.4° y 43°, correspondientes a la fase deslitiada FP (JCPDS N° 00-029-0715 y 00-030-0659). De acuerdo con la literatura [136], esta fase se forma aún en atmósfera reductora, cuando hay incluso trazas una pequeña presencia de  $O_2$ , que promueve la oxidación de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ . Algunos estudios han demostrado que la intercalación electroquímica de litio es posible cuando se utiliza FP como fase inicial del electrodo [137, 138]. No obstante, la efectividad de este proceso depende críticamente de la estructura y morfología del material. Se ha observado que la capacidad de intercalación puede disminuir significativamente a lo largo de los ciclos debido al crecimiento y coalescencia de las partículas, lo cual aumenta la distancia de difusión de los iones de litio y, por ende, afecta negativamente el rendimiento del electrodo [137].



*Figura 8. Análisis DRX de polvos LFP obtenidos bajo diferentes condiciones de síntesis utilizando concentración total 1M.*

De los difractogramas de la Fig. 8 se observa que el aumento de temperatura de 160°C a 180°C provoca un incremento en la cristalinidad de los polvos debido a la mayor intensidad de los picos en los diferentes planos cristalinos. El aumento de tiempo parece tener un efecto diferente cuando se realiza la síntesis a temperaturas distintas. A 160°C, el aumento de tiempo produce una disminución en la intensidad de picos, lo cual podría ser explicado por una posible disolución de las fases cristalinas, para iniciar la formación de LFP-FP amorfo. Este es un mecanismo de formación y crecimiento típico en condiciones hidrotermales,

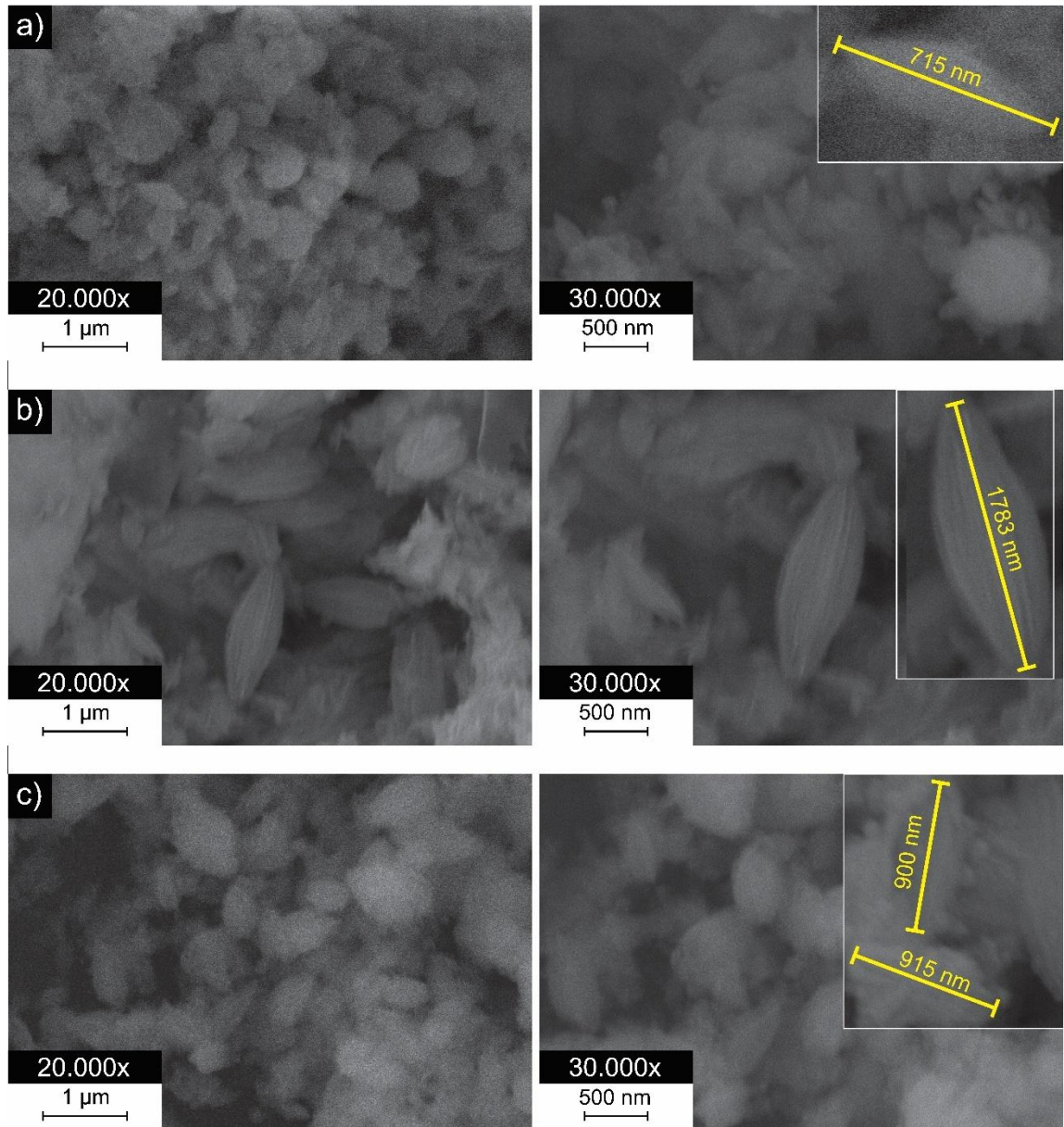
conocido como precipitación a partir de una solución sobresaturada, en la cual el equilibrio entre las fases sólida y líquida cambia debido a las condiciones de pH [124]. A 180°C se produce un efecto contrario, aumentando la cristalinidad de las muestras a medida que aumenta el tiempo de síntesis. Esta diferencia puede deberse a que, a 160 °C, la energía no es suficiente para mantener un crecimiento estable, favoreciendo procesos de disolución parcial. En cambio, a 180 °C, la mayor temperatura permite un crecimiento más continuo y ordenado de los cristales.

En los Anexos A-F se proporcionan los valores de intensidad relativa para cada pico identificado en los distintos difractogramas. A partir de estos datos, en la Tabla 5 se indican los valores de  $I_{(020)}/I_{(200)}$ , donde se observa que la muestra LFP1/180-7 mostró la mayor relación de intensidades  $I_{(020)}/I_{(200)}$ , siendo de 3.7, lo cual indica una orientación cristalográfica altamente favorable para la faceta ac. Este valor supera el obtenido para la muestra inicial LFP1, que fue de 2.06, por lo cual, se evidencia que, al modificar su condición inicial de 160°C y 6 horas a 180°C y 7 horas es posible optimizar la cristalinidad y orientación preferencial de las placas de manera notable.

*Tabla 5. relación de intensidades  $I_{(020)}/I_{(200)}$  para las distintas muestras.*

Muestra	$I_{(020)}/I_{(200)}$
LFP1/160-5	2.6
LFP1/160-7	2.4
LFP1/160-9	1.9
LFP1/180-5	2.4
LFP1/180-7	3.7
LFP1/180-9	3.6

Las imágenes SEM de la Figura 9 muestran la evolución morfológica de las partículas de LFP sintetizadas a 160 °C bajo diferentes tiempos de reacción. A esta temperatura, el crecimiento de las partículas es relativamente lento. Tras 5 horas de síntesis, se observa la formación de partículas primarias con morfología de placa, de tamaño nanométrico, dispersas y parcialmente apiladas entre sí (Fig. 9a). Al extender el tiempo de síntesis a 7 horas, estas placas se ensamblan de forma más ordenada, dando lugar a estructuras jerárquicas apiladas (Fig. 9b). Sin embargo, al prolongar la síntesis hasta 9 horas, estas estructuras comienzan a desensamblarse y fragmentarse, generando partículas más pequeñas y menos organizadas (Fig. 9c). Este comportamiento puede explicarse a través de un proceso de crecimiento de Ostwald Ripening, en el cual las partículas más pequeñas o inestables tienden a disolverse parcialmente para favorecer el crecimiento de partículas más grandes y estables [139].



*Figura 9. Imágenes SEM muestras a) LFP1/160-5 b) LFP1/160-7 c) LFP1/160-9*

Las imágenes SEM de la Figura 10 muestran la evolución morfológica de las partículas de LFP sintetizadas a 180 °C. En este caso, el aumento de temperatura incrementa la movilidad atómica, acelerando tanto el crecimiento de las partículas como su reorganización. Después de 5 horas de síntesis, ya se observan

estructuras jerárquicas bien formadas, compuestas por placas ensambladas (Fig. 10a). Sin embargo, al extender el tiempo a 7 horas, estas estructuras comienzan a desensamblarse, manteniendo aún la morfología de placa en las partículas primarias (Fig. 10b). Finalmente, tras 9 horas de síntesis, las partículas adquieren una morfología más irregular y menos definida (Fig. 10c). Este comportamiento puede interpretarse mediante el mecanismo de crecimiento de Ostwald Ripening, donde las partículas pequeñas, debido a su alta energía superficial, tienden a disolverse para favorecer el crecimiento de estructuras más grandes y estables, reduciendo así la energía libre total del sistema. A mayor temperatura, este fenómeno ocurre más rápidamente, pero si el tiempo de síntesis se extiende en exceso, la elevada movilidad atómica puede conducir a una redistribución desordenada del material, generando morfologías más irregulares.

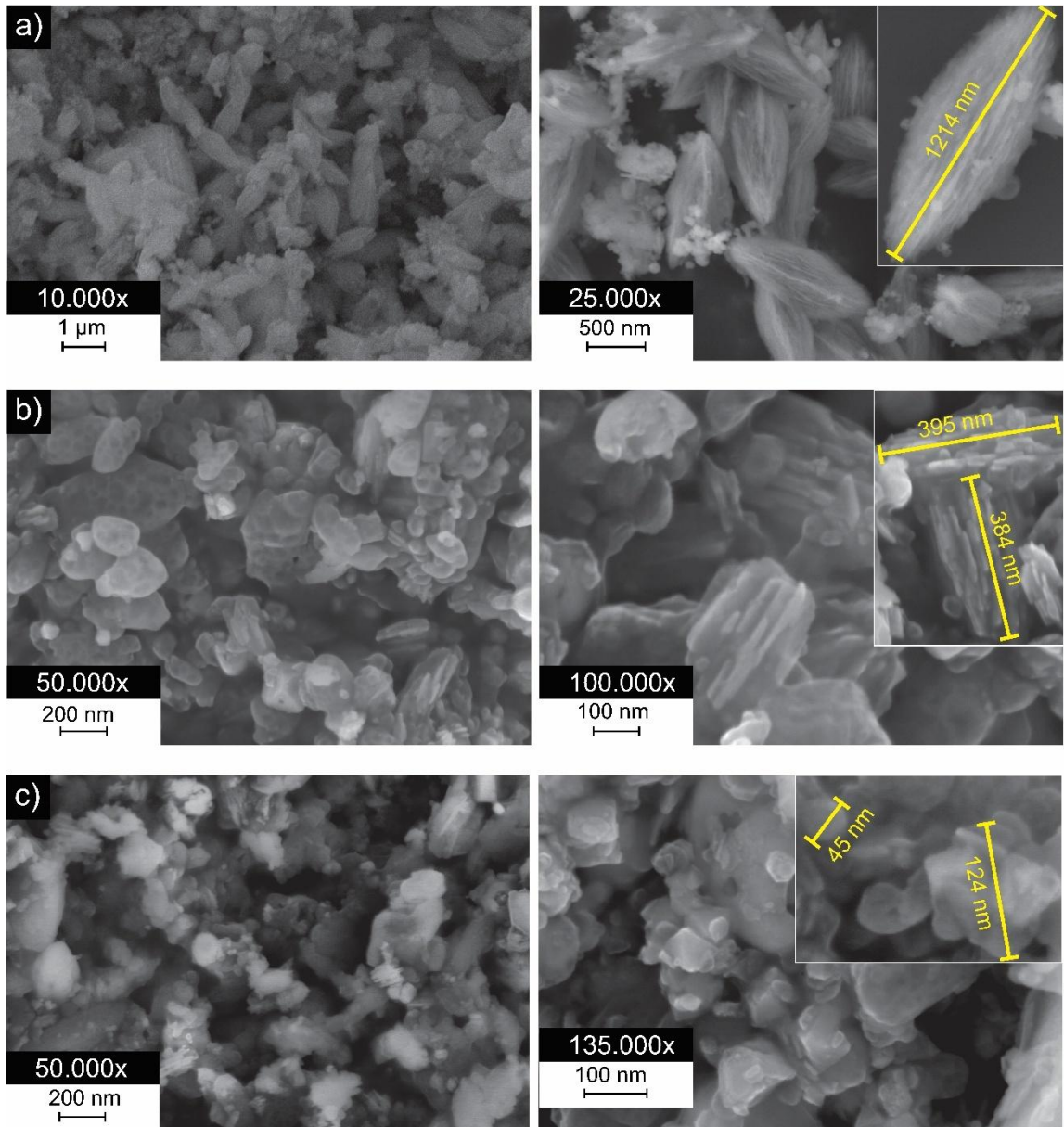


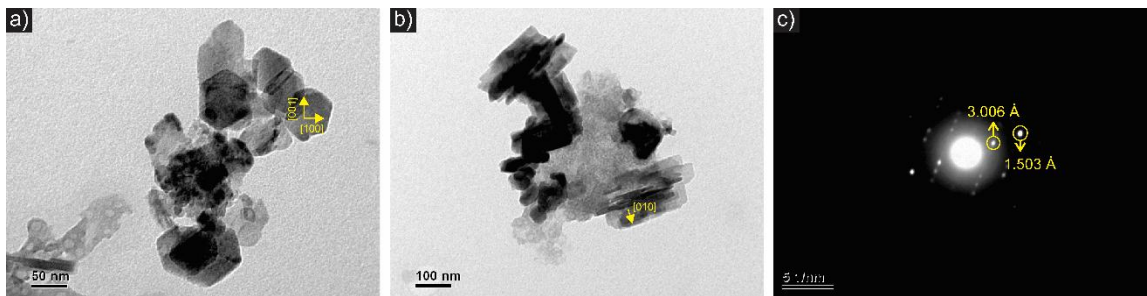
Figura 10. Imágenes SEM muestras a) LFP1/180-5 b) LFP1/180-7 c) LFP1/180-9.

La evolución de las estructuras observadas en ambas condiciones de temperatura refleja un balance dinámico entre la nucleación y el crecimiento, controlado en gran parte por el tiempo de síntesis.

Estos resultados permiten reconocer la compleja dinámica entre crecimiento y reestructuración de las partículas de LFP durante la síntesis hidrotermal. Al analizar la relación entre morfología y cristalinidad, se observa que las placas individuales de la muestra LFP1/180-7 presentan una mayor cristalinidad e intensidad del pico asociado al plano (020), en comparación con las estructuras de placas ensambladas de LFP1/180-5. Este comportamiento puede explicarse por el hecho de que, a mayor tiempo de síntesis (7 horas), los átomos tienen mayor tiempo para reorganizarse dentro de la estructura, promoviendo un mayor orden y cristalinidad. En cambio, en la muestra sintetizada durante 5 horas, el ensamblaje jerárquico se desarrolla rápidamente, pero con un mayor desorden en las interfaces y menor organización cristalográfica, lo que se refleja en una menor cristalinidad en el análisis de DRX. En consecuencia, la muestra sintetizada a 180°C durante 7 horas (LFP1/180-7) fue seleccionada debido a su alta cristalinidad, su morfología de placas nanométricas y por mostrar la mayor relación de intensidades  $I_{(020)}/I_{(200)}$ .

Para determinar la orientación cristalográfica de las partículas LFP1/180-7 se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, del inglés '*Transmission Electron Microscopy*') de marca JEOL modelo JEM-1200EX II con un voltaje de aceleración de electrones de 100 keV. Las imágenes TEM de esta muestra (Fig. 11a y Fig. 11b) revelan que las placas de LFP tienen una forma hexagonal, con un diámetro que varía entre 40 nm y 70 nm, y un espesor de aproximadamente 15 nm. La difracción de electrones realizada a las placas (Fig. 11c) muestra

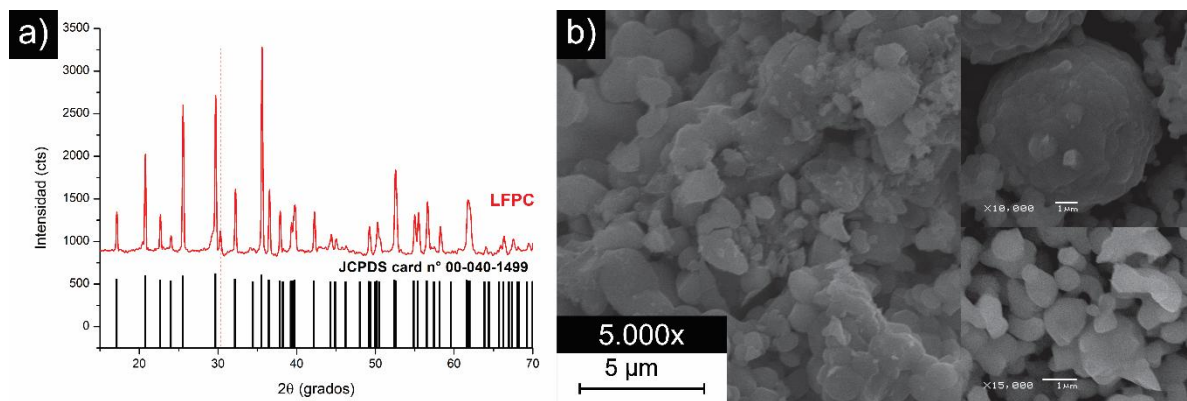
distancias interplanares de 3.006 Å y 1.503 Å, correspondientes a los planos cristalinos (020) y (040), según la base de datos PDF #83-2092 (Anexo G cálculo de  $d_{hkl}$  y Anexo H base de datos). Estos valores son consistentes con la orientación de las partículas en la dirección [010], lo cual, combinado con los análisis de morfología y cristalinidad, sugiere que la estructura favorece la difusión iónica en esta dirección debido a su alta área superficial y pequeño espesor. La alta intensidad de los picos brillantes simétricos alrededor del haz de electrones, correspondientes a los planos (020) y (040), confirma que estos planos están más expuestos en la estructura, lo que indica que el cristal presenta una orientación preferencial a lo largo de estos planos.



*Figura 11. Imágenes TEM de partículas LFP1/180-7 a) faceta a-c b) faceta b c) Difracción de electrones*

Finalmente, luego de seleccionar el polvo LFP con cristalinidad y morfología óptimas para la intercalación y desintercalación de litio, se adquirieron polvos de LFP comercial (Aldrich, pureza >98%), denotado como LFPC, que será utilizado como referencia al momento de comparar el desempeño electroquímico de electrodos con diferente morfología de LFP. La caracterización cristalográfica y

morfológica del LFPC fue realizada mediante XRD y SEM. El difractograma de la Figura 12a muestra que los picos están indexados a la base de datos de X'Pert (JCPDS N° 00-040-1499), lo cual confirma la naturaleza cristalina del material. No obstante, se encontró un pico en 30.3° asociado a la presencia de la fase  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (JCPDS N° 01-078-1106), producto de la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Esta fase se caracteriza por ser electroquímicamente activa, pero su rendimiento es inferior al del LFP, por lo cual es considerada una fase indeseada, con una capacidad específica de  $128 \text{ mAh g}^{-1}$  [141]. Las imágenes SEM (Fig. 12b) muestran que el polvo presenta partículas con morfología esferoidal poco regular, cuyo tamaño es mayoritariamente igual o superior a  $1 \mu\text{m}$ . Asimismo, se observan partículas que alcanzan diámetros de hasta aproximadamente  $8 \mu\text{m}$ , como puede apreciarse especialmente en el inserto de la figura.



*Figura 12. Análisis polvo LFPC mediante a) DRX b) SEM.*

Los resultados evidencian que el equilibrio entre crecimiento y disolución de fases durante la síntesis hidrotérmica depende fuertemente de la temperatura y el tiempo de reacción. A temperaturas moderadas, se observó que tiempos

prolongados pueden inducir la disolución parcial de estructuras previamente formadas, posiblemente debido a un reequilibrio entre las fases sólidas y líquidas en condiciones de sobresaturación. A mayor temperatura, este proceso se intensifica a través del mecanismo de *Ostwald ripening*, donde partículas pequeñas o de alta energía superficial tienden a disolverse y el material se redistribuye hacia partículas más grandes y estables. Paralelamente, se identificó la formación de estructuras jerárquicas ensambladas, resultado de la organización espontánea de placas de  $\text{LiFePO}_4$ , las cuales podrían desempeñar un papel clave en la optimización de la difusión iónica en aplicaciones electroquímicas. Estos hallazgos subrayan la importancia de controlar cuidadosamente los parámetros de síntesis para modular tanto la morfología como la estabilidad estructural del material.

## 2.2 Conclusiones capítulo 2

A partir de la síntesis y caracterización de LFP realizada en esta sección, se concluye lo siguiente:

- La síntesis hidrotérmica permitió obtener partículas de LFP con una morfología de placa bien definida, mostrando una orientación preferencial de la faceta (020), característica que favorece la difusión de iones de litio en la estructura cristalina según la literatura.
- Los difractogramas de rayos X revelaron la presencia de FP, lo que sugiere que las condiciones de síntesis no solo afectan la formación de LFP, sino

que también pueden promover la cristalización de compuestos secundarios. Esta impureza podría impactar negativamente el desempeño electroquímico del material, tanto a bajas como altas tasas de corriente. Sin embargo, un control más estricto de la atmósfera reductora, asegurando la ausencia de fugas o filtración de oxígeno durante el proceso, podría evitar la formación de FP, mejorando así la pureza del producto final.

- a variación de parámetros como el tiempo y la temperatura de reacción permitió identificar los factores clave que controlan el crecimiento de las placas de LFP. Se observó que la combinación de altas temperaturas y tiempos prolongados conlleva a una fragmentación de las estructuras jerárquicas formadas por placas apiladas de LFP. En cambio, a bajas temperaturas, los tiempos prolongados favorecen la formación de estructuras menos ordenadas, posiblemente debido a un crecimiento limitado y desorganizado.
- El análisis de las partículas sintetizadas permitió proponer un mecanismo de crecimiento donde las placas de LFP se autoensamblan jerárquicamente a temperaturas moderadas y tiempos controlados, mientras que a mayores tiempos o temperaturas esta morfología tiende a degradarse debido a la separación de las placas y formación de aglomerados. Esto ocurre cuando se trabaja en condiciones cercanas al equilibrio con otras fases.



## **CAPÍTULO 3: PRODUCCIÓN DE COMPONENTES DE CARBONO**

Los aditivos de carbono son componentes fundamentales en los cátodos de LFP, puesto que son utilizados para mejorar su conductividad eléctrica. Su incorporación durante la fabricación de la película permite potenciar las propiedades electroquímicas, pero su efectividad depende tanto de las características intrínsecas del aditivo como de su grado de dispersión. La morfología de estos aditivos desempeña un papel crucial, ya que determina el nivel de contacto con las partículas de LFP, así como su distribución homogénea en la película. Además, factores como el ordenamiento y la cristalinidad influyen directamente en las propiedades conductoras, haciendo de estos parámetros aspectos clave en su desempeño. En este capítulo, se exploran las propiedades de los aditivos de carbono y su influencia en la conductividad eléctrica de las películas de LFP.

### **3.1 Estado del arte**

Durante la fabricación de los cátodos, los aditivos conductores se incorporan junto con las partículas de LFP y se dispersan de manera uniforme dentro de la matriz aglutinante. Este enfoque busca mejorar la conductividad eléctrica del electrodo, minimizar la polarización a altas tasas de corriente y facilitar la absorción de pequeñas cantidades de electrolito. Esto último es crucial para garantizar un contacto eficaz entre los iones de litio y los materiales activos, optimizando así el rendimiento del electrodo [77, 142-146]. Los aditivos

conductores utilizados en la fabricación de películas de LFP incluyen el *carbon black*, el grafito, la fibra de carbono, los nanotubos de carbono (CNT), el grafeno y el óxido de grafeno reducido [77-80].

El *carbon black* es el material más comúnmente utilizado en la fabricación de electrodos para baterías de iones de litio, aportando significativamente a la conductividad eléctrica y a la estructura general del electrodo. Este compuesto presenta una estructura que puede variar desde formas esponjosas y porosas hasta partículas finas y densamente empaquetadas, lo que influye directamente en su interacción con el electrolito [143, 147, 148]. Las variantes con alta superficie específica mejoran la penetración del electrolito y facilitan la movilidad de iones, características esenciales para una reactividad electroquímica efectiva. Sin embargo, la variabilidad en el tamaño de sus partículas puede afectar la uniformidad del rendimiento del electrodo y la densidad energética, ya que estructuras más voluminosas pueden reducir el contenido de material activo por volumen. A su vez, partículas más pequeñas (en el rango de 10-100 nm) y uniformes mejoran la conductividad eléctrica y permiten un empaquetamiento denso, optimizando las tasas de carga y descarga y mejorando la fiabilidad del electrodo. La elección de la variante de *carbon black* dependerá de las necesidades específicas de rendimiento y economía del diseño del electrodo [143, 149].

El estudio de Gong et al. [144] detalla las estrategias de preparación de cátodos compuestos por LFP y *advanced carbons*, es decir, aquellos carbonos que han sido diseñados o modificados para aplicaciones tecnológicas avanzadas, haciendo hincapié en su influencia en el rendimiento electroquímico del material compuesto. El análisis se centra en nanoestructuras unidimensionales (1D), como los CNT y las fibras de carbono, así como en estructuras bidimensionales (2D) como el grafeno y el óxido de grafeno, y estructuras tridimensionales (3D), como matrices y materiales compuestos porosos. Los resultados revelan que las nanoestructuras 1D facilitan la conexión con las partículas LFP, formando una red conductora continua. La conductividad eléctrica de estas estructuras puede alcanzar hasta  $10^3 \text{ Scm}^{-1}$  [150], contribuyendo significativamente a la conductividad del electrodo. Sin embargo, persisten algunos retos, como la dispersión de estas estructuras y su contribución efectiva al cátodo, ya que no siempre está garantizado un contacto consistente con las partículas de LFP en toda la matriz. Las nanoestructuras 2D ofrecen una elevada superficie específica que mejora la transferencia electrónica. Sin embargo, una limitación importante es el reapilamiento de las capas 2D durante la preparación del electrodo, lo que provoca acumulaciones localizadas de material conductor y problemas de dispersión, similares a los observados con las estructuras 1D. Por otro lado, las estructuras 3D superan estos retos de dispersión, asegurando un alto contacto entre las partículas de LFP y la fase conductora. Estas estructuras se caracterizan por una elevada conductividad electrónica y una excelente

estabilidad mecánica, lo que ayuda a reducir las tensiones residuales durante los procesos de carga y descarga. Sin embargo, sus métodos de preparación suelen ser más laboriosos y costosos. Por ejemplo, la producción de redes de grafeno poroso 3D mediante deposición química en fase vapor (CVD), implica un elevado consumo de energía y el uso de mezclas de gases como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  y Ar [151, 152]. Además, las plantillas porosas utilizadas en estos procesos deben eliminarse mediante tratamiento químico o a altas temperaturas. Posteriormente, la incorporación del LFP en estas estructuras suele realizarse a partir de una solución precursora en estado acuoso, que luego de ser impregnada o infiltrada en los poros del material carbonoso debe ser sometida a un tratamiento térmico en atmósfera controlada para la cristalización del LFP [153-155]. Para lograr una distribución uniforme del LFP dentro de los poros de las estructuras de carbono se requiere un control estricto de la concentración de la solución precursora y de la velocidad de evaporación del solvente. Adicionalmente, debe haber una relación adecuada entre el tamaño de poro en la estructura 3D y las partículas de LFP, para no saturar la red de carbono y reducir la impregnación de electrolito, que afectaría la transferencia iónica. A pesar de estos retos, se sigue prestando una atención considerable a la investigación de estas estructuras y sus técnicas de fabricación.

Aunque no ha sido posible cuantificar con precisión la contribución exclusiva de los aditivos conductores a la conductividad electrónica de los cátodos de LFP, su presencia facilita la transferencia electrónica dentro del material. Sin embargo, la

distribución aleatoria de estos aditivos no siempre garantiza el contacto directo con las partículas de LFP, lo que puede provocar la polarización del electrodo a altas tasas de corriente. El estudio de Lee et al. [156] reporta la aparición de reacciones de degradación secundarias dentro de la estructura del electrodo, durante la operación de la batería, que se ven influidas por el tipo y la proporción de los aditivos conductores utilizados. Para mitigar estos efectos es crucial adoptar estrategias que maximicen la homogeneización de las partículas de LFP y los aditivos conductores [157]. Es importante señalar que, aunque el aumento de la cantidad de aditivos conductores puede mejorar la conectividad de la red conductora, no aumenta necesariamente el almacenamiento de energía, ya que estos aditivos no están destinados a almacenar iones de litio dentro de su estructura, aunque en algunos casos, sobre todo cuando se tienen estructuras gráficas, pueden permitir su paso. De este modo, se consideran componentes esenciales en las LIB comerciales debido a su contribución a la conductividad electrónica del cátodo.

Una opción prometedora es el uso de polímeros conductores en lugar de los aglutinantes y aditivos conductores convencionales. Estos polímeros no solo aseguran una buena adhesión al colector de corriente, sino que también mejoran la conductividad eléctrica al dispersar de manera uniforme las partículas de LFP dentro de una red conductora. Entre los aglutinantes conductores más empleados en aplicaciones similares se encuentran la polianilina (PANI) [213, 214], polipirrol (PPy) [215, 216], y el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) [217,

218], conocidos por su alta conductividad eléctrica. Sin embargo, estos polímeros tienden a presentar estabilidad limitada, siendo susceptibles a la sobreoxidación a voltajes desde 4 V frente a Li/Li<sup>+</sup>. Si bien el PEDOT muestra una mayor resistencia a esta degradación, conservando sus propiedades conductoras incluso bajo tales condiciones [219, 220], esta estabilidad aún es insuficiente para las baterías LFP, que comúnmente operan hasta 4,2 V frente a Li/Li<sup>+</sup>. El desafío principal es la modificación o el desarrollo de nuevos aglutinantes conductores poliméricos que mantengan su estabilidad a voltajes más elevados, lo que podría lograrse mediante el dopaje o la incorporación de grupos funcionales en la cadena polimérica para minimizar la degradación [221, 222]. El artículo de Namsheer y Rout [223] expone varias estrategias para alterar las cadenas principales de polímeros conductores como el PEDOT, PPy y PANI, añadiendo grupos funcionales que mejoran su estabilidad bajo diversas condiciones, dado que las reacciones de degradación varían según el tipo de polímero. La elección del aglutinante, conductor o no, debe considerar también sus propiedades mecánicas, costo y compatibilidad con otros componentes de la batería.

Otra técnica eficaz para mejorar la conductividad electrónica es la aplicación de un recubrimiento conductor sobre las partículas de LFP, creando una red de vías conductoras. Cao et al. [76] realizaron un análisis exhaustivo de un recubrimiento de carbono para LFP, haciendo hincapié en la necesidad de una cobertura completa y uniforme que proporcione vías tanto para los iones de litio como para los electrones, mejorando la conductividad y reduciendo la polarización. Sugieren

que el espesor óptimo del recubrimiento es de 1-2 nm, ya que los recubrimientos más gruesos pueden dificultar la movilidad de los iones de litio, disminuyendo el rendimiento electroquímico. Para lograr una conductividad electrónica elevada, el recubrimiento debe presentar un alto grado de grafitización, que se consigue utilizando fuentes de carbono orgánico con grupos funcionales aromáticos. Una gran superficie también es necesaria para mejorar la adsorción del electrolito y la difusión de los iones de litio. En la última década, las fuentes de carbono más comunes incluyen el *carbon black* [158-160], el grafito [161, 162] y los CNTs [163-165]. Los datos recopilados en la Tabla 6 muestran que cuando el recubrimiento de carbono sobre el LFP está compuesto por CNTs y grafeno, la conductividad electrónica es superior, principalmente debido a sus propiedades conductoras y mecánicas. No obstante, en algunos casos, el uso de aditivos como grafeno, nanotubos de carbono (CNTs) o *carbon black* como recubrimiento resulta en conductividades considerablemente más bajas. Esto puede atribuirse a una cobertura superficial discontinua, aglomeración del aditivo o mala adhesión entre el recubrimiento y las partículas de LFP, lo que impide la formación de una red conductora eficiente. Además, cantidades insuficientes o una distribución no homogénea del recubrimiento pueden limitar severamente su efecto positivo en la conductividad del electrodo. Por ejemplo, en el estudio de [171], se emplearon diferentes proporciones de CNTs (1, 3 y 7 %) como recubrimiento sobre LFP, y se encontró que una proporción del 3% ofrecía una menor oposición a la transferencia de carga, resultando en una mayor conductividad electrónica. En

cuanto al grafeno, en el artículo de Yang et al. [172] se utilizó un método de crecimiento in situ de grafeno sobre las partículas de LFP, logrando un recubrimiento íntimamente integrado con una notable mejora en la conductividad. En contraste, en [173], el grafeno se obtuvo a partir de escamas de grafito natural y se incorporó durante la síntesis del LFP, pero el rendimiento fue inferior, posiblemente debido a una integración menos eficiente del recubrimiento. Por lo tanto, más allá del tipo de aditivo, la forma de síntesis y nivel de integración del recubrimiento con el LFP juegan un rol determinante en la mejora de la conductividad electrónica y, en consecuencia, en el rendimiento electroquímico del material.

*Tabla 6. Conductividades eléctricas registradas en LFP recubiertos por diferentes fuentes de carbono.*

Ref	Coating	$\sigma$ (Scm <sup>-1</sup> )
[166]	CNTs	10.5
[167]	CNTs	$6.8 \times 10^{-1}$
[168]	CNTs	$3.8 \times 10^{-1}$
[168]	CNTs	$3.4 \times 10^{-1}$
[169]	CNTs	$2.3 \times 10^{-1}$
[170]	CNTs	$2.1 \times 10^{-1}$
[171]	CNTs	$2.0 \times 10^{-1}$
[172]	Grafeno	$2.0 \times 10^{-1}$
[171]	CNTs	$3.8 \times 10^{-2}$
[173]	Grafeno	$3.1 \times 10^{-2}$
[171]	CNTs	$2.5 \times 10^{-2}$
[174]	Grafeno	$1.2 \times 10^{-2}$
[175]	<i>Carbon black</i>	$3.8 \times 10^{-3}$

En la última década se han desarrollado varios métodos para recubrir las partículas de LFP con CNT: coprecipitación, sol-gel, síntesis hidrotérmica y deposición química en fase vapor (CVD) [159, 168, 170, 176, 177]. Estas técnicas implican la mezcla de precursores de litio, hierro y fosfato con una fuente de carbono en forma sólida, líquida o gaseosa. Los parámetros críticos de la síntesis, como el tiempo, la temperatura, el pH y la agitación, deben controlarse cuidadosamente. Por ejemplo, los métodos de coprecipitación y sol-gel suelen

requerir la calcinación a temperaturas superiores a 600 °C para garantizar la formación de LFP y una adhesión adecuada de los CNT [170, 176, 177]. El CVD ofrece un control superior sobre el espesor y la uniformidad del recubrimiento ajustando parámetros como la temperatura, el tiempo de deposición y el flujo de gas. Sin embargo, su elevado costo y complejidad lo hacen menos accesible. Por el contrario, la síntesis hidrotermal es una opción más rentable, ya que funciona por debajo de 200°C y permite la cristalización de LFP y la deposición de CNT simultáneamente, aunque puede ser necesaria la post-calcinación a 650°C para mejorar la adhesión de los CNT [178, 179].

Aunque la síntesis hidrotermal es más sencilla, controlar la uniformidad de los recubrimientos de CNT puede ser todo un reto debido a las numerosas variables operacionales que intervienen [113]. El equilibrio entre los precursores y la concentración de la fuente de carbono es crucial para conseguir un espesor y una adherencia óptimos del recubrimiento. En general, una mayor concentración de la fuente de carbono tiende a generar recubrimientos más gruesos, aunque esto también puede provocar una cobertura heterogénea o una pérdida de contacto íntimo con las partículas de LFP si no se controla adecuadamente el proceso. Los tiempos de reacción varían en función de la tasa de carbonización, oscilando entre 5 y 18 horas [166, 168, 169, 180]. La mezcla y agitación de los precursores de LFP y recubrimiento conductor, dura aproximadamente 30 minutos [181-183], garantizando una dispersión homogénea de los precursores y un recubrimiento uniforme. Enfoques similares se utilizan para los

recubrimientos de grafeno [265-267] y negro de humo [175, 184, 185], que requieren una calcinación a 550-700°C para el negro de humo y 700-750°C para el grafeno.

El análisis bibliográfico ha revelado que las estructuras conductoras de carbono con alto grado de grafitización son una excelente opción para mejorar la conductividad electrónica de los cátodos de LFP. Estas estrategias se comparan con el uso de *carbon black*, el aditivo conductor más común en la industria, debido a su estructura mixta grafitica y amorfa y su bajo costo.

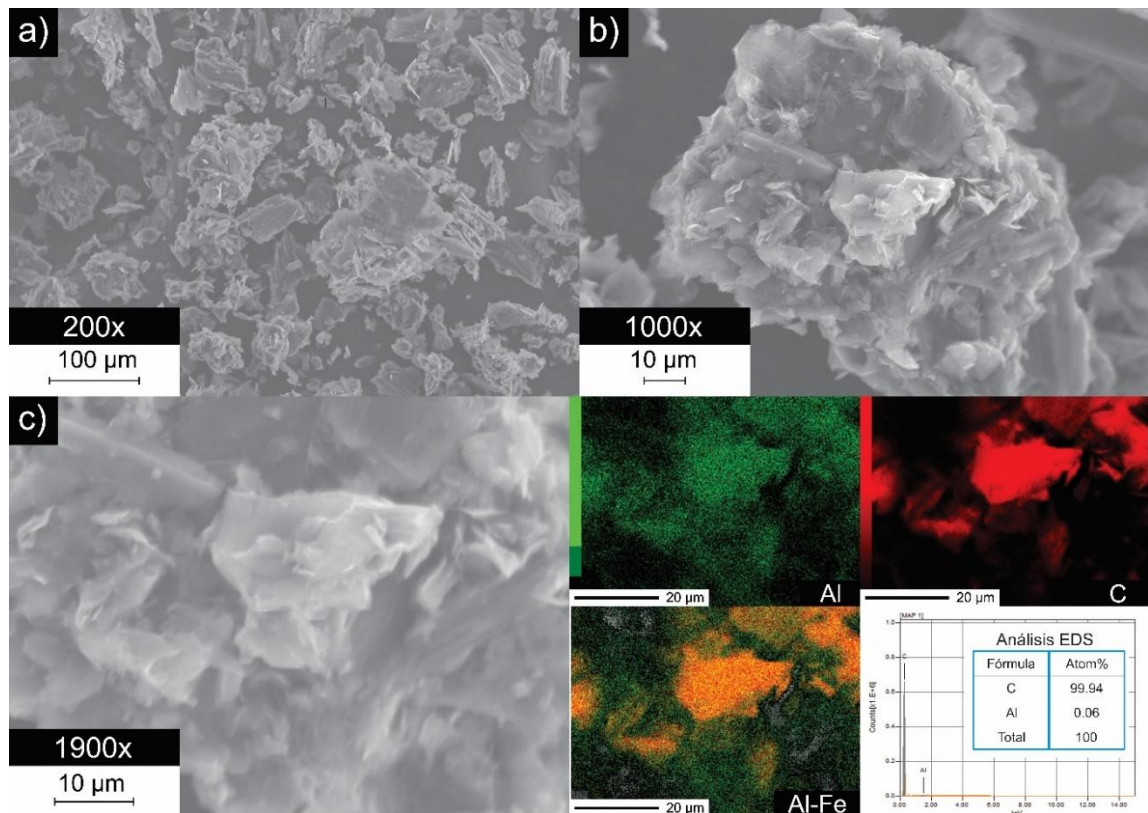
Considerando que una misma estructura conductora puede aportar beneficios diferentes en los cátodos de LFP según el formato en que se incorpore, este trabajo aborda el problema desde dos perspectivas complementarias. Por un lado, se evaluará el uso de aditivos conductores obtenidos a partir de grafito, con el objetivo de mejorar la conectividad eléctrica dentro del cátodo. Por otro lado, se implementará un enfoque basado en el depósito superficial, analizando el comportamiento del grafito como capa externa sobre películas de LFP. Esta estrategia permitirá comparar cómo el formato y el modo de integración del grafito influyen en la conductividad electrónica y el desempeño electroquímico de los electrodos, estableciendo criterios más sólidos para el diseño de cátodos con arquitectura optimizada.

### 3.2 Obtención de aditivos conductores

Para obtener un aditivo conductor con un alto grado de grafitización, se seleccionó la técnica de exfoliación física de grafito. Este método permite separar las capas de grafito en láminas delgadas a un costo relativamente bajo en comparación con métodos alternativos, como la molienda de bolas o la deposición química desde fase vapor [186, 187]. La técnica consiste en dispersar grafito a granel en un solvente que actúa como intermediario para debilitar las interacciones entre las capas de grafeno apiladas, facilitando su separación con el apoyo de ondas de ultrasonido. Según el estudio de Gotzias y Lazarou [188] el uso de solventes de amida como N-metil-2-pirrolidona (NMP) es particularmente beneficioso para la exfoliación, ya que, a diferencia de cuando se utiliza agua, previene eficazmente la aglomeración o reapilamiento de las nanoláminas exfoliadas durante el tratamiento.

Para el proceso de exfoliación se empleó grafito reciclado de electrodos utilizados en un horno de arco eléctrico de la exsiderúrgica Huachipato. Este grafito se caracterizó mediante Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS, del inglés '*Energy Dispersive x-ray Spectroscopy*') acoplada a un Microscopio Electrónico de Barrido para analizar su morfología y composición química semicuantitativa. Las imágenes SEM (Fig. 13a-b) muestran que el grafito está compuesto por partículas de morfología irregular, con tamaños que varían entre 10  $\mu\text{m}$  y 160  $\mu\text{m}$ . Los análisis SEM-EDS de la Figura 13c revelan que el polvo es predominantemente carbonoso, aunque contiene trazas de aluminio,

asociadas a los procesos siderúrgicos en los que fue utilizado el electrodo. Sin embargo, debido a las propiedades conductoras del aluminio, no se anticipan efectos adversos de su presencia en el grafito.

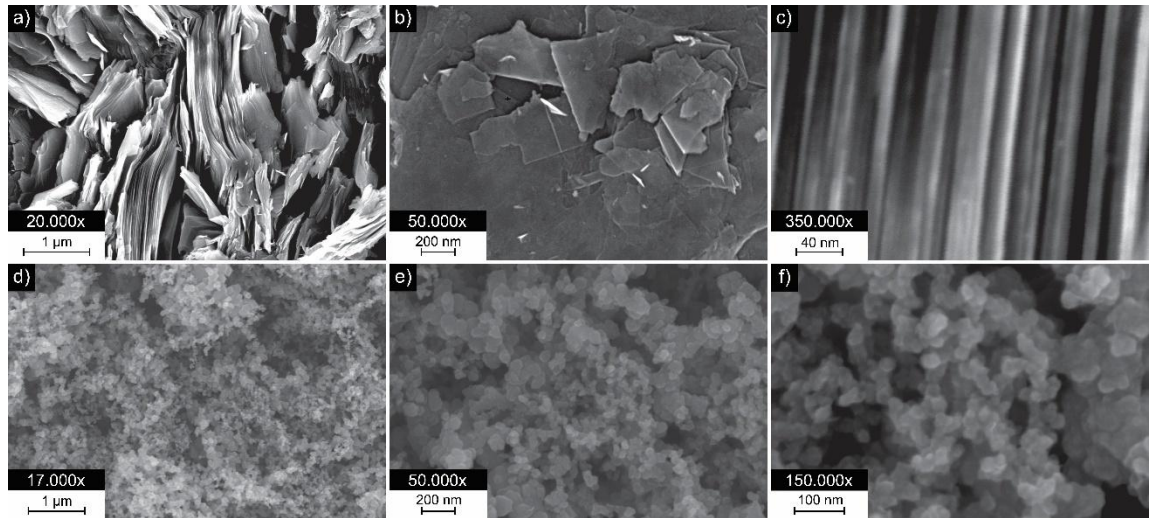


*Figura 13. Análisis precursor grafito en polvo a) Vista general (SEM) b) Detalle de morfología de partícula (SEM) c) Composición química (SEM-EDS).*

Para la obtención del grafito exfoliado (GE) se mezclaron 0.5 g de grafito en 500 mL de NMP, y luego se sometieron a sonicación en un equipo Branson modelo M2800 durante 6 h. Posteriormente, el producto fue filtrado y lavado consecutivamente con agua y etanol para eliminar cualquier resto de NMP. Finalmente, se secó en un horno convencional a 60°C durante 12 horas.

Adicionalmente, se adquirió polvo de *Carbon Black* (Wellcos, pureza 97%), denotado como CB, para comparar algunos aspectos en las futuras caracterizaciones entre aditivos conductores.

Se comparó la morfología y tamaño de partícula del GE obtenido por exfoliación y del CB comercial mediante análisis SEM. En las imágenes de la Figura 14a-c se observa que el GE adquiere forma de láminas con espesores menores a 10 nm, lo cual coincide con el espesor reportado en el artículo de Viculis et al. [189] para una exfoliación completa. Se calcula que 10 nm de espesor corresponden a aproximadamente 30 capas de grafeno. Por otro lado, las imágenes SEM de CB (Fig. 14d-f) muestran una morfología esférica cuyo tamaño varía entre 30 nm y 50 nm aproximadamente, lo cual coincide con lo reportado por otros estudios [190, 191]. Estas estructuras presentan diferencias significativas en su superficie expuesta, lo que influye directamente en sus propiedades, como la conductividad eléctrica.



*Figura 14. Imágenes SEM a-c) GE d-f) CB.*

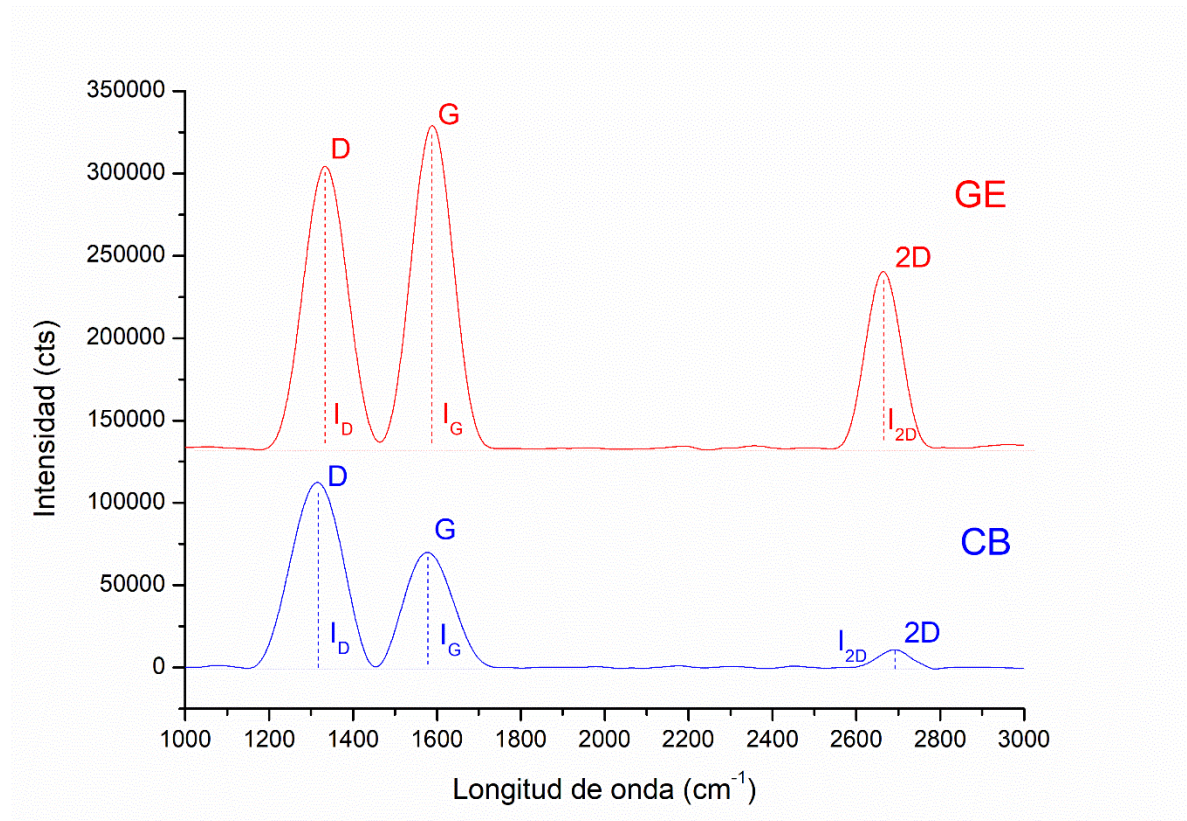
La alta superficie específica de las morfologías laminares favorece una mayor interacción entre partículas conductoras con morfología similar, lo que puede mejorar las rutas de transporte electrónico en materiales compuestos. Sin embargo, también podría incrementar la resistencia al transporte de electrones entre capas apiladas, dependiendo del grado de contacto que se produzca entre las partículas de aditivo conductor y las de LFP. Por otro lado, las partículas esféricas, aunque tienen menor superficie específica, tienden a formar redes más homogéneas y compactas, lo que puede facilitar el flujo continuo de electrones en la matriz conductora [192]. De este modo, la elección de la morfología depende del balance entre la necesidad de interacción superficial y la uniformidad de las rutas conductoras.

Para evaluar la estructura y el grado de grafitización de los aditivos conductores GE y CB se realizaron análisis mediante Espectroscopía Raman, utilizando un

microscopio confocal de alta resolución LabRamHR Evolution de Horiba Jobin Yvon. Se empleó una fuente de excitación de línea láser Edge de 633 nm con una potencia de 13.3 mW, abarcando un rango de barrido de 1000 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Estos estudios son esenciales para entender la estructura y el ordenamiento molecular de los aditivos. En contextos donde se necesita una buena conductividad electrónica e iónica, los materiales carbonosos con hibridación  $\text{sp}^2$  son preferibles a los de  $\text{sp}^3$ , ya que estos últimos pueden obstruir el paso de iones de litio debido a la distorsión estructural que presentan [193].

En los espectros Raman mostrados en la Figura 15 se observan picos característicos de las bandas D, G y 2D para GE y CB. Estas bandas están asociadas a defectos estructurales, la presencia de estructuras tipo  $\text{sp}^2$  y la cantidad de capas gráficas, respectivamente. Las diferencias en la intensidad de estos picos permiten comparar la estructura y el nivel de grafitización de cada aditivo. La banda D indica una elongación no simétrica en el anillo de carbono, mientras que la banda G surge del estiramiento de los enlaces C=C en átomos con hibridación  $\text{sp}^2$ , señalando estructuras más organizadas, tipo grafito. La relación de intensidades  $I_D/I_G$ , directamente relacionada con el ordenamiento de la estructura, muestra que un menor valor en esta relación indica una mayor proporción de regiones con hibridación  $\text{sp}^2$ , asociándose con un mayor contenido de estructuras gráficas en el material. Por otro lado, la forma, intensidad y posición de la banda 2D son indicativos de la cantidad de capas gráficas en el

material; una relación  $I_{2D}/I_G$  menor implica un mayor número de capas de grafeno [194].



*Figura 15. Espectros Raman de aditivos conductores considerados en el estudio; GE: grafito exfoliado, CB: carbon black comercial.*

Las intensidades de banda registradas para el GE y CB en el análisis Raman se listan en la Tabla 7. En el caso del GE, la predominancia del pico G indica una estructura gráfitica bien desarrollada, mientras que la presencia del pico D refleja un grado moderado de defectos o desorden estructural. En contraste, el CB presenta una banda D dominante, lo que evidencia una alta densidad de defectos y un mayor desorden en su estructura. Aunque muestra una banda G de

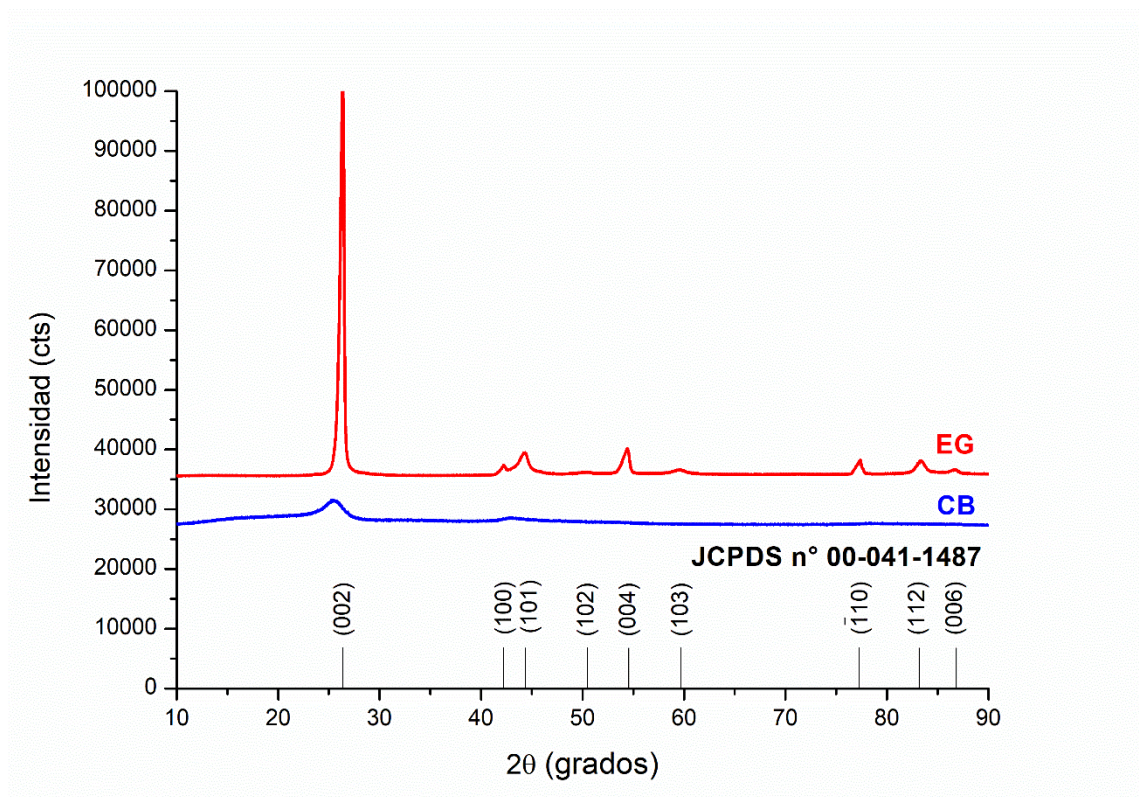
intensidad media, esta indica regiones limitadas con orden gráfico, pero en conjunto el CB posee una estructura principalmente amorfa con un nivel significativo de imperfecciones.

*Tabla 7. Intensidades de banda registradas en el análisis Raman de los aditivos conductores GE y CB.*

Aditivo conductor	I <sub>D</sub> (cts)	I <sub>G</sub> (cts)	I <sub>2D</sub> (cts)	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>
GE	170555	195179	106473	0.87	0.54
CB	111621	68913	10020	1.62	0.14

Las relaciones de intensidades I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> para GE y CB son de 0.87 y 1.62, respectivamente, lo que sugiere que el GE posee mejores propiedades conductoras debido a una mayor presencia de zonas con hibridación sp<sup>2</sup>. En cuanto a la banda 2D, su señal más débil en ambos casos indica la ausencia de grafeno monocapa. Las relaciones de intensidades I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> son de 0.54 y 0.14 para GE y CB, respectivamente, lo que demuestra que GE tiene características intermedias entre grafeno puro y grafito, mientras que el CB, con un valor extremadamente bajo de I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub>, carece de apilamientos ordenados o estructuras similares al grafeno, típico de materiales altamente amorfos [194, 195].

Finalmente, se utilizó XRD en un rango  $2\theta$  comprendido de  $15^\circ$  a  $70^\circ$ , con un paso de  $0.02^\circ$  por segundo, para estudiar la presencia de fases cristalinas en ambos aditivos conductores, cuyos difractogramas se muestran en la Figura 16. Según la base de datos JCPDS N° 00-041-1487, se verifican los picos característicos del grafito, siendo mucho más definidos en GE. Para el caso de CB, sólo se aprecia el pico característico al plano (002) ( $2\theta = 25.6^\circ$ ) de baja intensidad, lo cual indica que hay muy pocos dominios cristalinos bien definidos en el material, debido a su estructura altamente desordenada. Sin embargo, la aparición de este pico indica la presencia de capas de carbono con hibridación  $sp^2$ , aunque en forma limitada y desorganizada.



*Figura 16. Difractograma GE y CB.*

En el caso del GE, se observa que presenta una estructura más ordenada, con una mayor proporción de regiones cristalinas y gráficas, lo cual se evidencia en la alta intensidad del pico asociado al plano (002), ubicado en  $26.4^\circ$ . La posición inalterada de este pico sugiere que el proceso de exfoliación no modificó el espaciamiento entre las capas, como cabría esperar en un método físico, libre de agentes oxidantes o funcionalizantes. Así, el GE conserva la estructura típica del grafito, sin señales de oxidación ni introducción de grupos funcionales, que normalmente inducen un corrimiento del pico (002) hacia menores ángulos [196]. Se observa un leve desplazamiento hacia menores ángulos en los picos correspondientes a los planos (100) y (101), lo cual puede estar asociado a

tensiones internas o defectos generados durante la exfoliación. Estos planos están relacionados con la dimensión longitudinal 'L<sub>a</sub>' de los dominios cristalinos dentro de las capas de grafeno, y pequeños cambios en su posición pueden reflejar ligeras distorsiones en el orden estructural del plano basal [197]. Cabe destacar que el método empleado, basado en sonicación en NMP, corresponde a un proceso de exfoliación física que permite separar las láminas sin utilizar agentes químicos agresivos que puedan alterar o dañar significativamente la estructura cristalina, a diferencia de otros métodos químicos más invasivos que emplean agentes oxidantes como ácido sulfúrico o peróxido de hidrógeno [198].

Las modificaciones estructurales en los materiales de carbono influyen directamente en sus propiedades eléctricas. Por un lado, las distorsiones en los anillos de carbono pueden introducir sitios de dispersión que reducen la movilidad electrónica dentro de las capas. Por otro lado, en ciertos casos, estos defectos pueden generar estados electrónicos adicionales que favorezcan el transporte de electrones. En este contexto, la estabilidad de la distancia interplanar asociada al plano (002) tras el tratamiento de exfoliación sugiere que no hubo afectación significativa en el apilamiento de capas. Sin embargo, dado que la conductividad electrónica más relevante ocurre en el plano basal, los desplazamientos observados en los planos (100) y (101) podrían alterar dicha conductividad, generando una mayor anisotropía en el comportamiento eléctrico del material [199]. Esta anisotropía puede resultar beneficiosa o perjudicial, dependiendo de

cómo interactúen las superficies del material conductor con otros componentes presentes en el cátodo.

Los resultados de esta sección muestran que la exfoliación física del grafito permite obtener un aditivo conductor con morfología laminar y con características estructurales que podrían ser favorables en aplicaciones electroquímicas. Además, estos resultados permiten comparar las propiedades estructurales de los distintos aditivos evaluados, lo cual es relevante para su selección en la fabricación de electrodos. El análisis estructural y químico de estos aditivos abre nuevas oportunidades para diseñar arquitecturas de cátodos innovadoras que puedan aumentar su eficiencia. Estos hallazgos servirán como punto de partida para maximizar las interacciones entre los aditivos conductores y las partículas activas de distinta morfología, buscando mejorar las propiedades electroquímicas de las baterías basadas en LFP.

### 3.3 Obtención recubrimiento conductor

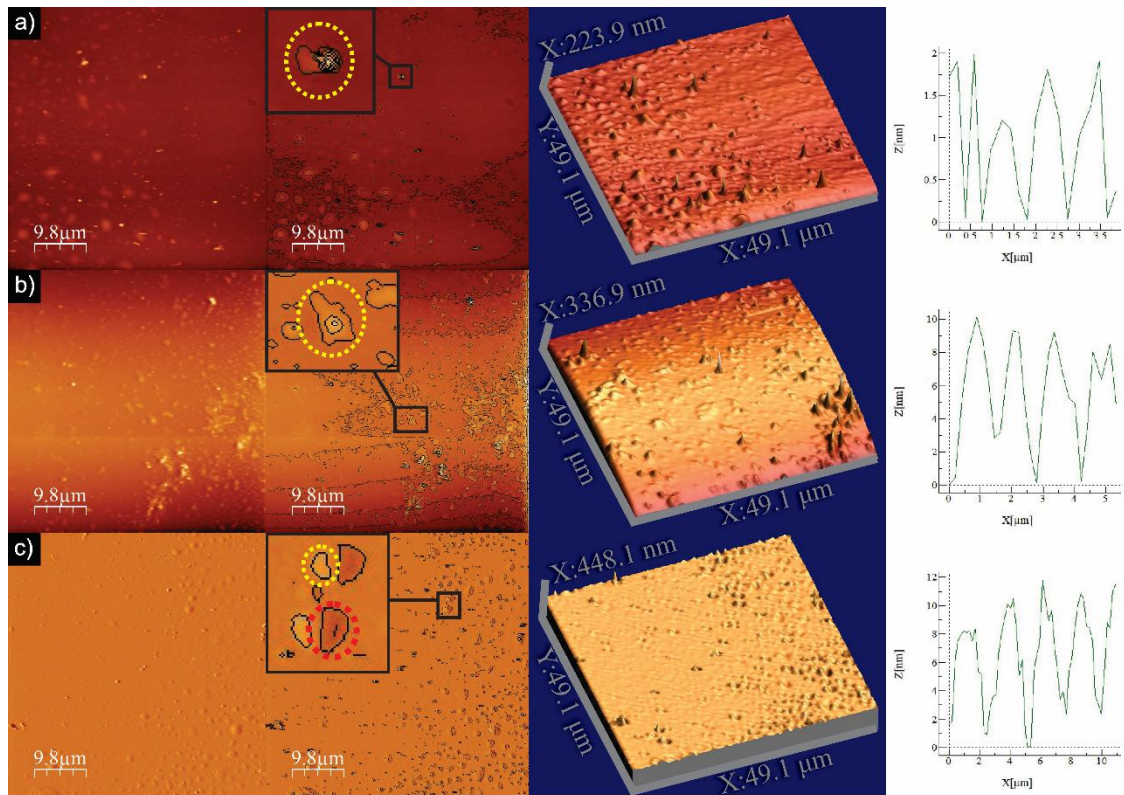
Para implementar la estrategia de recubrimiento conductor, se optó por la técnica de Deposición Física de Vapor (PVD, por sus siglas en inglés *Physical Vapor Deposition*), con el objetivo de aplicar un recubrimiento de grafito sobre películas de LFP ya formadas. Esta metodología difiere de los enfoques convencionales, en los que el recubrimiento se aplica directamente sobre partículas individuales de LFP antes de fabricar los electrodos. En este caso, en cambio, el recubrimiento se deposita una vez conformada la película, lo que permite evaluar

cómo influye esta modalidad sobre el desempeño del electrodo completo. La técnica de PVD es especialmente adecuada para el depósito de películas conductoras de carbono, ya que permite la deposición de grafito a temperaturas relativamente bajas, lo cual es beneficioso para preservar la integridad del colector de corriente de aluminio, que puede deteriorarse a temperaturas elevadas. No obstante, para lograr un recubrimiento que no exceda los 2 nm de espesor, es necesario realizar un estudio de optimización del tiempo de deposición. Este análisis es crucial para evitar la formación de una capa que no obstruya el paso de los iones de litio.

Para estudiar el tiempo necesario de depósito de grafito por PVD, se empleó un equipo de vaporización asistida por arco, LADD *Vacuum Evaporator*. Se utilizó un electrodo de grafito y se aplicó una corriente constante de 30 A para realizar el depósito de grafito sobre un sustrato de aluminio, en tres tiempos distintos: 10, 7 y 3 s. El espesor de cada recubrimiento se analizó mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés '*Atomic Force Microscopy*'), utilizando un equipo NaioAFM operando en modo de contacto.

En la Figura 17 se presentan las imágenes obtenidas por AFM, que evidencian la influencia del tiempo de depósito en la topografía final de las películas de grafito. En la muestra con menor tiempo de deposición (Fig. 17a), se observa una superficie dominada por una alta concentración de *clusters* (resaltados en amarillo) y ausencia de poros visibles. Esto indica que, en las etapas iniciales del

recubrimiento, los átomos de carbono se depositan de forma localizada sobre sitios energéticamente favorables del sustrato, como defectos o rugosidades. El crecimiento observado es coherente con un mecanismo tipo Volmer-Weber, caracterizado por la nucleación y crecimiento de islotes, sin formación de una capa continua desde el inicio. La falta de tiempo para que ocurra la coalescencia o la difusión superficial limita la homogeneidad del recubrimiento. En la muestra con tiempo de depósito intermedio (Fig. 17b), la superficie presenta una elevada inhomogeneidad, con *clusters* de distintas alturas distribuidos de manera irregular. Esto sugiere que, si bien la nucleación ocurre con rapidez, los agrupamientos no se dispersan uniformemente sobre la superficie. Este comportamiento podría estar asociado a una dinámica de deposición desequilibrada, en la que la movilidad superficial de los átomos aún es insuficiente para promover una redistribución homogénea antes de que continúe el crecimiento. Finalmente, la muestra con mayor tiempo de depósito (Fig. 17c) muestra una superficie más continua, aunque aún se observan defectos como poros (resaltados en rojo) y clusters residuales. Estos defectos podrían deberse a una transición en el mecanismo de crecimiento a medida que se incrementa el espesor de la película, afectando la organización de los átomos depositados. Conforme la película crece, se manifiestan irregularidades topográficas que reflejan la evolución del crecimiento superficial.



**Figura 17. Análisis AFM depósitos de grafito realizados a distintos tiempos a) 3 segundos b) 7 segundos c) 10 segundos**

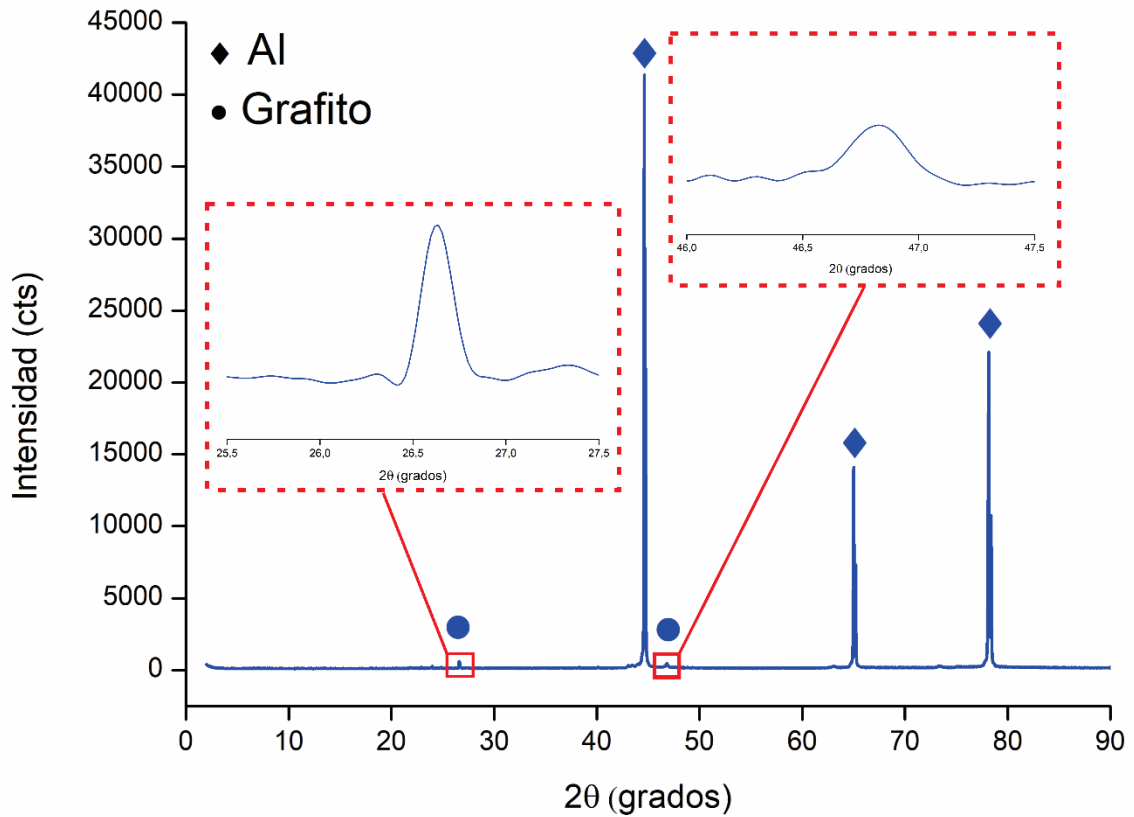
Una posible explicación común a estos comportamientos es que, durante la deposición por arco, no solo se emiten átomos individuales, sino también racimos atómicos (*clusters*), que actúan como núcleos de crecimiento. La acumulación progresiva de estos *clusters*, especialmente cuando la energía superficial no es suficiente para favorecer su difusión, puede conducir a la formación de agregados o vacíos. En este contexto, el tiempo de deposición influye tanto en la cantidad de material acumulado como en la probabilidad de aparición, evolución y coalescencia de estos sitios de crecimiento. No obstante, también pueden intervenir otros factores relacionados con la energía del proceso o la dinámica de

llegada de las especies al sustrato, que afectan la morfología final del recubrimiento. Estos resultados subrayan la importancia de optimizar los tiempos de deposición para obtener películas más continuas y con menor densidad de defectos en aplicaciones prácticas.

Al estudiar los perfiles de altura obtenidos por AFM, se determinaron espesores de 2, 10 y 12 nm para las películas de grafito correspondientes a tiempos de depósito de 3, 7 y 10 segundos, respectivamente. Estos valores fueron obtenidos a partir de mediciones realizadas en los bordes de cada muestra, donde se forma un "escalón" natural entre el sustrato y el recubrimiento, lo que permite identificar con mayor precisión el espesor efectivo de la película. Por otro lado, las alturas máximas observadas, 223.9, 336.9 y 448.1 nm para los mismos tiempos de depósito, corresponden a zonas localizadas dentro del recubrimiento, alejadas del borde, y están asociadas a la presencia de *clusters* o agrupamientos atómicos que sobresalen significativamente respecto a la superficie promedio.

Para estudiar la cristalinidad del depósito de grafito obtenido por PVD, se hizo un análisis XRD en un rango  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $90^\circ$  (Figura 18), en el cual se identifican picos asociados a las fases cristalinas de aluminio y grafito, según las bases de datos JCPDS N° 004-0787 y JCPDS N° 01-075-2078, respectivamente. Los picos de baja intensidad del grafito se deben al pequeño espesor del depósito, comparado con el espesor del sustrato. No obstante, su presencia indica que el grafito se ha depositado manteniendo su naturaleza cristalina, por lo cual no es

necesaria la aplicación de un tratamiento de calcinación posterior para mejorar la cristalinidad.



*Figura 18. Difractograma depósito de grafito por PVD*

Dado que el grafito se ha depositado manteniendo su naturaleza cristalina, se espera que el recubrimiento exhiba propiedades conductoras superiores. Esto es crucial porque una buena conductividad eléctrica en el recubrimiento permite una transferencia eficiente de electrones a través del material. En consecuencia, se espera que este recubrimiento de grafito resulte en una notable mejora del

desempeño electroquímico de las baterías de LFP, teniendo una segunda alternativa para fabricar la arquitectura 3D de LFP y C.

Cabe destacar que la aplicación del recubrimiento de grafito obtenido en esta sección se abordará a futuro de una manera no convencional. Tradicionalmente, las partículas de LFP se recubren individualmente durante o después de su síntesis. Sin embargo, en este enfoque se pretende utilizar PVD para crear un material multicapa, donde películas delgadas de LFP y grafito se depositen de forma alternada, formando una estructura laminar con disposición secuencial de capas activas y conductoras. Este método tiene como objetivo optimizar el contacto entre las partículas de LFP y las capas de grafito. Al hacerlo, se busca formar una red tridimensional interconectada que no solo mejore la conductividad electrónica, sino que también facilite el tránsito de los iones de litio a través del material.

### 3.4 Conclusiones capítulo 3

La elaboración de componentes para mejorar la conductividad electrónica de los cátodos de LFP y su respectiva caracterización, permiten concluir lo siguiente:

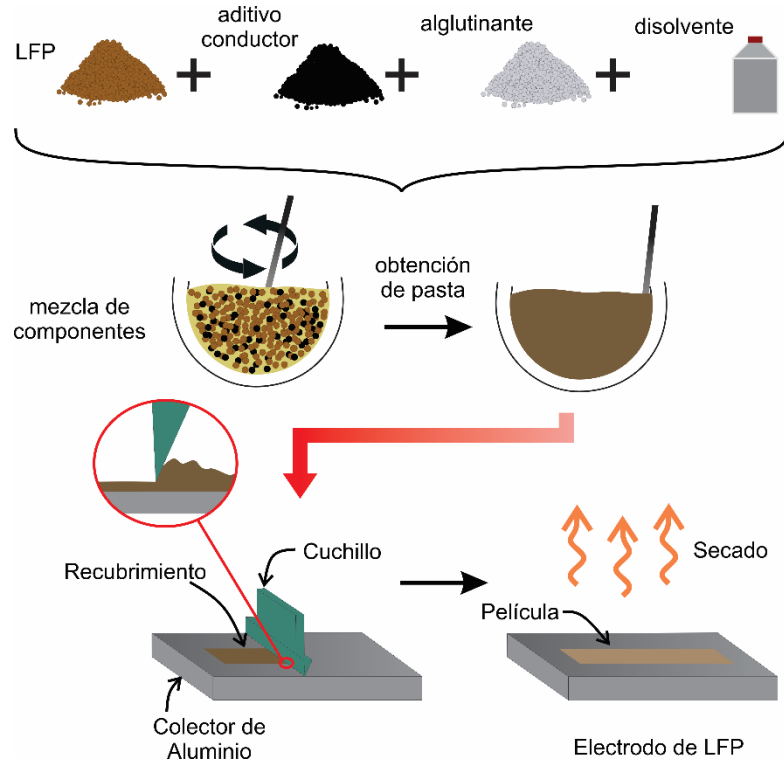
- El uso de técnicas de baja temperatura, como la exfoliación química para obtener estructuras laminares y PVD para depósitos nanométricos, ha demostrado ser efectivo para producir aditivos y recubrimientos con alto grado de grafitización. Estos métodos no solo permiten controlar las propiedades estructurales y morfológicas de los materiales obtenidos, sino

que también asegurarían una alta calidad y orden estructural en los productos finales, lo que es crucial para su aplicación en cátodos de LFP.

- Se logró analizar tres formas distintas de aditivos conductores: dos desarrolladas en este trabajo y una de origen comercial (*carbon black*). Estos materiales presentan morfologías y topografías claramente diferenciadas. En particular, el GE mostró una estructura laminar con mayor área superficial expuesta, en contraste con las partículas esféricas del CB comercial. Estas diferencias morfológicas podrían influir en el desempeño electroquímico de los cátodos, especialmente en la interacción con las partículas de LFP.
- El tiempo de depósito de grafito mediante la técnica PVD resultó ser un factor determinante tanto en el espesor como en la topografía del recubrimiento. En particular, los recubrimientos más delgados ( $\approx 2$  nm) tienden a presentar una mayor concentración de agrupamientos atómicos o racimos (*clusters*), lo que indica que, en las etapas iniciales de la deposición, los átomos de carbono se adhieren preferentemente en zonas de alta energía superficial, como defectos o rugosidades del sustrato.

## CAPÍTULO 4: PRODUCCIÓN DE CÁTODOS DE LFP Y CARBONO

El proceso convencional utilizado para la elaboración de películas de LFP es el método de Doctor Blade (Fig. 19) [39]. Esta técnica implica la mezcla de partículas de LFP, aditivos conductores y aglutinante en un disolvente, para obtener una pasta con viscosidad suficiente para ser dispersada sobre el colector de corriente de aluminio.



*Figura 19. Esquema de ruta convencional utilizada en la manufactura de cátodos de LFP mediante Doctor Blade*

Destacando la importancia del procedimiento de preparación de cátodos de LFP, este capítulo comienza con un análisis bibliográfico de las variables operacionales más relevantes en su fabricación. Este análisis sirve como base

para establecer un procedimiento experimental que permita maximizar la eficiencia y el rendimiento electroquímico del cátodo.

Posteriormente, se informa la fabricación de los cátodos utilizando diferentes combinaciones de partículas de LFP y componentes conductores previamente sintetizados y caracterizados. El objetivo principal es analizar cómo interactúan estas estructuras dentro de la película, identificando posibles efectos sinérgicos que contribuyan a mejorar la eficiencia y la estabilidad de los cátodos de LFP.

#### 4.1 Estado del arte

Durante la última década, se ha llevado a cabo una exhaustiva investigación centrada en optimizar el proceso de preparación de la pasta para mejorar la capacidad específica de los electrodos [200-202]. Gören et al. [202] analizaron publicaciones entre 2005 y 2014, observando que, dada la alta cohesión de la pasta, una proporción significativa utilizaba aproximadamente un 80-85% de material activo en su preparación, lo que lo convierte en el componente principal de la película. Esta tendencia se mantiene en la actualidad, con formulaciones que incorporan típicamente entre un 10-20% de aditivos conductores, con el fin de mejorar la conductividad electrónica sin comprometer el contenido de material activo [202]. Por su parte, el aglutinante, responsable de asegurar la adhesión al colector de corriente y la integridad estructural durante los ciclos de carga/descarga, suele representar entre el 5 y el 10% en peso de la mezcla. Exceder este rango repercute negativamente en la capacidad específica, ya que

el exceso de aglutinante dificulta el flujo de electrones y perjudica los procesos de carga y descarga [202]. Por el contrario, utilizar menos de 5% de aglutinante puede dar lugar a una adhesión insuficiente al colector de corriente, provocando el desprendimiento de la película durante la manipulación o el funcionamiento de la batería [202].

El fluoruro de polivinilideno (PVDF) es el aglutinante más utilizado para las películas LFP debido a su gran estabilidad química y estructural, que garantizan la integridad y seguridad del material a lo largo de los ciclos de la batería [203, 204]. Sin embargo, el PVDF carece de grupos funcionales que faciliten el transporte iónico, lo que lo hace inerte en términos de difusión de iones. Como consecuencia, la difusión del litio se produce indirectamente a través de los poros llenos de electrolito. Desde una perspectiva eléctrica, el PVDF es un material aislante y por tanto tampoco contribuye al transporte de electrones dentro del electrodo. Huang et al. [205] revisaron los avances en aglutinantes poliméricos alternativos para cátodos de LFP, incluidos los aglutinantes de base acuosa y conductores iónicos, que abordan los inconvenientes medioambientales y cinéticos, respectivamente. Estas alternativas, como el ionómero litiado (PSBA-Li) y el alginato sódico funcionalizado con ácido 3,4-propilendioxitiofeno-2,5-dicarboxílico (SA-PProDOT), han demostrado potencial para mejorar el rendimiento electroquímico de los cátodos de LFP. El estudio subraya la importancia de incorporar grupos funcionales (-COOH, -OH y -NH<sub>2</sub>) para mejorar

la adhesión con las partículas de LFP, facilitar la conducción del litio y garantizar la estabilidad estructural mediante la reticulación del polímero.

A pesar de las limitaciones del PVDF, su uso continúa siendo predominante en la fabricación de cátodos LFP debido a su alta estabilidad química y mecánica, así como a su compatibilidad con procesos industriales bien establecidos. Sin embargo, los avances en aglutinantes funcionales alternativos, especialmente aquellos con grupos polares y/o capacidad de conducción iónica, ofrecen ventajas importantes en términos de rendimiento electroquímico y sostenibilidad. En este contexto, la elección del aglutinante dependerá del equilibrio deseado entre estabilidad estructural, facilidad de procesamiento, impacto ambiental y desempeño electroquímico. Si bien el PVDF sigue siendo el estándar industrial, los aglutinantes poliméricos alternativos, como PSBA-Li o SA-PProDOT, representan opciones prometedoras para futuras optimizaciones en el diseño de electrodos.

El disolvente es esencial para mezclar los componentes y se evapora durante el secado de la película. Su cantidad se ajusta cuidadosamente para conseguir la viscosidad adecuada de la pasta, garantizando la facilidad de manipulación y evitando la sedimentación durante el secado [206]. El equilibrio entre la cantidad de materiales sólidos que comprenden el material activo, el aglutinante y los aditivos de carbono, y el volumen de disolvente es fundamental para mantener una mezcla suficientemente fluida. El NMP es el disolvente preferido para la

fabricación de películas LFP debido a su eficacia para disolver el aglutinante PVDF y formar una película uniforme [207]. Su capacidad para disolver eficazmente el PVDF sin reaccionar con el LFP o los aditivos conductores, junto a su punto de ebullición de aproximadamente 204°C permiten el procesado a temperaturas más bajas sin evaporación rápida [208]. Sin embargo, la toxicidad del NMP requiere una manipulación cuidadosa en entornos bien ventilados para mitigar los riesgos para la salud asociados a una exposición prolongada.

El orden de mezcla de los componentes es otro factor crucial para optimizar la capacidad específica del cátodo LFP, ya que garantiza una dispersión homogénea y evita la aglomeración. Se recomienda mezclar primero los polvos secos de LFP y los aditivos conductores, seguidos de la adición de PVDF y su disolvente, manteniendo una agitación constante [202]. Para eliminar las burbujas causadas por la agitación, la mezcla puede desairearse utilizando vacío o sonicación durante 10-30 min, dependiendo del volumen de la solución. Durante la sonicación pueden producirse aumentos de temperatura, por lo que es aconsejable realizar este paso en intervalos cortos de 5-10 minutos. Garantizar la eliminación completa de las burbujas es fundamental, ya que su presencia puede crear huecos en la película de LFP, reduciendo la capacidad específica del material al interrumpir el flujo de iones y electrones y promover potencialmente el crecimiento dendrítico del metal y su degradación. Además, las burbujas comprometen las propiedades mecánicas de la película, aumentando la susceptibilidad al agrietamiento durante la expansión y contracción térmicas.

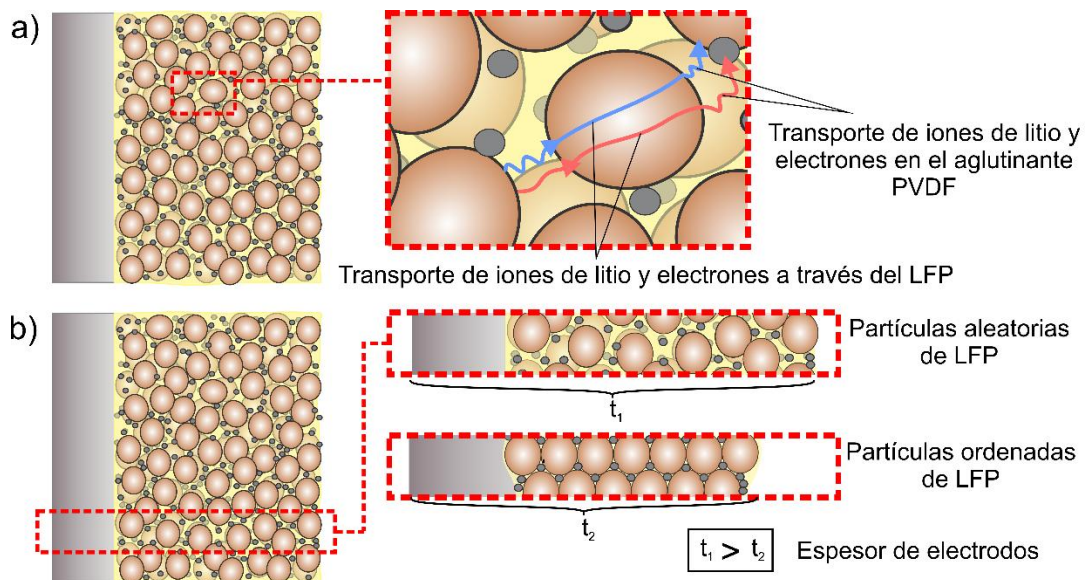
El paso final en la optimización de la capacidad específica de cátodos de LFP es el proceso de secado. El entorno debe estar libre de contaminantes para garantizar la correcta eliminación del disolvente y mantener la integridad de la película. Una atmósfera controlada con condiciones reductoras es ideal para evitar la oxidación del material activo, aunque la oxidación no suele ser un problema a temperaturas inferiores a 150 °C [23]. Es necesario un calentamiento gradual para evitar el estrés térmico y preservar la cohesión estructural. El tiempo de secado varía en función del método de secado, el espesor de la película y la viscosidad de la pasta, y debe ser el adecuado para garantizar la eliminación completa del disolvente NMP.

En el estudio de Marks et al. [209], se evaluó la influencia de las condiciones de secado sobre la masa final del electrodo, utilizándola como un indicador indirecto del contenido de solvente residual. Los resultados mostraron que la masa del electrodo secado a 120 °C durante 2 horas fue apenas un 0.08 % mayor que la de un electrodo secado a 150 °C durante 17 horas en un horno de vacío, para espesores que variaban entre 76  $\mu\text{m}$  y 406  $\mu\text{m}$ . Esta diferencia mínima sugiere que un secado prolongado en condiciones más exigentes no aporta beneficios significativos, por lo que un secado moderado podría ser suficiente para lograr una adecuada eliminación del solvente, optimizando el tiempo de procesamiento y el consumo energético. Por su parte, el análisis de Gören et al. [210] evidenció que, en hornos convencionales (sin atmósfera reductora ni sistema de vacío), se suelen emplear temperaturas entre 50 °C y 120 °C, con tiempos de secado que

oscilan entre 1 y 24 horas. No obstante, los autores destacan que aún es necesario evaluar sistemáticamente la influencia de estas condiciones de secado en la preparación de electrodos, a fin de optimizar esta etapa del proceso. Otros protocolos comunes reportan el uso de temperaturas de 80 °C o 120 °C durante toda la noche [211, 212].

Aunque la mayoría de los estudios se centran en modificar aspectos composicionales o estructurales de los cátodos de LFP para mejorar la conductividad electrónica o iónica, comprender y controlar los parámetros involucrados en la fabricación de la película también resulta fundamental para maximizar su desempeño electroquímico. La disposición y uniformidad del cátodo influyen en el contacto entre los componentes, mejorando la transferencia electrónica e iónica durante los ciclos de carga y descarga. No obstante, el método convencional de fabricación plantea retos relacionados con el rendimiento electroquímico. En primer lugar, la inclusión de materiales inactivos en el proceso de fabricación reduce la densidad energética y la potencia de la batería, especialmente si se considera que, según lo reportado por Gören et al. [210], la proporción típica en la formulación de electrodos LFP varía entre 60-95 % de material activo (LFP), 2-25 % de aglutinante (PVDF) y 3-30 % de aditivo conductor [208]. En segundo lugar, la distribución aleatoria de las partículas en la pasta, la cual es difícil de controlar durante el proceso de fabricación, dificulta la formación de una red conductora eficiente, lo que provoca un contacto limitado entre las partículas debido a la presencia del aglutinante [213-215]. Esto aumenta

la resistencia para los iones de litio y los electrones a altas velocidades de corriente, ya que encuentran obstáculos al atravesar el aglutinante polimérico, como se ilustra en la Figura 20a. Por otro lado, el cátodo de una LIB suele ser más grueso que el ánodo de grafito, ya que los cátodos LFP suelen tener capacidades específicas inferiores a las de los ánodos, siendo necesario añadir material catódico adicional para equilibrar las cargas [83]. En consecuencia, aumentar la masa activa de los LFP para conseguir electrodos más gruesos puede mejorar la densidad energética global de la célula al incorporar más material activo. Sin embargo, los electrodos más gruesos presentan retos en el transporte iónico y electrónico, que pueden dificultar la difusión del ion-litio y reducir la eficiencia, especialmente en condiciones de carga rápida. Además, las distribuciones no uniformes del estado de carga (SOC, del inglés '*State of Charge*') en el electrodo pueden acelerar la degradación y comprometer la estabilidad a largo plazo de los ciclos. Aunque una mayor masa activa es ventajosa para determinadas aplicaciones, la optimización de los parámetros de diseño del electrodo, como la porosidad y las vías conductoras, es esencial para mitigar estas limitaciones y maximizar el rendimiento. La Fig. 20b ilustra cómo el ordenamiento controlado de las partículas en electrodos LFP puede reducir eficazmente el espesor del electrodo, acortando así las distancias de transporte de iones y electrones y mejorando las propiedades generales de transporte. Controlar este ordenamiento es clave, ya que optimiza la eficiencia de la transferencia de carga, maximizando el rendimiento del electrodo.



**Figura 20.** Efectos del ordenamiento del electrodo LFP sobre a) la conductividad iónica y electrónica b) el espesor del electrodo.

En el artículo publicado por Zhou et. al [81] mostraron un procedimiento para la alineación de plaquetas de LFP orientadas en dirección b, mediante la aplicación de un campo magnético durante el secado. El comportamiento paramagnético del LFP, debido a la alta susceptibilidad magnética de su eje b, permitió reducir el espesor del electrodo, mejorando la cinética de los iones de litio en su interior, debido al rápido traspaso entre una partícula y otra.

A continuación, se describe el procedimiento experimental para la fabricación de cátodos de LFP y carbono (LFP/C), el cual se divide en dos metodologías distintas, según el tipo de componente de carbono empleado. Los cátodos que incorporan LFP y aditivos conductores se fabrican siguiendo un método similar al tradicional, mientras que los cátodos que combinan LFP con un depósito conductor de carbono se elaboraron mediante una técnica diferenciada, que

involucra la deposición secuencial de capas para crear una estructura tipo sándwich. El objetivo de emplear distintas rutas de fabricación de películas es identificar la distribución óptima de los componentes, con el fin de mejorar el comportamiento electroquímico del cátodo

#### 4.1 Obtención de cátodos LFP/C por método convencional

Para obtener cátodos de LFP/C, es decir, utilizando LFP y aditivos conductores, se han establecido diferentes configuraciones de material activo y aditivo conductor, con la finalidad de elaborar cátodos con diferente distribución de estructuras. Para esto, la pasta se preparó utilizando polvos de LFP adquiridos por vía hidrotermal o comercial (LFP1/180-7 o LFPC), aditivos de carbono obtenidos mediante exfoliación química o por vía comercial (GE o CB) y PVDF (Sigma Aldrich) con una relación 80:10:10 en masa. Con base en el artículo de Gören et. Al [202], se utilizó NMP (Sigma Aldrich) como solvente, en una proporción de 2.25 mL por cada 1 g de material sólido. En este caso, se utilizaron 0.5 g de material sólido, que incluyen 0.4 g de LFP, 0.05 g de PVDF y 0.05 g de aditivo de carbono. Una vez mezclados todos los componentes, la pasta fue homogeneizada manualmente durante 30 min, para asegurar una buena dispersión de componentes. Posteriormente, la pasta, que no supera los 2 mL en volumen, fue sometida a un proceso de sonicación durante sólo 5 minutos para eliminar posibles burbujas generadas durante el proceso de agitación y mezclado. La pasta fue depositada en un colector de corriente de aluminio de 15

$\mu\text{m}$  de espesor como sustrato, el cual fue previamente lavado y cuidadosamente lijado (grano 2000) para generar una mayor rugosidad en la superficie, y mejorar la adhesión de la pasta.

Se ha seleccionado la misma técnica utilizada en el artículo [216] para esparcir la pasta sobre el colector de corriente, conocida como serigrafía, para lo cual se utilizó una escobilla de goma y una malla de poliéster de 200 hilos por cm. Finalmente, las películas fueron secadas bajo diferentes condiciones: en un horno convencional (sin atmósfera controlada) a  $60^\circ\text{C}$  durante la noche, o expuestas a un campo magnético de 0.8 T durante 24 h a temperatura ambiente (al aire), para inducir el reordenamiento de las partículas paramagnéticas de LFP, similar al procedimiento realizado en el trabajo de Zhou et al. [81], en el cual se utilizó un campo de 0.5 T. En este caso, las películas tratadas bajo campo magnético fueron sometidas posteriormente a un secado adicional de 30 minutos en horno convencional, con el fin de asegurar la eliminación completa del solvente residual. Adicionalmente, se utilizó un campo magnético superior al empleado en el estudio de referencia, con el objetivo de mejorar la orientación de partículas de LFP con morfología de placa durante el secado de la película. La nomenclatura utilizada para las diferentes combinaciones de material activo, aditivo conductor y tipo de secado se muestra en la Tabla 8. Cabe destacar que, con el fin de simplificar la descripción en los análisis posteriores, las partículas con morfología de placa obtenidas por síntesis hidrotérmal (LFP1/180-7) se denominarán en adelante como **LFPH**:

*Tabla 8. Combinaciones para fabricación de películas de LFP/C y su nomenclatura*

Muestra	Material activo	Aditivo conductor	Secado
LFPH/GE/CM	LFPH	GE	Campo magnético a 25°C
LFPH/GE	LFPH	GE	Secado en horno a 60°C
LFPH/CB/CM	LFPH	CB	Campo magnético a 25°C
LFPH/CB	LFPH	CB	Secado en horno a 60°C
LFPC/GE/CM	LFPC	GE	Campo magnético a 25°C
LFPC/GE	LFPC	GE	Secado en horno a 60°C
LFPC/CB/CM	LFPC	CB	Campo magnético a 25°C
LFPC/CB	LFPC	CB	Secado en horno a 60°C

Los cátodos obtenidos se analizaron mediante XRD en un rango  $2\theta$  de 10° a 80° para analizar si existió reordenamiento facetario de las partículas de LFP en las películas, cuyos difractogramas se muestran en la Figura 21. En todos los casos se observa la aparición de dos picos asociados al colector de corriente de aluminio, en 65.1° y 78.3° (JCPDS N° 00-004-0787). Las muestras que contienen GE muestran un pico característico de grafito en 26.5° (JCPDS N° 00-041-1487), correspondiente a su plano cristalino principal, (002). Aquellas películas que

contienen CB no muestran aparición de picos característicos asociados a estructuras carbonosas, debido a su estructura altamente amorfa. En las películas que contienen LFPC se observa el mismo patrón de intensidades relativas que en el LFPC en polvo, que incluyen la presencia de la fase  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (JCPDS N° 01-078-1106). Para el caso de las películas que contienen LFP1/180-7, se sigue apreciando con una alta intensidad el pico asociado a la fase deslitiada FP (JCPDS N° 00-029-0715 y 00-030-0659) en  $2\theta$   $31.4^\circ$ . No obstante, su intensidad ha disminuido respecto a la intensidad de los picos asociados a la fase LFP (JCPDS N° 00-040-1499), producto del aumento de la intensidad relativa del plano (020). Esto evidencia una orientación preferencial en todas las películas compuestas por partículas LFPH, ya que el pico correspondiente al plano (020) en el LFP ( $2\theta = 30.1^\circ$ ) es aquel que muestra una mayor intensidad respecto a los otros picos del mismo compuesto. Esto se explica por el reordenamiento de las partículas en medio de la película durante el proceso de secado, debido a su morfología de tipo placa, las cual presenta una alta susceptibilidad al reordenamiento por sus dimensiones.

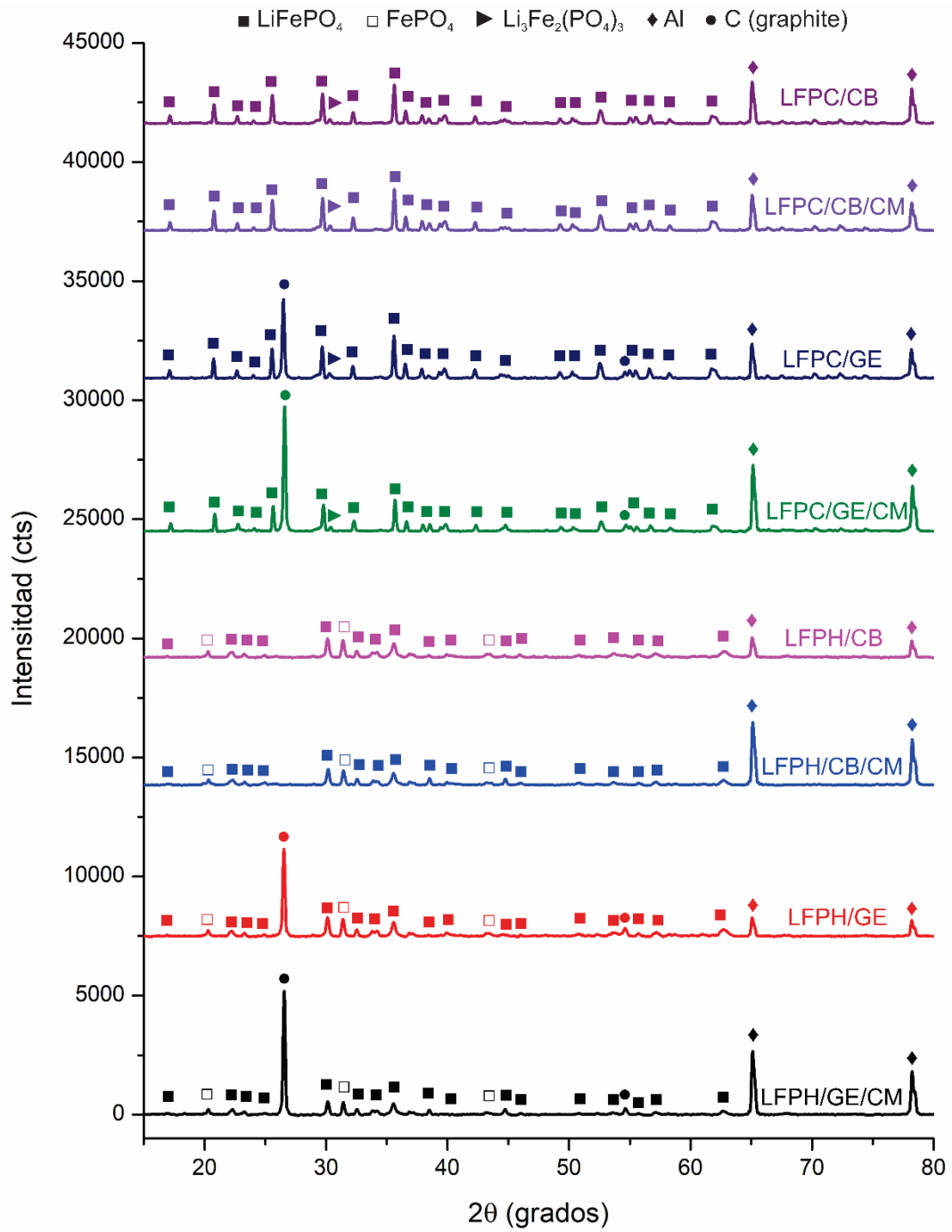


Figura 21. Difractogramas películas LFP/C

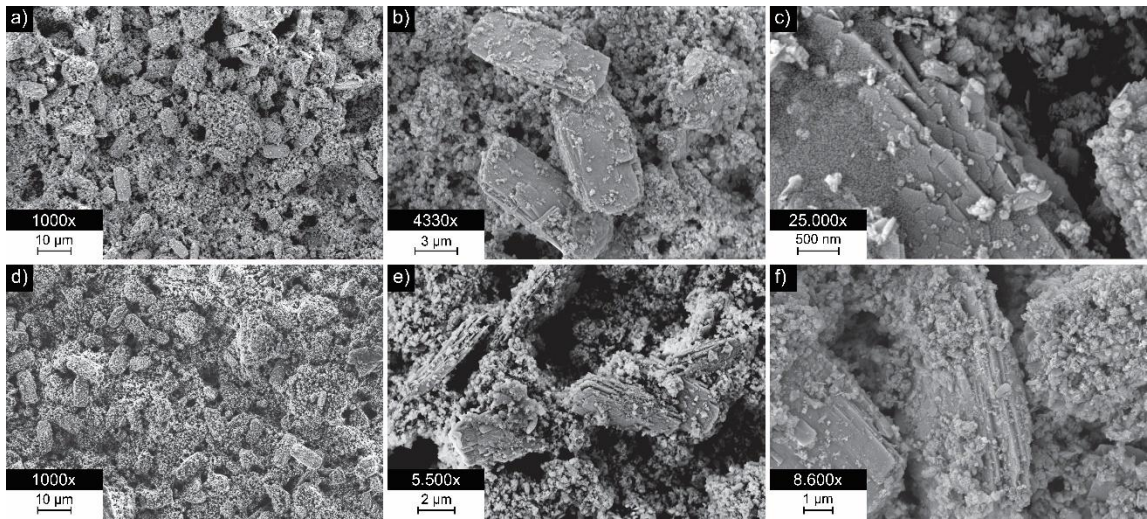
Cabe destacar que, incluso en las películas con LFPH secadas sin aplicación de campo magnético, se observa una mayor intensidad del plano (020). Esto puede atribuirse a un reordenamiento parcial inducido por efectos gravitacionales y sedimentación durante el secado. Dado que las partículas de LFP con morfología de placa presentan una anisotropía morfológica significativa, es posible que, bajo la influencia de su propio peso y en presencia de una viscosidad de pasta moderada, tiendan a acomodarse de forma paralela al sustrato para minimizar la energía del sistema. Este tipo de reordenamiento puede favorecer la orientación basal de las partículas durante el secado, sin embargo, aún se requiere un análisis más detallado a nivel microestructural para determinar en qué medida este mecanismo, basado en la sedimentación natural, resulta más o menos eficiente que la orientación inducida mediante un campo magnético.

En el caso de las películas que contienen LFPC, también se observa la presencia del pico asociado al plano (020), sin embargo, su intensidad no predomina en el patrón de difracción, pues es superada por la del pico asociado al plano (311) ( $2\theta = 35.6^\circ$ ). Esto sugiere que las partículas con morfología esferoidal tienden a orientarse de manera aleatoria, incluso bajo la aplicación de un campo magnético durante el secado, debido a que su geometría más simétrica no facilita el reordenamiento direccional.

Mediante análisis de XRD no se aprecian diferencias significativas en cuanto a las películas que fueron secadas bajo la aplicación de un campo magnético,

versus las que se secaron en su ausencia. Sin embargo, los estudios micro y nanoestructurales realizados mediante Microscopía Electrónica con Emisión de Campo (FESEM, del inglés '*Field Emission Scanning Electronic Microscope*') en las películas que contienen LFPH como material activo, permiten identificar ciertas diferencias en la organización de las partículas, dependiendo de las condiciones de secado. En las imágenes FESEM de menor aumento, (Figuras 22a y 22d), correspondientes a las películas secadas con y sin campo magnético, respectivamente, no se observan diferencias evidentes a simple vista, ya que a dichos aumentos resulta difícil distinguir a las partículas de LFP y las del aglutinante. No obstante, al analizar las imágenes a mayores aumentos (Figuras 22b y 22e), si se evidencian estructuras micrométricas, con distintas orientaciones. En la Figura 22b, correspondiente a la película secada con campo magnético, se observa una mayor alineación paralela de las facetas de las partículas respecto al colector de corriente, mientras que en la Figura 22e, donde no se aplicó campo, la orientación de las facetas resulta más aleatoria. Finalmente, las Figuras 22c y 22f, que corresponden a acercamientos de estas estructuras observadas en las películas secadas con y sin campo magnético, respectivamente, permiten confirmar que estas estructuras micrométricas están formadas por el apilamiento de partículas nanométricas de LFPH, y que presentan un espesor aproximado de 1  $\mu\text{m}$ . Este comportamiento se atribuye a la anisotropía morfológica de las partículas de LFP con forma de placa, las cuales tienden a alinearse paralelamente al sustrato durante el proceso de secado. Esta

alineación es favorecida por efectos como las fuerzas capilares, que surgen por el gradiente de tensión superficial en la película húmeda y tienden a orientar las partículas en la dirección que minimiza la energía del sistema. Además, en ciertos casos, esta orientación puede verse reforzada por la aplicación de un campo magnético, lo cual concuerda con la teoría de que el eje de mayor susceptibilidad magnética, en este caso, el eje *b*, tiende a alinearse con el campo aplicado en materiales paramagnéticos como el LFP [217].



*Figura 22. Imágenes FESEM películas con LFPH secadas en diferentes condiciones a-c) bajo campo magnético a 25°C d-f) en horno convencional a 60°C*

Para estudiar la dispersión de los distintos componentes en las películas fabricadas, se utilizó un FESEM acoplado a un sistema de EDS, ZEIS GeminiSEM 360. Estos análisis, más conocidos como ‘mapas de distribución de elementos’ (del inglés ‘*mapping*’), permiten identificar la distribución de los

distintos componentes microestructurales de las películas compuestas por LFP y aditivos conductores, a partir de la dispersión de elementos.

Las imágenes de la Figura 23, complementadas por el Anexo I, muestran que las partículas de LFP se encuentran distribuidas de forma relativamente homogénea en las películas, aunque se identifican algunas zonas con menor densidad de material activo. Estas áreas coinciden con la presencia de grandes aglomerados de GE, como puede observarse en las Figuras 23a y 23b, lo que sugiere que, durante el proceso de mezcla, parte del GE tiende a acumularse localmente. A pesar de esto, también se observan regiones donde el GE se encuentra bien disperso, contribuyendo potencialmente a una red conductora efectiva. Las imágenes permiten apreciar una buena compactación general entre las distintas fases, lo cual es favorable en términos de conectividad eléctrica, un aspecto clave para optimizar la respuesta del electrodo tanto a bajas como a altas tasas de corriente. Además, se observa una notable predominancia de la fase LFP en la mayor parte del área analizada, lo que resulta beneficioso desde el punto de vista de la actividad electroquímica, al asegurar una adecuada disponibilidad de material activo para los procesos de carga y descarga.



Las películas que contienen LFPH y CB (Fig. 23c-d) presentan una distribución visualmente homogénea del aditivo conductor, lo cual es deseable para la conductividad eléctrica. Sin embargo, algunas regiones podrían sugerir una menor densidad local de partículas de LFPH, lo que eventualmente podría traducirse en una mayor polarización del electrodo durante el funcionamiento [218]. Esta observación, aunque sutil, podría ser relevante en el contexto de la conectividad electrónica del material activo. Como se mencionó anteriormente, la aplicación de un campo magnético durante el secado da como resultado películas con partículas reorientadas preferencialmente. No obstante, en las imágenes de la Figura 23a y Figura 23c se observa la presencia de grietas en medio de las películas secadas bajo esta condición, las cuales podrían estar asociadas principalmente a la morfología anisotrópica de las partículas de LFP con forma de placa. Este tipo de morfología favorece una alineación densa y direccional durante el secado, lo que puede generar tensiones internas al momento de la evaporación del solvente, especialmente en zonas donde se acumulan partículas alineadas. Si bien la aplicación del campo magnético durante el secado contribuye a dicho ordenamiento, no sería la única causa de la formación de grietas, sino un factor que potencia la orientación de las partículas y, por tanto, podría acentuar estos efectos cuando se combinan con las fuerzas capilares propias del proceso de secado. Cabe destacar que, incluso en las muestras sin campo magnético, se observan indicios de microgrietas o patrones que sugieren tensiones internas similares, lo que refuerza la hipótesis de que la morfología

anisotrópica del LFP desempeña un papel clave en este comportamiento, más allá de la influencia del campo aplicado.

En la Figura 24, complementada por el Anexo J, se muestran las películas que contienen partículas esferoidales de LFPC como material activo, donde se evidencia con claridad que hay una alta aglomeración tanto de estas partículas como del aditivo conductor, dejando gran cantidad de zonas con mayor concentración de LFP que otras. Se observa también una alta porosidad en el material. Cuando el aditivo conductor es GE laminar (Fig. 24a-b) se observa una alta aglomeración de las diferentes estructuras, que conlleva a una distribución heterogénea de componentes en la película. La falta de compatibilidad entre las morfologías de ambas fases parece dificultar una mezcla uniforme, lo cual se traduce en una distribución irregular de material activo y aditivos conductores.

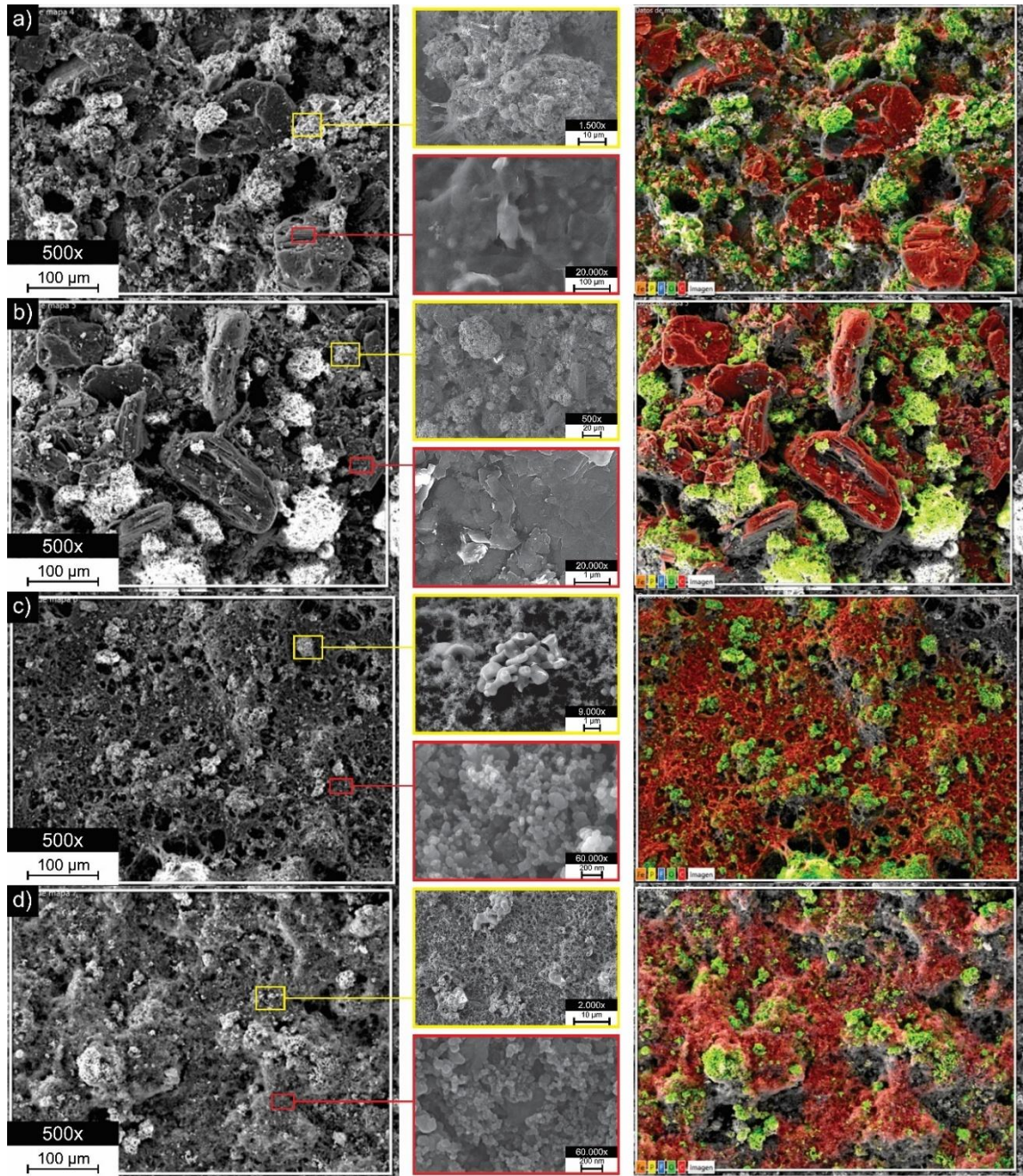


Figura 24. Mapping de películas LFP/C a) LFP/GE/CM b) LFP/GE c) LFP/CB/CM d) LFP/CB

Cuando se utiliza CB (Fig. 24c-d) se observa una mejor distribución de la fase conductora, sin embargo, las partículas de LFP aún tienden a aglomerarse de forma significativa. Esta aglomeración podría dar lugar a zonas localizadas con menor conductividad electrónica e iónica, debido a las grandes distancias que deben viajar los iones de litio para trasladarse, incrementando la polarización en el material. En este caso, las películas con LFPC no mostraron claras diferencias respecto a la aplicación de un campo magnético durante el secado. Adicionalmente, además de la distribución heterogénea de las fases componentes, se observa una alta porosidad, que puede ser debido a la morfología esferoidal del material activo, que dificulta el empaquetamiento compacto durante el proceso de secado. En contraste con partículas de morfología laminar, las partículas esferoidales generan espacios vacíos más grandes entre ellas, lo cual explica la formación de películas con mayor porosidad. Este fenómeno se ve acentuado por la presencia de aditivos conductores con diferente morfología, debido a la falta de afinidad entre las superficies de los distintos componentes. Esto desencadena dos grandes efectos perjudiciales para la batería: disminución de su densidad energética por la pérdida de espacios para almacenar energía, y una conectividad electrónica e iónica limitada por la ausencia de fases y espacios vacíos de gran tamaño en algunas zonas.

La combinación de diferentes materiales activos y aditivos conductores para la elaboración de cátodos indica que la dispersión de los componentes depende de la compatibilidad de sus morfologías. Cuando se combinan estructuras laminares tanto de material activo como de los aditivos conductores, hay una mejor dispersión y compactación en la película, lo cual aseguraría un traspaso más directo de iones y electrones durante los procesos de carga y descarga. Por otro lado, cuando se combinan estructuras con morfologías totalmente opuestas (laminares con esferoidales) se genera una mayor cantidad de zonas con diferentes concentraciones de LFP y C, lo cual induce a efectos de polarización. Finalmente, cuando se combinan las morfologías esferoidales, se obtienen películas con alta porosidad y aglomeración, lo cual, en términos de rendimiento electroquímico podría favorecer una alta polarización en el electrodo y proporcionar una cinética iónica y electrónica más lenta, por la ausencia de espacios que permitan el paso de electrones.

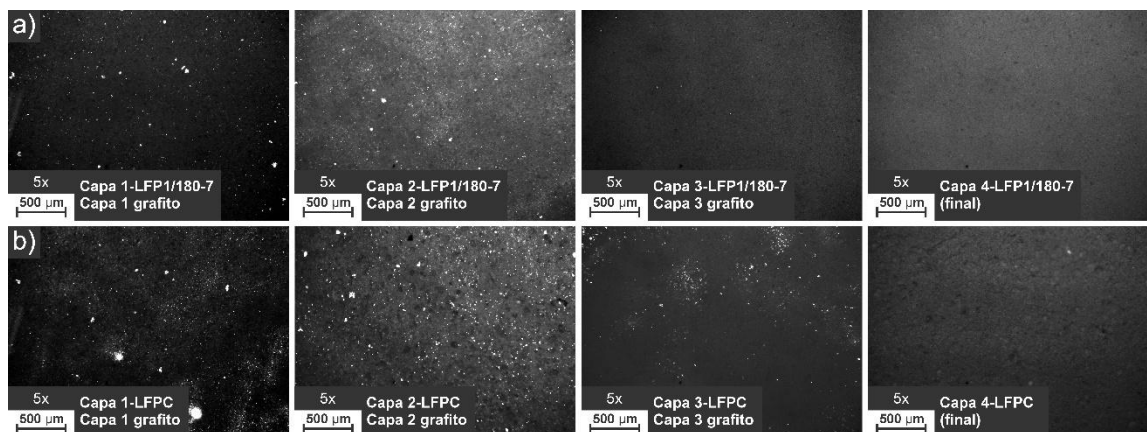
#### 4.2 Obtención de cátodos LFP/C multicapa

Para probar otra alternativa a las distintas configuraciones de cátodos LFP/C, a continuación, se detalla la construcción de un electrodo multicapa, utilizando la estrategia de recubrimiento conductor sobre películas de LFP, de manera alternada. En este caso, el objetivo es obtener cátodos con capas de LFP altamente compactadas y ordenadas entre las capas de grafito, por lo que se emplearon exclusivamente configuraciones en las que se aplicó un campo magnético para favorecer dicha compactación.

La fabricación de este cátodo multicapa comienza con la preparación de la pasta a depositar, compuesta por partículas de LFP y un aglutinante. Se mezclaron 95% polvos de LFP (LFPH o LFPC) con 5% en masa de PVDF. Para alcanzar condiciones análogas de composición de mezcla a las pastas preparadas previamente, se añadió 2.25 mL de NMP por cada gramo de material sólido. En esta mezcla, se combinaron 0.45 g de LFP, 0.05 g de PVDF y 1.1 mL de NMP, y se homogeneizaron manualmente durante 30 minutos, seguido de un tratamiento de sonicación por 5 minutos. Antes de la deposición de la primera capa de LFP, y repitiendo el procedimiento de la sección anterior, el colector de corriente de aluminio fue meticulosamente lijado y lavado para mejorar la adhesión entre capas. La pasta de LFP se aplicó sobre el colector de corriente usando serigrafía, empleando una malla de 400 hilos por cm para lograr una película más delgada que las convencionales, fabricadas en la sección anterior. Las películas resultantes se secaron bajo un campo magnético de 0.8 T durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se aplicó un recubrimiento de grafito mediante PVD asistido por arco en condiciones de alto vacío ( $\sim 10^{-5}$  mbar), utilizando una corriente de 30 A durante 3 segundos. Este proceso de deposición alternada de LFP y grafito se repitió hasta formar un total de tres capas de grafito y cuatro de LFP, resultando en dos electrodos multicapa diferentes: uno combinando LFP1/180-7 con grafito y otro con LFPC y grafito. En este caso, el objetivo es obtener cátodos con capas de LFP altamente compactadas y ordenadas entre las capas de grafito, por lo que se emplearon exclusivamente

configuraciones en las que se aplicó un campo magnético para favorecer dicha compactación estructural.

Para analizar la porosidad de las películas entre deposición de capas, se utilizaron imágenes de microscopía óptica adquiridas con un microscopio metalográfico OLYMPUS Lab. Como muestra la Figura 25, las primeras capas de material activo presentan alta porosidad debido a la densa malla de poliéster, que impide la deposición completa del material sobre el colector de corriente. Cabe mencionar que esta estructura porosa es intencional, buscando formar una película de LFP lo más delgada posible, idealmente en monocapas de partículas de LFP. Los poros facilitan que el recubrimiento de grafito se interconecte entre capas, mejorando la conductividad eléctrica tanto horizontal como transversalmente.



*Figura 25. Fotografías de electrodos multicapa con diferente material activo a) LFP1/180-7 b) LFPC*

A medida que se añaden más capas, se observa una mayor homogeneidad en la superficie de los electrodos. Sin embargo, hay diferencias notables en la homogeneidad entre ambos; el electrodo con LFPH (Fig. 25a) muestra una superficie final más uniforme en comparación con el LFPC (Fig. 25b). Esta variación se atribuye a las diferencias en el tamaño y morfología de las partículas de los materiales activos, donde LFPC tiende a formar aglomerados esféricos de hasta 8  $\mu\text{m}$ , mientras que las partículas de LFPH son estructuras apiladas de no más de 3  $\mu\text{m}$  de largo, tal como se analizó en las secciones previas.

A partir de las distintas configuraciones de películas fabricadas, incluyendo cátodos con GE y CB, así como aquellos con arquitectura multicapa tipo sándwich, el siguiente paso será estudiar cómo estas diferentes distribuciones de componentes influyen en el rendimiento electroquímico de los cátodos de LFP. Este enfoque permitirá identificar cuál de las arquitecturas evaluadas ofrece un mejor desempeño en términos de conductividad, capacidad específica y estabilidad cíclica, sentando así las bases para optimizar la configuración estructural de los cátodos en futuras aplicaciones.

#### 4.3 Conclusiones

La elaboración de películas con diferente configuración de material catódico y aditivos conductores, y su respectiva caracterización, permiten concluir lo siguiente:

- Las partículas de LFP con morfología de placa tienden a apilarse entre sí durante la fabricación de las películas, formando estructuras más grandes, mientras que las partículas esferoidales tienden a aglomerarse de forma irregular, lo que resulta en electrodos de mayor porosidad.
- La aplicación de un campo magnético durante el secado de las películas incrementó la intensidad del pico (020) de la fase LFP, en las muestras que contenían LFPH, indicando una orientación preferencial. En contraste, las películas con LFPC no mostraron cambios significativos en este aspecto.
- La morfología anisotrópica de las partículas de LFP en combinación con la aplicación de un campo magnético durante el secado, podría generar tensiones internas en la película.
- Las películas fabricadas con LFP de placa presentaron una distribución más homogénea de los componentes, mientras que las películas con LFP de morfología esferoidal mostraron una mayor heterogeneidad. Adicionalmente, cuando se combinan partículas de LFP con aditivos conductores de morfologías diferentes, la heterogeneidad en la distribución de componentes es mayor.
- Las variaciones en el proceso manual de serigrafía indudablemente implicaron ciertas limitaciones en el control de variables operacionales, como la presión aplicada y la velocidad de arrastre, lo que podría haber ocasionado diferencias notables en la homogeneidad de las películas,

influenciada también por las características de la malla. Estas limitaciones podrían superarse mediante el uso de serigrafía automatizada y estudios más profundos que permitan optimizar la relación entre la formulación de la pasta, la malla empleada y la uniformidad de las películas obtenidas.

- La porosidad inherente en las capas de LFP del electrodo multicapa podría facilitar una interconexión efectiva de las redes de carbono a través del material, lo que podría mejorar significativamente la conductividad eléctrica.

## **CAPÍTULO 5: DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO DE BATERÍAS LFP/C**

El análisis del rendimiento electroquímico de las baterías LFP resulta fundamental para evaluar la viabilidad de los materiales y arquitecturas propuestas en esta investigación. Dicho rendimiento está fuertemente condicionado por dos parámetros clave: la conductividad electrónica y la difusividad iónica dentro del electrodo. En este capítulo se busca examinar si las modificaciones estructurales introducidas en los cátodos, como la incorporación de distintos tipos de carbono conductor, el secado asistido por campo magnético o el diseño de estructuras multicapa tipo sándwich, permiten mejorar estas propiedades, especialmente bajo condiciones de carga rápida.

Para ello, además de los ensayos galvanostáticos convencionales de carga y descarga, se incorporan técnicas electroquímicas complementarias que ofrecen una visión más detallada de los procesos de transporte y de las limitaciones cinéticas dentro del sistema. Estas herramientas analíticas permiten establecer comparaciones más rigurosas entre los diferentes materiales y configuraciones, y resultan claves para comprender los mecanismos que determinan la capacidad específica, eficiencia energética y estabilidad ciclable de las celdas.

El capítulo comienza con una breve introducción a las principales técnicas electroquímicas utilizadas en el estudio de baterías LFP, destacando sus principios, alcances y limitaciones. Asimismo, se presenta una revisión concisa de los avances recientes reportados en la literatura, con el fin de establecer un

marco de referencia teórico que facilite una interpretación más sólida de los resultados experimentales obtenidos en esta investigación.

### 5.1 Estado del arte

En el estudio de las baterías LFP, diversas técnicas se han consolidado como herramientas fundamentales para evaluar su rendimiento electroquímico, tales como Voltametría Cíclica (CV, del inglés '*Cyclic Voltammetry*'), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, del inglés '*Electrochemical Impedance Spectroscopy*'), y pruebas de carga-descarga galvanostática, que proporcionan información acerca de la reversibilidad electroquímica, procesos resistivos internos, y capacidad específica durante el ciclaje, respectivamente.

En las pruebas de CV se aplica un barrido de potencial en un rango de voltaje y la respuesta del sistema se mide en forma de corriente [219]. La presencia de picos anódicos y catódicos describen las reacciones de intercalación y desintercalación de litio, lo cual confirma la presencia y reversibilidad de un sistema bifásico [219, 220]. La distancia entre picos característicos de oxidación y reducción ( $E_{ox} - E_{red}$ ) indica qué tan reversible es el sistema. Una menor separación entre ellos sugiere una mejor cinética de reacción y una menor polarización en el material, lo cual está directamente relacionado con la resistencia interna del sistema. La forma y simetría de los picos entregan información sobre la capacidad de carga y descarga de la batería, por lo cual, cuando estos son simétricos y definidos, significa que tanto la reacción de

oxidación como la de reducción ocurren con la misma facilidad [48, 56, 58]. Estudios indican que la reversibilidad es máxima cuando la velocidad de barrido es lenta, del orden de  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ , dado que hay tiempo suficiente para que las especies reactivas alcancen el equilibrio [221].

La técnica CV también permite calcular el valor del coeficiente de difusión mediante la ecuación de Randles-Sevcik (Ec. 3) [48, 56, 58]:

$$D_{Li} = \left( \frac{I_p}{2.69 \times 10^5 v^{1/2} n^{3/2} A C_{Li}} \right)^2 \quad (3)$$

$I_p$  es la corriente de pico (A),  $v$  es la velocidad de barrido ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $n$  es el número de electrones transferidos por mol ( $n=1$  para litio),  $A$  es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ), y  $C_{Li}$  es la concentración de iones en el LFP ( $\text{mol cm}^{-3}$ ). A través del uso de esta ecuación se puede comparar directamente la cinética de los iones de litio de distintas baterías en un mismo sistema, para determinar la configuración catódica que permite optimizar dicho factor.

EIS es una herramienta fundamental para analizar los procesos internos de las baterías que contribuyen al aumento de la resistencia del sistema [219]. Este análisis se realiza aplicando una perturbación al sistema, dada una condición de corriente o voltaje constante, en un rango de frecuencias. Los datos obtenidos suelen presentarse gráficamente en un diagrama de Nyquist, el cual entrega información respecto a la resistencia del electrolito (zona de alta frecuencia), resistencia a la transferencia de carga (zona de medianas frecuencias) [49, 50,

52-58], y resistencia a la transferencia de masa (zona de bajas frecuencias) [222-224]. De este modo, es posible identificar las principales limitaciones en el desempeño electroquímico de la batería a través de su comportamiento resistivo.

Para determinar la conductividad electrónica del LFP mediante EIS, se debe estudiar el circuito equivalente obtenido a partir del diagrama de Nyquist, donde se identifica la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ). Esta se relaciona con la conductividad electrónica,  $\sigma$ , mediante la ecuación (4) [50, 56].

$$\sigma = \frac{L}{R_{tc} \cdot A} \quad (4)$$

Donde  $L$  y  $A$  representan el espesor y área superficial del cátodo de LFP, respectivamente.

El análisis de ciclaje mediante carga-descarga galvanostática a largo plazo es esencial para evaluar la estabilidad del cátodo. Una capacidad específica constante a lo largo de múltiples ciclos (al menos 50) indica que el material presenta buena estabilidad estructural y electroquímica, mientras que una disminución progresiva señala posibles mecanismos de degradación [225]. A altas tasas de corriente, el rendimiento del LFP se ve limitado por la velocidad de transporte de iones de  $\text{Li}^+$  y electrones. Cuando estas limitaciones son significativas, la capacidad disminuye notablemente. Por tanto, una buena retención de capacidad a altas tasas sugiere una cinética rápida de intercalación-desintercalación y una baja resistencia interna [226]. En estudios de laboratorio, una retención de al menos el 80% de la capacidad inicial tras 50 ciclos suele

considerarse aceptable para una evaluación comparativa de desempeño. No obstante, en aplicaciones reales como la electromovilidad, la vida útil de la batería se define por otros criterios más exigentes, siendo común considerar que una batería ha alcanzado su fin de vida cuando pierde cerca del 20% de su capacidad original, pero tras cientos o miles de ciclos [227]. En este contexto, el estudio de la retención de capacidad es relevante según sea la aplicación de destino para la batería. Para aplicaciones estacionarias, es más relevante el estudio de capacidad a bajas tasas de corriente ( $C\text{-rates} < 1C$ ), en cambio, para aplicaciones de electromovilidad, es usual el uso de altas tasas de corriente ( $C\text{-rates} \geq 1C$ ).

Para proporcionar un contexto adecuado y evaluar los resultados de este estudio en comparación con investigaciones previas, se incluye a continuación la Tabla. 9. Esta tabla compila datos clave de diversos estudios sobre polarización, resistencia interna (o resistencia a la transferencia de carga), coeficiente de difusión, conductividad electrónica y capacidades específicas a diferentes tasas de corriente. Además, facilita una visión integral de los avances en el campo.

*Tabla 9. Datos publicados relevantes sobre mediciones electroquímicas realizadas a baterías LFP.*

Ref	Compuesto	Polarización (V)	R <sub>tc</sub> (Ω)	D <sub>Li</sub> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	σ (S cm <sup>-1</sup> )	C-rate	Capacidad específica (mAh g <sup>-1</sup> )
[170]	LFP/C (CNTs)	0.20	40	1.2×10 <sup>-11</sup>	2.1×10 <sup>-1</sup>	0.1C	169
						5C	~155
[228]	LFP (Mn-Cr dopado)/C	0.27	208	4.4×10 <sup>-10</sup>	5.9×10 <sup>-5</sup>	0.1C	164
						5C	139.3
[173]	LFP/C (grafeno)	0.41	300.09	5.4×10 <sup>-15</sup>	3.1×10 <sup>-2</sup>	0.1C	160
						5C	144
[167]	LFP/C (CNTs)	0.16	38	2.1×10 <sup>-12</sup>	6.8×10 <sup>-1</sup>	0.1C	158.2
						5C	116.3
[168]	LFP/C (CNTs)	~0.21	40	1.2×10 <sup>-11</sup>	3.8×10 <sup>-1</sup>	0.1C	~135
						5C	~70
[229]	LFP (Mg-Ti dopado)	0.30	64	6.0×10 <sup>-9</sup>	1.6×10 <sup>-3</sup>	0.2C	161.5
						5C	139.8
[172]	LFP/C (grafeno)	~0.20	80.77	1.1×10 <sup>-13</sup>	2.0×10 <sup>-1</sup>	1C	131.1
						5C	107.1
[81]	LFP (placas)/C	0.54	57.51	1.7×10 <sup>-11</sup>	9.6×10 <sup>-2</sup>	0.5C	148.1
						5C	~119

A partir de los datos recopilados en la Tabla 8, se pueden establecer varias observaciones relevantes que ayudan a comprender cómo los parámetros fisicoquímicos influyen en el rendimiento de las baterías LFP, especialmente en condiciones de altas tasas de corriente.

Por un lado, se observa que el trabajo reportado en [167] presenta la menor polarización de todos los casos analizados (0.16 V) y una conductividad

electrónica alta ( $6.8 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ ), lo que indica que debe haber una excelente conectividad entre partículas conductoras. No obstante, con base a la clasificación de  $D_{\text{Li}}$  y  $\sigma$  realizada en [227], el coeficiente de difusión iónica ( $2.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) se encuentra en un rango medianamente bajo, lo cual podría limitar el transporte de iones  $\text{Li}^+$  en condiciones de alta demanda energética. A pesar de contar con un bajo valor de  $R_{\text{tc}}$  ( $38 \Omega$ ), este trabajo [167] no logró alcanzar una retención de capacidad igual o superior al 80% a una tasa de 5C, lo que sugiere que, si bien una alta conductividad electrónica favorece el rendimiento, no es una condición suficiente si la difusión iónica es limitada.

Por otro lado, el trabajo de Tu et al. [229] reporta el mayor coeficiente de difusión iónica registrado en la tabla ( $6.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), lo que refleja una excelente movilidad de iones de litio en el material. Aunque la polarización es algo mayor ( $0.30 \text{ V}$ ), y la  $R_{\text{tc}}$  también es más elevada ( $64 \Omega$ ), el sistema logra una retención del 86% de su capacidad específica a 5C. No obstante, este resultado se obtuvo entre los ciclos 20 y 25 del ensayo, por lo que aún se requieren más datos para evaluar su estabilidad a largo plazo. De acuerdo con un estudio de referencia en el que se utilizó un procedimiento similar para la síntesis de LFP y la aplicación de un campo magnético durante el secado [81], al implementar un protocolo de ciclaje progresivo con etapas de 10 ciclos por cada tasa de corriente (de 0.2C hasta 10C), las evaluaciones a 5C comienzan recién a partir del ciclo 30. Por ello, se considera que, para una evaluación representativa de la estabilidad a alta tasa, es preferible analizar la retención de capacidad desde el ciclo 30 en adelante.

Finalmente, de los datos recopilados en la tabla, se observa que solo tres trabajos [81, 168, 170] reportan una retención de capacidad superior al 80% a 5C en ciclos posteriores al número 30. Cabe aclarar que, para el cálculo de dicha retención, se considera como referencia la capacidad específica medida a 0.1C, equivalente al 100% de la capacidad del sistema, y se compara con la capacidad obtenida a 5C en los ciclos posteriores. Este criterio permite evaluar con mayor rigor la estabilidad del material bajo condiciones de alta exigencia. Los resultados observados no solo evidencian un buen desempeño a altas tasas de corriente, sino también una notable estabilidad estructural y electroquímica a lo largo del ciclaje, posiblemente derivada de una adecuada sinergia entre la arquitectura del electrodo, la interfaz electrodo/electrolito y un diseño de material activo optimizado para mantener su integridad y facilitar el transporte de carga. Un rasgo común en estos estudios es la presencia simultánea de una alta conductividad electrónica y una elevada difusividad iónica, lo que refleja un equilibrio favorable entre ambos mecanismos de transporte, clave para un rendimiento sostenido en aplicaciones de alta potencia. Además, sus valores de polarización se encuentran dentro de un rango moderado (0.20 a 0.54 V), mientras que sus  $R_{tc}$  oscilan entre 40 y 57.51  $\Omega$ , indicando interfaces relativamente eficientes. Esta conjunción de propiedades refuerza la idea de que el equilibrio entre el transporte de carga y la resistencia interfacial es fundamental para alcanzar una alta retención de capacidad a tasas elevadas de corriente.

## 5.2 Obtención de baterías

Los cátodos fabricados en la sección anterior fueron cortados en forma de discos circulares de 14 mm de diámetro utilizando una máquina punzonadora manual (WC-H125), Se ensamblaron celdas tipo moneda 2032 en una cámara de guantes con atmósfera de Ar seca. Los insumos necesarios, como carcazas, separadores, ánodos y electrolito se adquirieron en la empresa Welcoss, Korea. Se utilizaron membranas de polipropileno de 16 mm de diámetro como separador, láminas de litio metálico de 12 mm de diámetro como ánodo, y solución electrolítica 1 M de  $\text{LiPF}_6$  en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC), en una proporción de EC:DEC = 1:1 en volumen. Una vez incorporados los elementos al interior de la celda 2032, se utilizó una crimpadora manual, HSMCC-H10, para comprimir y cerrar herméticamente las celdas (ANEXO K).

Primeramente, se presentan los resultados de las baterías ensambladas utilizando cátodos convencionales producidos por serigrafía, según las condiciones presentadas en la Tabla 10.

*Tabla 10. Nomenclatura para baterías con diferentes películas LFP/C convencionales utilizadas como cátodo*

Batería	Material activo	Aditivo conductor	Secado	Cátodo LFP/C
B-LFPH/GE/CM	LFPH	GE	Campo magnético a 25°C	LFPH/GE/CM

B-LFPG/GE	LFPH	GE	Secado en horno a 60°C	LFPH/GE
B-LFPH/CB/CM	LFPH	CB	Campo magnético a 25°C	LFPH/CB/CM
B-LFPH/CB	LFPH	CB	Secado en horno a 60°C	LFPH/CB
B-LFPC/GE/CM	LFPC	GE	Campo magnético a 25°C	LFPC/GE/CM
B-LFPC/GE	LFPC	GE	Secado en horno a 60°C	LFPC/GE
B-LFPC/CB/CM	LFPC	CB	Campo magnético a 25°C	LFPC/CB/CM
B-LFP/CB	LFPC	CB	Secado en horno a 60°C	LFPC/CB

Se realizaron pruebas de CV a las baterías en su estado inicial, utilizando un potenciostato IVIUMStat (IVIUM Technologies) a una velocidad de barrido de 0.1 mV s<sup>-1</sup> entre 2.5 V y 4.2 V, para estudiar la cinética y reversibilidad de las reacciones redox en cada una de ellas. Las curvas asociadas a las baterías que utilizan LFPH con morfología de placa (Fig. 26a) muestran picos anódicos y catódicos bien definidos, con una simetría visualmente apreciable entre ambos. Esta similitud sugiere que no existen diferencias cinéticas significativas entre los procesos de inserción y extracción de litio [219]. La menor diferencia de voltaje se presenta para la batería B-LFPH/GE/CM, que exhibe picos anódico y catódico a 3.57 V y 3.16 V, respectivamente. Esta menor diferencia respecto a las otras baterías, indica una mejor cinética y reversibilidad del electrodo [64], la cual puede resultar del apilamiento de placas de LFP y GE, inducida por la aplicación

de un campo magnético. Esto favorece una transferencia más eficiente de electrones e iones durante procesos de carga y descarga. Como se mencionó anteriormente, el trabajo de Zhou et al. [81] se considera una referencia relevante por emplear un procedimiento experimental similar al de esta investigación. En este contexto, al comparar los valores de polarización, se observa que la configuración desarrollada en este estudio permite obtener una menor polarización que la reportada por Zhou et al., lo cual sugiere una posible mejora en la reversibilidad del proceso redox. Si bien este valor no es el más bajo dentro del conjunto de datos recopilados en la literatura (Tabla 8), sí representa un avance frente a estudios con condiciones experimentales comparables. Cabe señalar que, en [81], se emplea etilenglicol como solvente para la síntesis de LFP y un campo magnético de menor intensidad (0.5 T) durante el secado, lo que podría influir en las diferencias observadas. El uso de agua como solvente en este trabajo representa una alternativa más sostenible y menos tóxica. Asimismo, el uso de un campo magnético más intenso (0.8 T) podría haber contribuido a una orientación más efectiva de las partículas anisotrópicas de LFP, favoreciendo canales preferenciales para el transporte de litio y mejorando así la cinética redox del electrodo.

La alta intensidad de los picos anódico y catódico correspondientes a la misma batería LFPH destacan su capacidad superior respecto a las otras en estudio. Dicho comportamiento sugiere que el diseño del material catódico y las

condiciones de preparación permiten una mayor cantidad de sitios activos accesibles para las reacciones redox.

Por otro lado, las curvas correspondientes a las baterías que utilizan LFPC con morfología esférica (Fig. 26b) muestran grandes diferencias en cuanto a la simetría y distancia entre picos. Las curvas de B-LFPC/GE/CM y B-LFPC/GE muestran un desplazamiento de pico anódico y catódico hacia la izquierda, lo cual indica que tanto la oxidación como la reducción ocurren a potenciales más bajos de lo esperado. Esto sugiere que las reacciones electroquímicas enfrentan una resistencia a la transferencia iónica, electrónica o ambas, posiblemente debido a una mala interacción entre componentes. Además, la mayor intensidad del pico catódico respecto al anódico sugiere una distribución desigual de corriente durante los procesos de carga y descarga. Esta asimetría podría deberse a una mayor facilidad cinética para la inserción de litio en el material activo, o a diferencias en la resistencia de transferencia de carga entre los procesos redox. Es importante destacar que esta tendencia también se observa en las baterías LFPH/GE/CM y LFPH/GE, aunque con una diferencia menos pronunciada entre los picos, lo que indica una menor asimetría en dichos sistemas. La mayor separación entre picos anódicos y catódicos sugiere un aumento en la polarización en los electrodos [230]. Estos resultados indican que hay problemas asociados a la transferencia electrónica e iónica, posiblemente debido a la distribución heterogénea de componentes en el cátodo. Al comparar las curvas de CV de todas las baterías en estudio (Fig. 26c), se observa que las

películas con CB tienden a mostrar un desempeño electroquímico menos eficiente, evidenciado por corrientes más bajas en todos los casos analizados. Por otro lado, la incorporación de GE parece favorecer la cinética de los procesos redox, dado que se asocian a picos más intensos, independientemente de la morfología del LFP utilizado. Asimismo, la diferencia entre los picos anódico y catódico tiende a ser menor en las configuraciones con GE, lo que podría indicar una reversibilidad ligeramente mejor en comparación con aquellas que contienen únicamente CB.

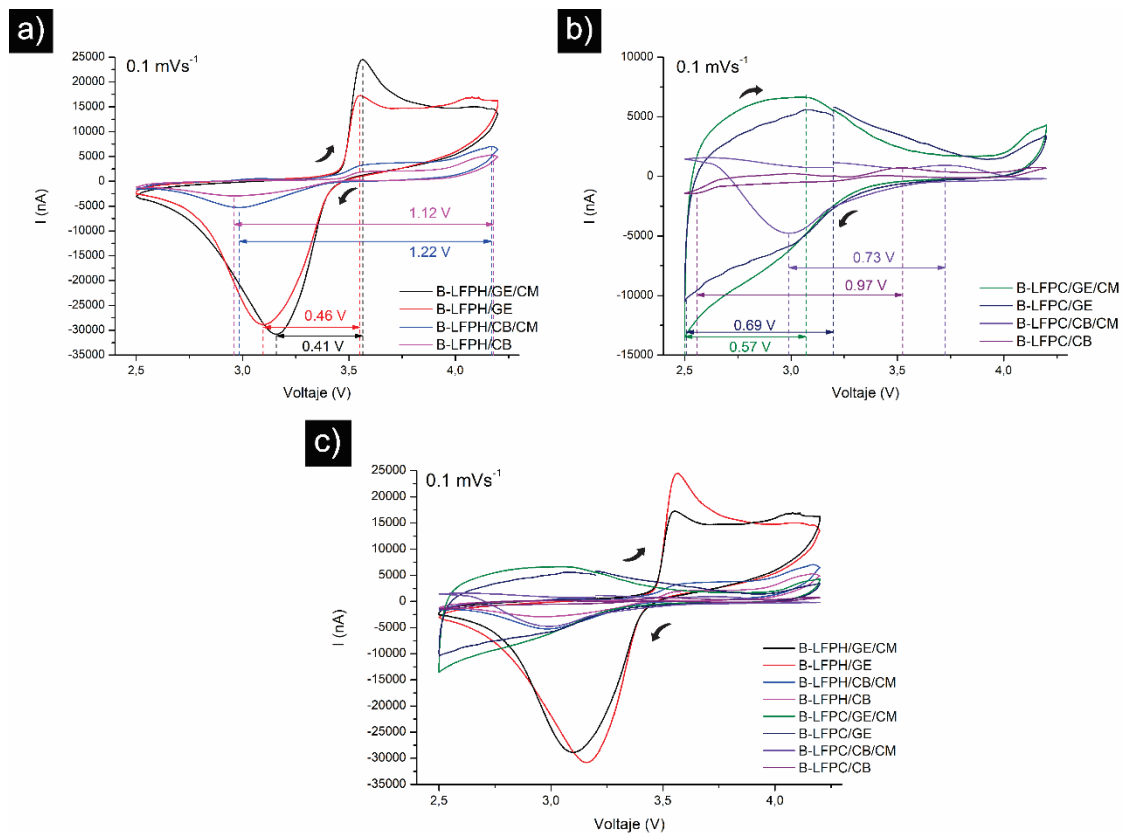


Figura 26. Curvas CV en baterías con cátodos LFP/C convencionales.

Se realizaron pruebas de carga/descarga galvanostática entre 2.5 V y 4.2 V, a diferentes *C-rates* (0.1C, 0.2C, 1C, 2C y 5C) utilizando un ciclador de baterías NEWARE CT-4008Tn-5V10mA-164, para analizar la retención de capacidad a través de los ciclos, la cual se calcula como el porcentaje de capacidad específica que conserva la batería en relación con la capacidad inicial. En la Figura 27 se observa que la retención de capacidad de cátodos que utilizan LFP con morfología de placa (LFPH) es muy susceptible a la morfología del aditivo conductor. Por un lado, el GE de morfología laminar tiende a formar caminos conductores continuos más eficientes en combinación con partículas de LFP con morfología de placa, a diferencia del CB, que, debido a su morfología esferoidal, genera conexiones menos eficientes con el material activo, posiblemente debido a la falta de compatibilidad en sus superficies de contacto. Esto se evidencia en la estabilidad de la capacidad a medida que transcurren los ciclos, mostrando mayores caídas de capacidad a medida que aumenta la tasa de corriente para las baterías que combinan LFPH con CB.

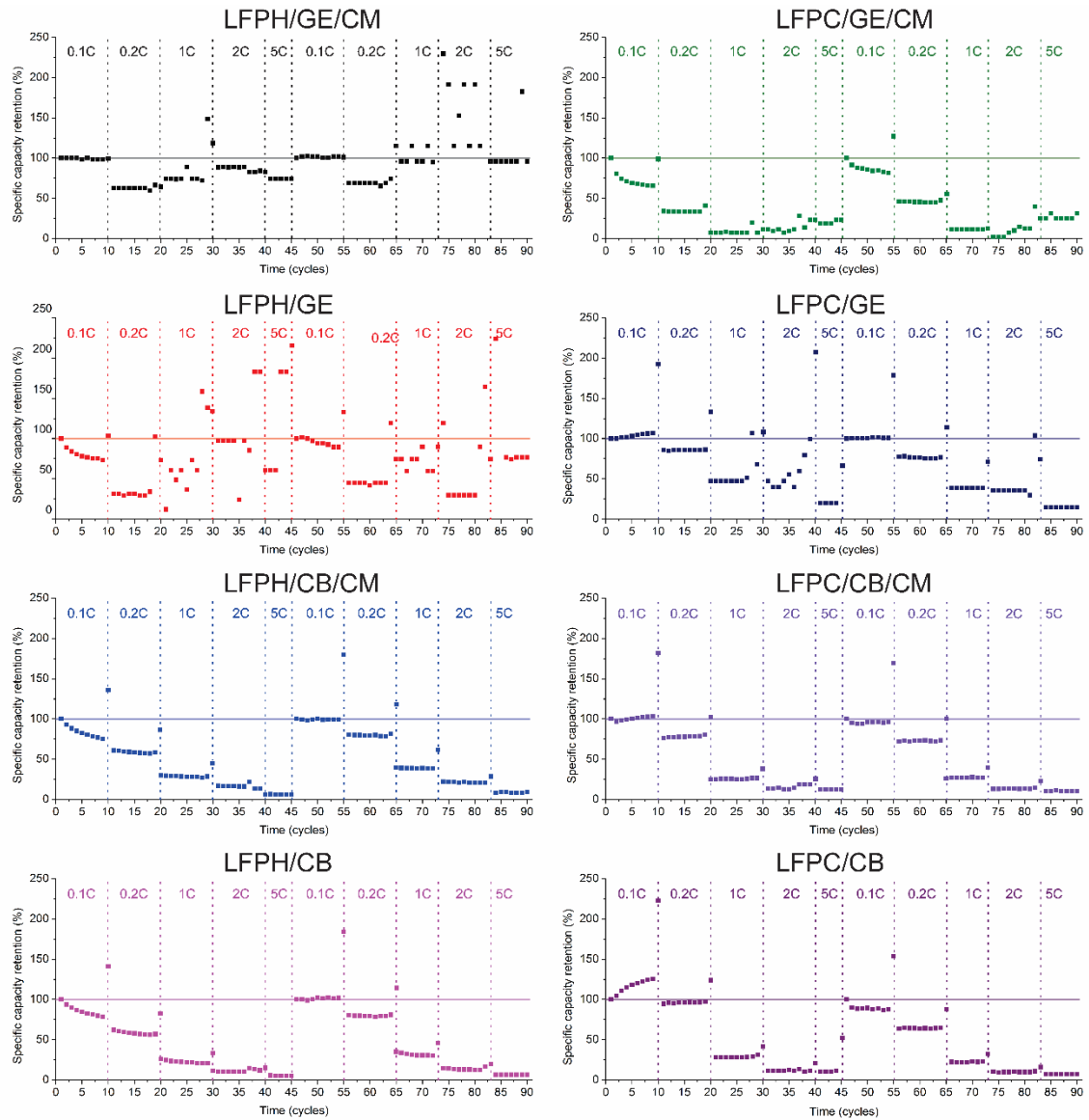


Figura 27. Gráficos de retención de capacidad de descarga baterías con electrodos LFP/C convencionales.

Respecto a la retención de capacidad de las baterías que utilizan LFPC, no se muestra la misma susceptibilidad frente al aditivo conductor utilizado, pues las variaciones de capacidad a altas tasas de corriente parecen seguir la misma tendencia en los cuatro casos. No obstante, cuando el LFPC se combina con CB,

ambos de morfología esferoidal, se observa una retención de capacidad más estable con los ciclos, que al combinar LFPC con GE, de distinta morfología. Esto podría explicarse por las grandes diferencias en las superficies de contacto, donde se producen fenómenos de intercambio iónico y electrónico.

Al comparar las baterías cuyos cátodos están compuestos exclusivamente por materiales con morfología laminar, como en el caso de B-LFPH/GE/CM vs B-LFPC/GE, se observa que la aplicación de un campo magnético durante el secado tiene un efecto positivo en la retención de capacidad a altas tasas de corriente. En este tipo de configuración, el campo magnético parece favorecer una mejor organización del material activo, lo que se traduce en una mejora del rendimiento electroquímico.

Por el contrario, cuando se analizan baterías que combinan morfologías laminares y esferoidales (B-LFPH/CB/CM vs B-LFPH/CB, B-LFPC/GE/CM vs B-LFPC/GE), o aquellas compuestas únicamente por estructuras esferoidales (B-LFPC/CB/CM vs B-LFPC/CB), no se evidencian mejoras significativas producto del campo magnético. En estos casos, el tratamiento parece no influir positivamente en la retención de capacidad, lo que demuestra que la efectividad del campo magnético depende fuertemente de la morfología de los componentes del cátodo.

De todas las configuraciones evaluadas, la batería que combina GE (laminar) con LFPH (tipo placa) orientado mediante campo magnético (B-LFPH/GE/CM) fue la

que mostró el mejor desempeño a altas tasas, alcanzando una retención de capacidad de aproximadamente 96% a 5C entre los ciclos 83 y 90. En contraste, la batería compuesta por CB y LFPC (ambos de morfología esferoidal), apenas logró un 7% de retención de capacidad bajo las mismas condiciones.

Adicionalmente, se observan aumentos inusuales en la retención de capacidad durante el ciclaje, los cuales podrían explicarse por dos fenómenos principales. Por un lado, las retenciones superiores al 100% observadas en ciertos ciclos intermedios, particularmente en las baterías B-LFPH/GE/CM y B-LFPH/GE, podrían atribuirse a una mayor impregnación del electrolito en el interior de la película activa a medida que avanza el ciclaje, mejorando progresivamente el acceso a zonas internas del cátodo. Por otro lado, los incrementos de capacidad por sobre el 100% detectados al final de cada serie de velocidades (observados en el resto de las baterías) podrían estar relacionados con un eventual calentamiento de la celda durante los ciclos de carga y descarga, como consecuencia del aumento en la resistencia interna. No obstante, dado que la temperatura no fue una variable controlada durante los ensayos, esto no puede confirmarse con certeza.

Finalmente, se realizaron pruebas de EIS en tres condiciones distintas de voltaje: 4.2 V (carga completa), 3.2 V (carga intermedia) y 2.5 V (descarga completa). Las mediciones se realizaron en el rango de frecuencias entre 100 kHz y 0.01 Hz, con una amplitud de perturbación de 5 mV.

En la Figura 28 se muestran los diagramas de Nyquist para las baterías que contienen LFPH, antes y después de ser cicladas, donde se observa que todas las curvas están compuestas por un semicírculo en el rango de alta-media frecuencia, y una línea recta en el rango de las bajas frecuencias. No se observan diferencias significativas en la intersección del semicírculo con el eje x, cuyo valor representa la resistencia del electrolito en la batería ( $R_e$ ), lo cual indica que no hay una degradación significativa del electrolito post-ciclado. No obstante, sí se observan diferencias respecto al diámetro del semicírculo, que representa el valor de la  $R_{tc}$ , que normalmente suele aumentar después del ciclado producto de cambios en la interface, pérdida de material activo, o incluso degradación estructural del material, que provocan una mayor oposición a la transferencia de carga [231].

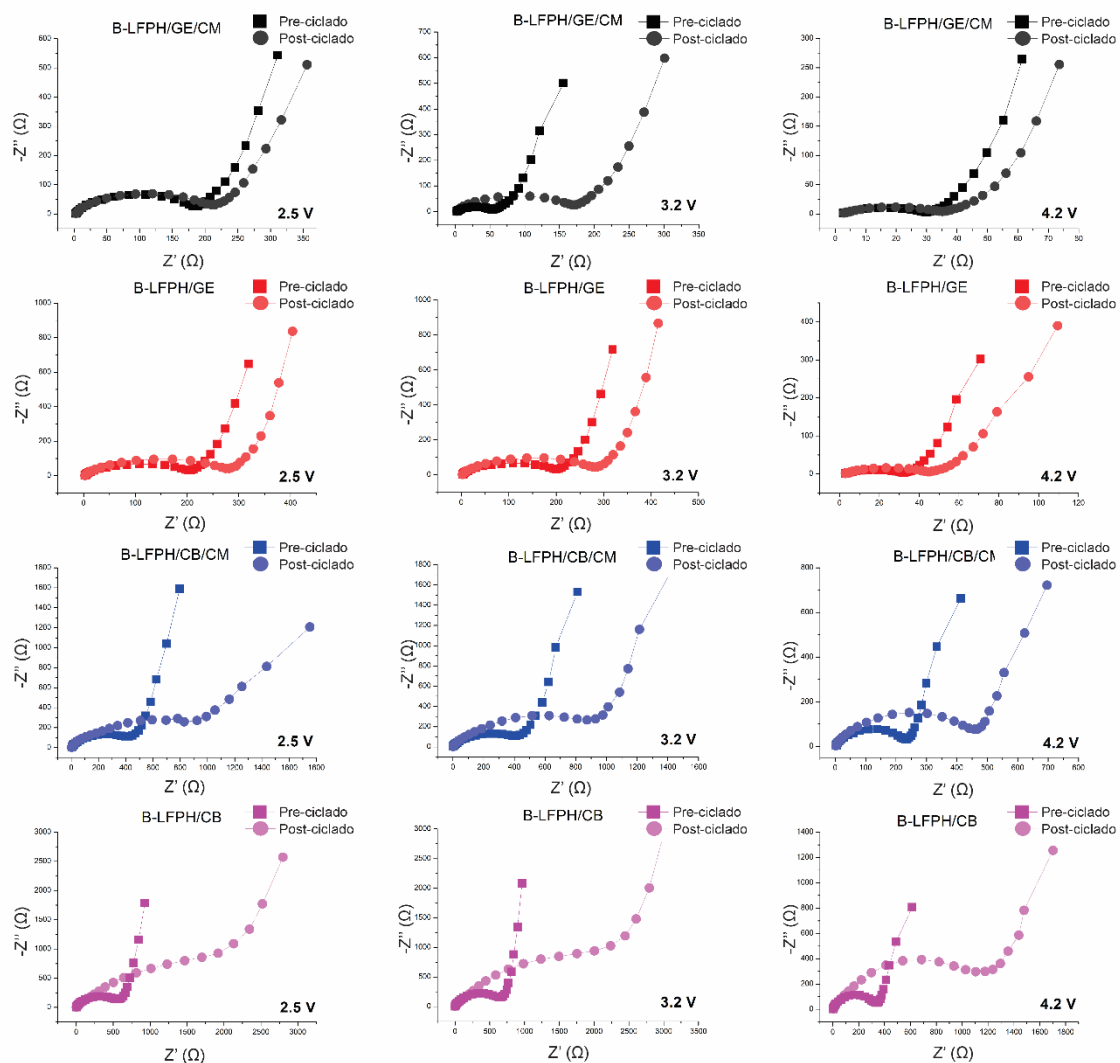


Figura 28. Diagramas de Nyquist para baterías con LFPH (cátodos convencionales)

La región lineal observada en la zona de bajas frecuencias de los diagramas de Nyquist, conocida como cola de Warburg, está asociada a los procesos de difusión de iones dentro del electrodo. La pendiente y longitud de esta línea entregan información sobre la facilidad con la que los iones de litio se transportan a través de la fase activa [223]. Una pendiente más inclinada indica una mayor

oposición a la difusión iónica, mientras que una menor pendiente sugiere un transporte iónico más eficiente. Por lo tanto, el análisis comparativo de esta zona antes y después del ciclaje permite evaluar si se han producido mejoras o deterioros en los procesos difusivos del sistema electroquímico.

Para una comprensión más detallada de los fenómenos de oposición a la transferencia de carga, en la Tabla 11 se listan los valores de  $R_{tc}$  identificados en los diagramas de Nyquist para las baterías que contienen LFPH. El análisis de estos valores permite notar que a medida que el voltaje incrementa de 2.5 V a 4.2 V, el valor de  $R_{tc}$  disminuye. Esto coincide con lo reportado en la literatura [231], ya que a bajos voltajes (2.5 V) el LFP está altamente litiado, limitando los sitios disponibles para la intercalación de más iones de litio, y por ende, de transferencia de carga, puesto que son reacciones simultáneas. A medida que la estructura se delitia y se transforma en la fase FP, se facilita el movimiento de cargas, y por tanto la  $R_{tc}$  disminuye. Adicionalmente, se observa que, en estas configuraciones de baterías, la aplicación de un campo magnético durante el secado del cátodo tiene un efecto beneficioso, disminuyendo el valor de  $R_{tc}$  en las tres condiciones de voltaje aplicado. Este comportamiento puede atribuirse a la mejora en el acceso iónico y electrónico entre partículas activas y aditivo conductor, intensificándose en aquellos cátodos que contienen LFPH tipo placa, combinado con GE laminar. En estado totalmente litiado, es decir, a 2.5 V, la batería que mostró menores diferencias en su  $R_{tc}$ , antes y después del ciclaje,

fue B-LFPH/GE/CM, lo que muestra una alta estabilidad en su estructura, incluso después de ser sometida a altas tasas de corriente.

*Tabla 11. Valores  $R_{tc}$  de EIS para baterías con LFPH.*

Batería		$R_{tc}$		
		2.5 V	3.2 V	4.2 V
LFPH/GE/CM	Pre-ciclado	189.8 $\Omega$	61 $\Omega$	31.3 $\Omega$
	Post-ciclado	215.6 $\Omega$	168.6 $\Omega$	36 $\Omega$
LFPH/GE	Pre-ciclado	208 $\Omega$	206 $\Omega$	33.9 $\Omega$
	Post-ciclado	280.9 $\Omega$	278.4 $\Omega$	46.1 $\Omega$
LFPH/CB/CM	Pre-ciclado	422.1 $\Omega$	437 $\Omega$	236.5 $\Omega$
	Post-ciclado	923.7 $\Omega$	929.3 $\Omega$	468.9 $\Omega$
LFPH/CB	Pre-ciclado	612.3 $\Omega$	664.3 $\Omega$	348.4 $\Omega$
	Post-ciclado	1921 $\Omega$	2236 $\Omega$	1177 $\Omega$

En las configuraciones de baterías que contienen LFP tipo placa no se observan grandes diferencias en cuanto al tamaño relativo de la zona de difusión respecto a la zona de transferencia de carga en los diagramas de Nyquist, lo cual sugiere que no existen limitaciones significativas entre la conductividad iónica y electrónica, es decir, ambos procesos ocurren de manera equilibrada. Sin embargo, producto del ciclaje, se aprecian algunos cambios en las pendientes de la región difusiva, cuyos valores calculados se resumen en la Tabla 11, utilizados únicamente con fines comparativos dentro de cada sistema. En general, se observa una tendencia a la disminución de la pendiente tras el ciclaje, lo que indicaría una mejora en el transporte iónico dentro del electrodo. Esta mejora

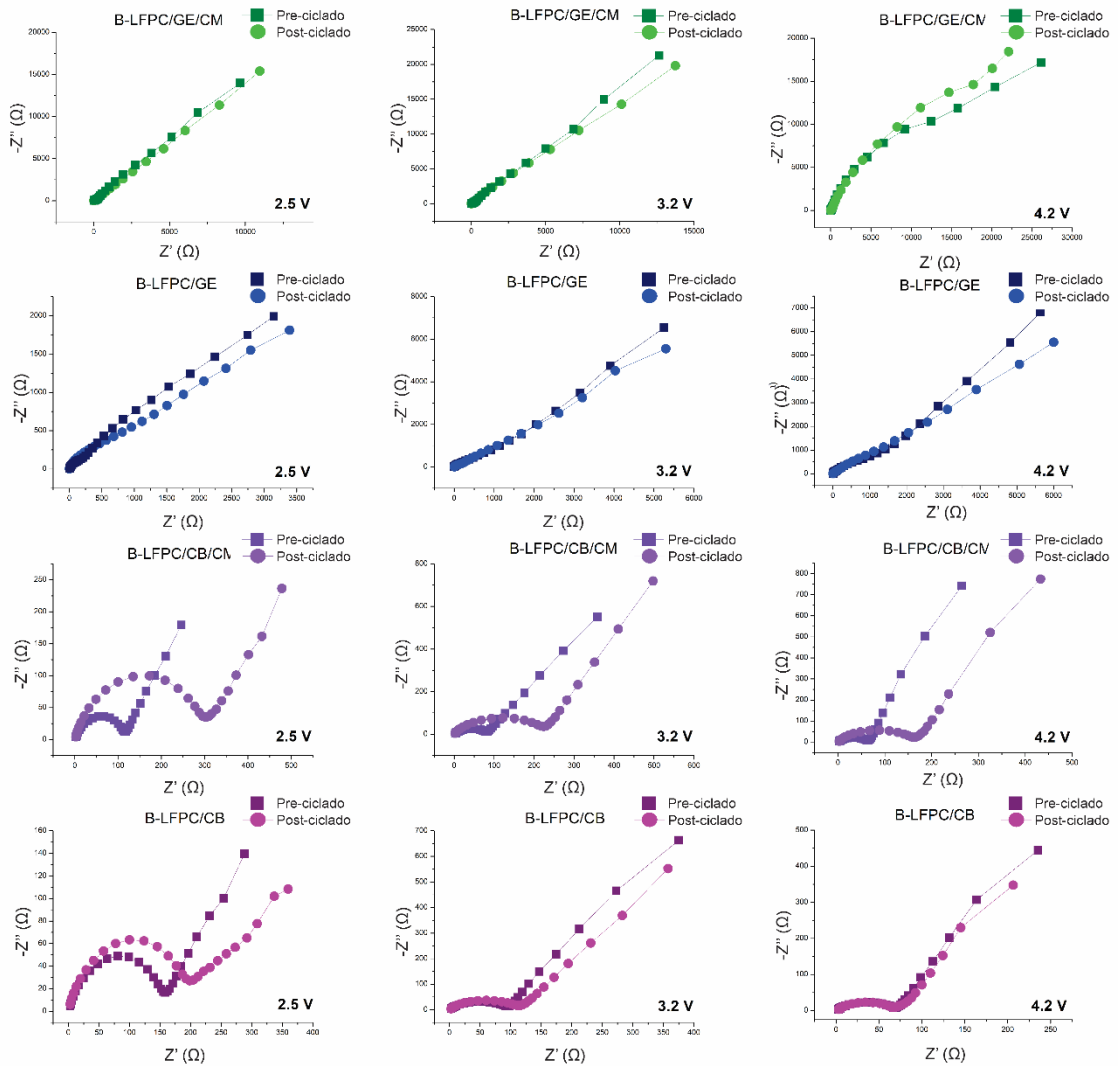
podría deberse a una modificación progresiva de la estructura del material, producto del paso de los iones de litio, que con el tiempo favorece la difusión, o bien a una mayor impregnación del electrolito en el cátodo a medida que la batería es ciclada. Las pequeñas variaciones observadas en las pendientes de las curvas de B-LFPH/GE/CM y B-LFPH/GE podrían estar relacionadas con la buena estabilidad estructural que estas configuraciones presentan desde el inicio del ciclaje. Según los valores reportados en la Tabla 12, a un potencial de 3.2 V, la  $R_{tc}$  muestra variaciones mínimas después del ciclaje: 1% para B-LFPH/GE/CM y 4.1% para B-LFPH/GE. En contraste, configuraciones con carbon black como aditivo conductor, B-LFPH/CB/CM y B-LFPH/CB, presentan incrementos mucho más notorios en  $R_{tc}$ , con 19.4% y 59.3% respectivamente. Esto sugiere que el uso de GE contribuye a mantener una interfaz más estable durante el ciclaje.

Tabla 12. Valores calculados (adimensionales) para las pendientes de la recta de zona difusiva en diagramas de Nyquist para baterías con LFP1/180-7.

Batería		Pendiente de línea recta en zona de bajas frecuencias		
		2.5 V	3.2 V	4.2 V
LFPH/GE/CM	Pre-ciclado	4.23	6.70	7.65
	Post-ciclado	3.22 (24%)	6.63 (1%)	7.37 (3.7%)
LFPH/GE	Pre-ciclado	5.64	6.11	8.17
	Post-ciclado	5.43 (3.7%)	5.86 (4.1 %)	7.80 (4.5%)
LFPH/CB/CM	Pre-ciclado	4.29	4.12	3.91
	Post-ciclado	1.15 (73%)	3.32 (19.4%)	2.93 (25.1%)
LFPH/CB	Pre-ciclado	5.17	7.57	3.02
	Post-ciclado	2.26 (56.3%)	3.08 (59.3%)	2.10 (30.5%)

En la Figura 29 se muestran los diagramas de Nyquist de las baterías que contienen LFPC, en distintos estados de litación. Al igual que en las configuraciones con LFPH previamente analizadas, aquí tampoco se observan diferencias en el valor de la resistencia asociada al electrolito, indicando que tampoco hay degradación significativa. No obstante, se aprecian diferencias en el tamaño y forma de las distintas zonas. En las configuraciones B-LFPC/GE/CM y B-LFPC/GE se observa una transición poco definida entre el semicírculo y la línea recta de la zona final, que no permite distinguir con claridad la zona asociada a la transferencia de carga de aquella correspondiente a los procesos difusivos. Según lo reportado por Ariyoshi et al. [232], esto puede deberse a un

bajo coeficiente de difusión de los iones, que provoca que la respuesta difusiva se desplace hacia frecuencias más altas, solapándose con la región de transferencia de carga. Esta situación puede ser reflejo de una mala conectividad entre estructuras o una distribución no uniforme de los caminos de transporte iónico dentro del electrodo, contribuyendo a una respuesta electroquímica menos definida. Esto podría explicarse por el uso de partículas de LFP con morfología esferoidal, cuyos diámetros micrométricos implican trayectorias de difusión más largas para los iones de litio, dificultando así su movilidad a través de la estructura. Además, este efecto puede verse potenciado por la utilización de GE, donde el bajo contacto entre las partículas de LFP y las láminas conductoras es insuficiente o limitado, generando una restricción en el transporte electrónico.



*Figura 29. Diagramas de Nyquist para baterías con LFPC (cátodos convencionales)*

En contraste, los diagramas de Nyquist correspondientes a las baterías que combinan únicamente materiales con morfología esférica, B-LFPC/CB/CM y B-LFPC/CB, muestran una clara diferenciación entre el semicírculo de alta-media frecuencia y la línea recta de baja frecuencia. Esta separación bien definida sugiere que los procesos de transferencia de carga y de difusión iónica están

suficientemente desacoplados en su comportamiento eléctrico, lo cual permite distinguir con claridad las contribuciones resistivas y difusivas dentro de la respuesta de impedancia. Una posible explicación para este comportamiento es la combinación de una distribución más homogénea de los contactos electrónicos y la limitada conductividad intrínseca del *carbon black*. Al ser una partícula de forma aproximadamente esférica y de menor tamaño, el CB puede rodear de forma más uniforme a las partículas de LFP esferoidal, formando una red conductora relativamente continua. No obstante, su conductividad electrónica no es tan alta como la de otros aditivos como el grafito exfoliado, por lo que en estos sistemas es posible que tanto la transferencia electrónica como la difusión iónica contribuyan de forma simultánea a limitar el desempeño electroquímico. Esta condición contrasta con lo observado en configuraciones donde la difusión era el proceso limitante predominante. Esta configuración morfológica permite una mejor conectividad entre las fases activas y conductoras, disminuyendo las limitaciones electrónicas. No obstante, a 3.2 V y 4.2 V se observa que la zona asociada a la difusión es más grande que el semicírculo de transferencia de carga, lo cual indica que el proceso difusivo se convierte en el principal factor limitante de la cinética bajo estas condiciones. Este comportamiento es consistente con un estado de carga más avanzado, en el cual a medida que se extrae el litio, la dinámica de difusión dentro de la red cambia, y puede volverse menos eficiente. A pesar de que el contacto eléctrico entre las partículas de LFP esferoidal y el CB es adecuado, permitiendo una red electrónica continua, la

morfología micrométrica de las partículas de LFP podría limitar la difusión de iones  $\text{Li}^+$  dentro del propio material activo. En este tipo de partículas, el camino que deben recorrer los iones para intercalarse o desintercalarse es más largo que en partículas más pequeñas o con estructuras laminares, lo que puede hacer que el transporte iónico intrapartícula siga siendo el principal factor limitante bajo estas condiciones.

En la Tabla 13 se listan los valores de  $R_{tc}$  obtenidos de los diagramas de Nyquist para las baterías con LFPC. Al comparar estos valores con los obtenidos para las configuraciones basadas en LFPH, se observa que las baterías con LFPH presentan una  $R_{tc}$  aproximadamente un orden de magnitud menor, lo que indica una transferencia de carga significativamente más eficiente en estas configuraciones. Se observa que en B-LFPC/GE/CM,  $R_{tc}$  tiende a aumentar a medida que progresa la deslitiación, lo cual resulta inusual considerando que la fase FP posee una mayor conductividad electrónica que LFP. Este comportamiento atípico podría explicarse considerando que, a medida que el material se deslita, disminuye la concentración de iones de litio disponibles para participar en el proceso electroquímico. Aunque la fase FP presenta una mayor conductividad electrónica que LFP, su menor contenido de iones de litio reduce la corriente de intercambio, lo cual puede incrementar la  $R_{tc}$ , dificultando así la eficiencia del proceso redox. Si bien este efecto podría presentarse en cualquier sistema, al comparar B-LFPC/GE/CM con B-LFPC/GE, se observa que el efecto se amplifica en la primera configuración debido a la conectividad poco eficiente

entre las partículas esféricas de LFPC y las láminas de grafito exfoliado, resultado del intento de acomodación de las partículas de LFP durante la aplicación del campo magnético. Por otro lado, los altos valores de  $R_{tc}$  para las baterías B-LFPC/GE/CM y B-LFPC/GE, antes y después del ciclado, evidencia que dichas configuraciones tienen un contacto electrónico poco eficiente entre sus estructuras.

*Tabla 13. Valores  $R_{ct}$  de EIS para baterías con LFPC.*

Batería		$R_{ct}$		
		2.5 V	3.2 V	4.2 V
LFPC/GE/CM	Pre-ciclado	2740 $\Omega$	5320 $\Omega$	12510 $\Omega$
	Post-ciclado	3450 $\Omega$	3700 $\Omega$	17727 $\Omega$
LFPC/GE	Pre-ciclado	2370 $\Omega$	2100 $\Omega$	1675 $\Omega$
	Post-ciclado	2570 $\Omega$	2540 $\Omega$	2566 $\Omega$
LFPC/CB/CM	Pre-ciclado	116.2 $\Omega$	85.2 $\Omega$	67.9 $\Omega$
	Post-ciclado	302.6 $\Omega$	229.4 $\Omega$	164.3 $\Omega$
LFPC/CB	Pre-ciclado	158.8 $\Omega$	96.5 $\Omega$	68.6 $\Omega$
	Post-ciclado	198.6 $\Omega$	113.9 $\Omega$	67.3 $\Omega$

En el caso de las baterías B-LFPC/CB/CM y B-LFPC/CB, se observa un comportamiento típico de disminución de  $R_{tc}$  a medida que aumenta el voltaje. Además, los valores de  $R_{tc}$ , notablemente más bajos en comparación con las baterías B-LFPC/GE/CM y B-LFPC/GE, indican que el contacto electrónico entre las estructuras es más eficiente, gracias a las redes conductoras que el CB logra formar alrededor de las partículas esféricas de LFP. En este contexto, B-

LFPC/CB fue la batería que mostró la menor variación de  $R_{tc}$  antes y después del ciclado, reforzando la idea de que cuando las estructuras del cátodo presentan morfologías similares, se favorece el traspaso electrónico entre estructuras.

Los valores calculados de las pendientes asociadas a la zona difusiva de los diagramas de Nyquist para las configuraciones de baterías que utilizan LFPC se muestran en la Tabla 14. Al igual que para las configuraciones que contienen LFPH, también se muestra una tendencia a disminuir dicha pendiente luego del ciclaje, producto de una mayor impregnación del electrolito durante el ciclaje, o acomodación de las estructuras. No obstante, se observa que las baterías B-LFPC/GE/CM y B-LFPC/CB/CM rompen esta tendencia bajo condiciones de 4.2 V y 3.2 V, respectivamente. El aumento de la oposición a la difusión de iones de litio tras el ciclaje puede atribuirse al deterioro progresivo de las vías de transporte iónico como consecuencia de los repetidos ciclos de carga y descarga. Este efecto podría haberse visto acentuado por las fuerzas magnéticas aplicadas inicialmente sobre las partículas esféricas de LFP que, aunque no lograron una alineación preferencial efectiva, sí indujeron intentos de reacomodación en la red. Esto habría generado tensiones internas en la película y contactos superficiales frágiles entre partículas activas de LFP, los cuales, al reestructurarse durante el ciclaje, comprometerían aún más la continuidad de los caminos de difusión, aumentando así la resistencia.

*Tabla 14. Valores calculados (adimensionales) para las pendientes de la recta de zona difusiva en diagramas de Nyquist para baterías con LFPC.*

Batería		Pendiente línea recta bajas frecuencias		
		2.5 V	3.2 V	4.2 V
LFPC/GE/CM	Pre-ciclado	1.48	1.69	0.51
	Post-ciclado	1.38 (6.8%)	1.4 (17.2%)	0.87 (-70%)
LFPC/GE	Pre-ciclado	0.62	1.25	1.38
	Post-ciclado	0.52 (16.1%)	1.10 (12%)	0.97 (29.7%)
LFPC/CB/CM	Pre-ciclado	1.31	1.99	3.81
	Post-ciclado	1.14 (13%)	2.56 (-28%)	3.23 (15.2%)
LFPC/CB	Pre-ciclado	0.95	2.41	2.80
	Post-ciclado	0.51 (46.3%)	2.26 (6.2%)	2.72 (2.9%)

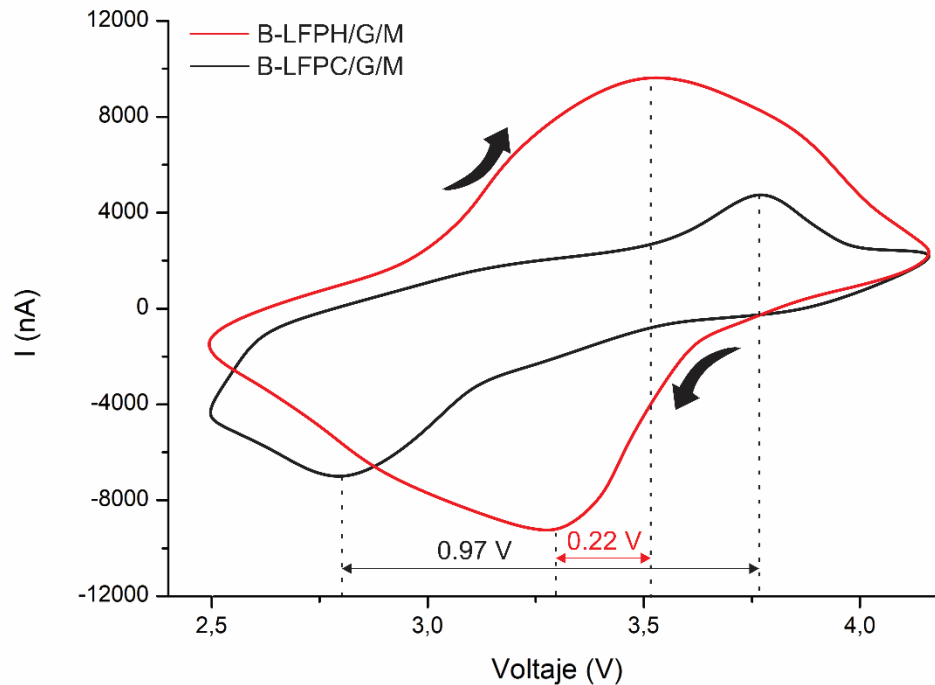
Tras completar la caracterización electroquímica de las baterías equipadas con cátodos convencionales de LFP/C, se inició la caracterización de las baterías que incorporan cátodos de LFP/C multicapa. Esto permitió realizar una comparación para determinar cuál de las arquitecturas de cátodo ofrece mayor eficiencia electroquímica.

Se aplicó el mismo procedimiento experimental para ensamblar baterías con cátodos multicapa. Para diferenciar las baterías según el tipo de cátodo empleado, se adoptaron las nomenclaturas B-LFPH/G/M y B-LFPC/G/M. Estas designaciones distinguen a las baterías que contienen LFPH y LFPC como material activo, respectivamente, recordando que ambos cátodos fueron sometidos a un campo magnético durante su secado. En este caso, el objetivo

fue obtener cátodos con capas de LFP altamente compactadas y ordenadas entre las capas de grafito depositadas por PVD, por lo que se emplearon exclusivamente configuraciones en las que se aplicó un campo magnético para favorecer dicha compactación estructural.

Las pruebas de voltametría cíclica (CV), realizadas a un rango de 2.5 V a 4.2 V con una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ , mostraron los resultados que se ilustran en la Figura 30. Se observaron picos anódicos y catódicos para ambas baterías, indicativo de que efectivamente constituyen un sistema redox. En la batería B-LFPH/G/M, la diferencia de voltaje entre los picos fue de 0.22 V, en contraste con 0.97 V en la B-LFPC/G/M, lo que sugiere una menor polarización en la batería que utiliza capas de LFP con morfología de placa, en comparación con aquella que contiene partículas esféricas. La batería B-LFPH/G/M exhibió una buena simetría entre los picos anódico y catódico, lo que sugiere procesos cinéticos relativamente equilibrados de intercalación y desintercalación de iones de litio. En cambio, en el caso de B-LFPC/G/M, se observó visualmente una mayor prominencia del pico catódico, lo que podría indicar una ligera asimetría en la respuesta redox del sistema. Esta asimetría podría deberse a que, durante la desintercalación, el movimiento de los iones de litio hacia fuera de la estructura del LFP podría verse dificultado por gradientes internos de concentración, cambios en la red de difusión asociados a la formación de la fase FP, y posibles tensiones mecánicas

generadas por los cambios de volumen [139], fenómenos que podrían verse exacerbados en partículas esféricas con conectividad limitada.



*Figura 30. Curvas CV baterías con electrodos LFP/C multicapas*

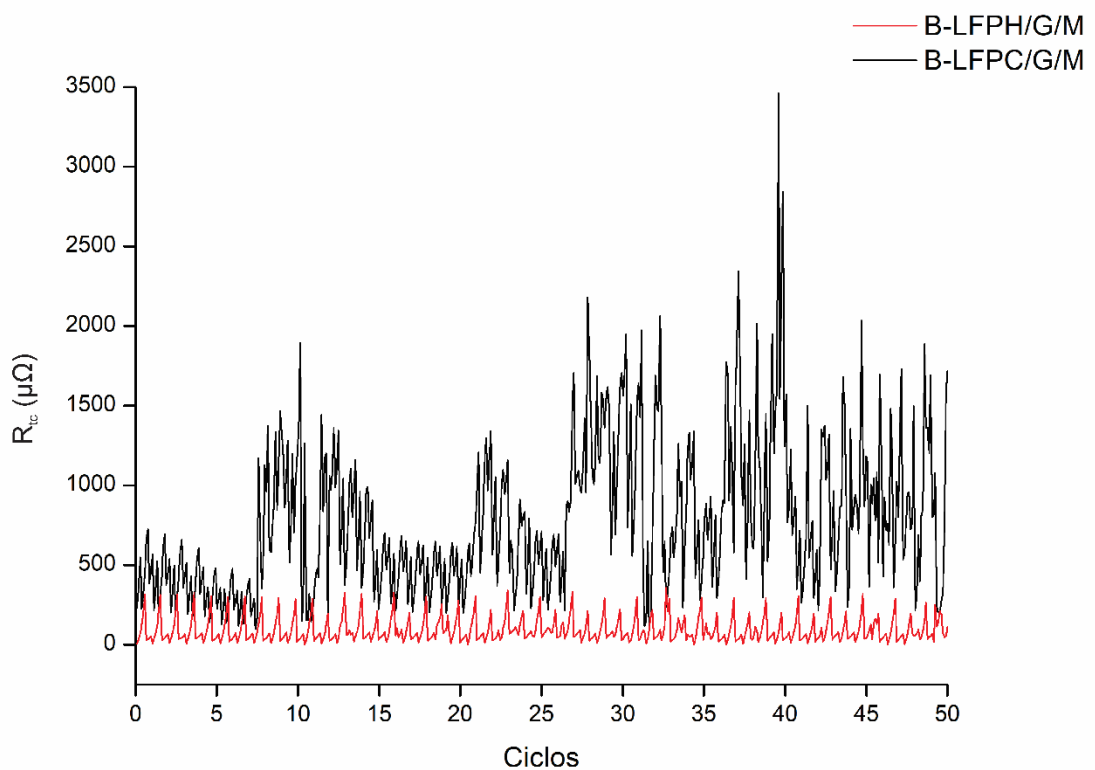
Si bien los picos son identificables en ambos voltamogramas, no presentan gran intensidad ni definición, especialmente en comparación con los voltamogramas de las baterías B-LFPH/GE/CM y B-LFPH/GE previamente analizadas. Esto podría indicar una menor reactividad electroquímica, atribuible a procesos cinéticos más lentos o a una reducción en la cantidad de sitios activos disponibles para la intercalación de litio. Por otro lado, en ambos casos se registran corrientes muy bajas, lo cual se debe a la baja cantidad de material activo presente en los

cátodos. Esta característica se atribuye al hecho de que, aunque se depositaron múltiples capas de LFP durante la fabricación, el espesor de cada capa era inferior al de las películas convencionales, dado que se utilizó una malla de 400 hilos por cm en lugar de una de 200 hilos por cm.

Posterior a las pruebas de CV, las baterías fueron sometidas a ensayos de carga y descarga galvanostática en un potencióstato IVIUMStat, utilizando el modo mixto. En esta modalidad, se aplicaron distintas corrientes constantes según el C-rate deseado, permitiendo cargar y descargar las baterías durante períodos equivalentes, restringiendo el voltaje entre 2.5 V y 4.2 V. Además, se realizaron pruebas de EIS al finalizar cada proceso de carga y descarga, permitiendo capturar los valores de  $R_{tc}$  tanto en estado cargado como descargado. Durante los procesos de carga y descarga de las baterías, el equipo registró la carga coulombica transferida. Para evaluar la capacidad específica, la cantidad de carga recolectada se transformó en miliamperios-hora considerando el tiempo de transferencia. Luego, para calcular la retención de capacidad, se comparó la capacidad obtenida en cada ciclo respecto a la del primer ciclo, expresando el resultado en porcentaje.

Las variaciones en la  $R_{tc}$  de las baterías durante el ciclaje, mostradas en la Figura 31, revelan que la batería B-LFPH/G/M exhibe un comportamiento resistivo mucho más estable en comparación con B-LFPC/G/M. Esta diferencia se entiende a partir de lo previamente discutido acerca de las ventajas morfológicas

de las partículas tipo placa, que favorecen un traspaso iónico más eficiente dentro de la película del electrodo. En particular, su menor espesor contribuye a caminos de difusión más cortos para los iones de litio, lo cual facilita una conducción iónica más rápida y estable en comparación con las partículas esferoidales presentes en B-LFPC/G/M.



*Figura 31. Gráficos de resistencia interna de baterías LFP/C multicapa durante ciclaje*

Los gráficos de retención de capacidad a distintas tasas de corriente, presentados en la Figura 32, indican que ambas baterías exhiben una estabilidad de capacidad relativamente baja, con una disminución notable en la capacidad

específica a medida que aumenta la tasa de corriente. Sin embargo, a una tasa de 5C, la batería B-LFPH/G/M demostró una retención de hasta el 47%, en contraste con la B-LFPC/G/M, que alcanzó una retención máxima del 23% a la misma tasa. Esta diferencia se atribuye a que la batería con LFP de morfología de placa posee una mejor conectividad entre partículas, lo que facilita una dinámica de iones más eficiente bajo altas tasas de corriente. Los valores máximos de retención de capacidad alcanzados a diferentes tasas de corriente para todas las baterías analizadas se resumen en la Tabla 15.

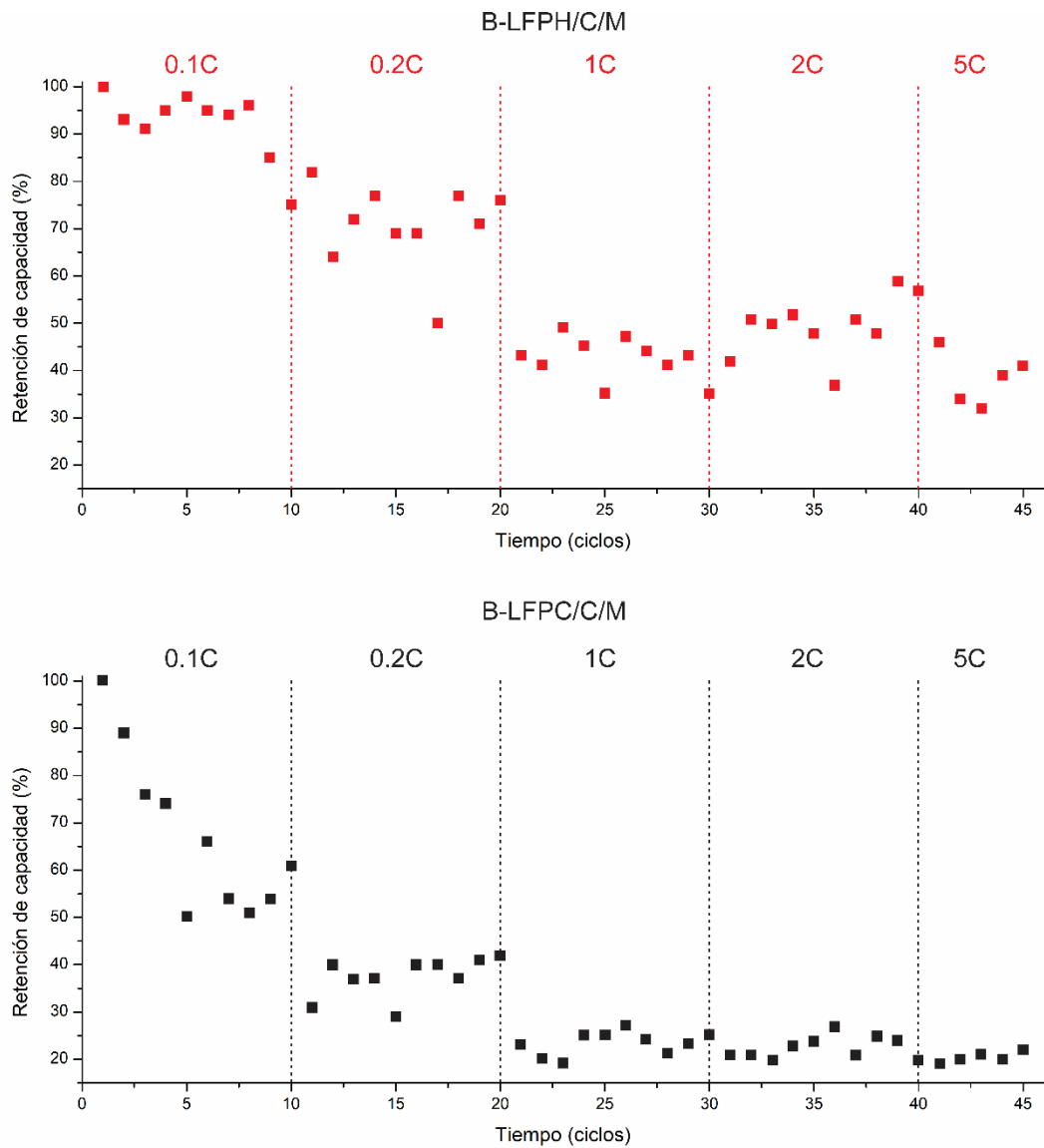


Figura 32. Gráficos de retención de capacidad de descarga baterías con electrodos LFP/C multicapas}

El análisis de retención de capacidad evidenció que las baterías con electrodos multicapa presentan un rendimiento electroquímico inferior en comparación con aquellas baterías convencionales que combinan LFP de morfología de placa con GE. Esta diferencia se refleja particularmente en la estabilidad de la capacidad

durante el ciclaje, ya que B-LFPH/G/M y B-LFPC/G/M alcanzaron retenciones de capacidad de hasta 47% y 23% a una tasa de 5C, respectivamente, valores considerablemente bajos frente al 96% y 84% alcanzados por B-LFPH/GE/CM y B-LFPH/GE, respectivamente. Esta disminución del rendimiento podría atribuirse a una obstrucción causada por las capas superiores de grafito, las cuales impiden que los iones de litio alcancen las capas inferiores de LFP, resultando en un desaprovechamiento del material activo. Esta situación podría ser responsable de las pequeñas variaciones en la resistencia interna observadas en la batería B-LFPH/G/M, donde los iones de litio logran intercalarse sin complicaciones solo en la última capa superficial de LFP. En contraste, en la B-LFPC/G/M, además de esta obstrucción, los iones de litio enfrentan dificultades adicionales para moverse de una partícula a otra, complicando aún más la dinámica iónica. No obstante, las retenciones de capacidad alcanzadas por B-LFPH/G/M y B-LFPC/G/M fueron considerablemente superiores a las obtenidas en las baterías B-LFPH/CB/CM, B-LFPH/CB, B-LFPC/GE/CM, B-LFPC/GE, B-LFPC/CB/CM y B-LFPC/CB, lo que sugiere que esta arquitectura multicapa sigue siendo prometedora para su optimización. Cabe señalar que la técnica empleada para el depósito de grafito (PVD) podría no haber sido la más adecuada para este tipo de estructuras multicapa, por lo que sería interesante explorar en el futuro otros métodos de recubrimiento que permitan mejorar la accesibilidad iónica y la eficiencia electroquímica del cátodo.

Tabla 15. Valores de retención de capacidad máxima alcanzada a distintos C-rates (< 0.1C) por las baterías.

C-rate	Retención de capacidad (%)			
	0.2C	1C	2C	5C
B-LFPH/GE/CM	74	74	96	96
B-LFPH/GE	45	61	98	84
B-LFPH/CB/CM	81	40	22	9
B-LFPH/CB	80	35	15	7
B-LFPC/GE/CM	46	12	15	31
B-LFPC/GE	77	52	48	20
B-LFPC/CB/CM	79	27	14	12
B-LFPC/CB	97	28	12	12
B-LFPH/G/M	82	49	59	47
B-LFPC/G/M	42	28	27	23

Finalmente, para evaluar individualmente la cinética de los iones de litio y electrones al interior de cada batería, se realizó el cálculo de  $D_{Li}$  y  $\sigma$ , utilizando las ecuaciones previamente planteadas en la sección teórica de este capítulo.

Para el cálculo de  $D_{Li}$ , se utilizaron los valores de área de electrodo de  $1.54 \text{ cm}^2$ , concentración molar de iones de litio en LFP ( $2.28 \times 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$ , calculada teóricamente) y valores de  $I_p$  obtenidas de las pruebas iniciales de CV a  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ , según se resume en la Tabla 16. Asimismo, para el cálculo de  $\sigma$  mediante la ecuación (4), se emplearon los valores de resistencia interna y espesores de los electrodos también especificados en dicha tabla.

Tabla 16. Valores utilizados para el cálculo de  $D_{Li}$  y  $\sigma$  de baterías.

Batería	$ I_p $ (nA)	Espesor electrodo LFP (cm)	Resistencia interna ( $\Omega$ )
B-LFPH/GE/CM	30812.6	0.0058	61
B-LFPH/GE	28889.7	0.0060	206
B-LFPH/CB/CM	5268.4	0.0063	437
B-LFPH/CB	2929.5	0.0067	664.3
B-LFPC/GE/CM	13582.4	0.0055	5320
B-LFPC/GE	10492.1	0.0054	2100
B-LFPC/CB/CM	4781.7	0.0062	85.2
B-LFPC/CB	1455.1	0.0061	96.5
B-LFPH/G/M	9224.1	0.0032	0.2469
B-LFPC/G/M	6859.6	0.0026	1.1345

A partir de estos cálculos, cuyos resultados se presentan en la Tabla 17, se encontró que todas las baterías que contienen LFPH presentan coeficientes de difusión más elevados que aquellas que contienen LFPC. Este comportamiento se explica por las trayectorias de difusión más directas que ofrecen las placas apiladas de LFPH para el transporte de iones de litio. Respecto a la conductividad electrónica, los valores más altos se registraron en las baterías con electrodos multicapa, en particular en aquellas que combinan LFPH con capas alternadas de grafito. Esta arquitectura favorece la formación de una red tridimensional

interconectada de carbono dentro del cátodo, como resultado de la deposición alternada de grafito sobre capas de LFP altamente porosas. No obstante, la posible obstrucción generada por las capas internas de material activo limita la cinética de los iones de litio, lo cual se refleja en los altos coeficientes de difusión registrados.

*Tabla 17. Valores de conductividad electrónica, difusividad iónica y retención de capacidad alcanzados por las baterías con electrodos convencionales y multicapa.*

Batería	$D_{Li}$ ( $cm^2 s^{-1}$ )	$\sigma$ ( $S cm^{-1}$ )	Retención de capacidad a 5C (%)
B-LFPH/GE/CM	$1.1 \times 10^{-13}$	$6.2 \times 10^{-5}$	96
B-LFPH/GE	$9.4 \times 10^{-14}$	$1.9 \times 10^{-5}$	84
B-LFPH/CB/CM	$3.1 \times 10^{-15}$	$9.4 \times 10^{-6}$	9
B-LFPH/CB	$9.6 \times 10^{-16}$	$6.6 \times 10^{-6}$	7
B-LFPC/GE/CM	$2.1 \times 10^{-14}$	$6.7 \times 10^{-7}$	25
B-LFPC/GE	$1.2 \times 10^{-14}$	$1.7 \times 10^{-6}$	12.6
B-LFPC/CB/CM	$2.6 \times 10^{-15}$	$4.7 \times 10^{-5}$	7.6
B-LFPC/CB	$2.4 \times 10^{-16}$	$4.1 \times 10^{-5}$	5.8
B-LFPH/G/M	$9.5 \times 10^{-15}$	$8.4 \times 10^{-3}$	46
B-LFPC/G/M	$5.3 \times 10^{-15}$	$1.1 \times 10^{-3}$	23

Al analizar los resultados de retención de capacidad alcanzados por todas las baterías, se observa que la aplicación de un campo magnético tiene efectos beneficiosos a altas tasas de corriente, independiente de la configuración del cátodo. Adicionalmente, se observa que únicamente aquellas que combinan LFPH (con morfología de placa) con GE (de morfología laminar) lograron superar el 80% de retención de capacidad a alta tasa de corriente. Entre ellas, la batería con cátodo orientado mediante campo magnético (B-LFPH/GE/CM) presentó el mejor desempeño electroquímico, a pesar de exhibir coeficientes de difusión y conductividad electrónica relativamente bajos. Este comportamiento refuerza la importancia de mantener un equilibrio adecuado entre ambos parámetros para optimizar la retención de capacidad. Esta tendencia también se ve reflejada en las baterías B-LFPH/G/M y B-LFPC/G/M, las cuales, a pesar de alcanzar valores moderadamente altos de conductividad electrónica gracias a su arquitectura multicapa, presentaron severas limitaciones en la difusión iónica debido a la presencia de capas intermedias de grafito, que posiblemente obstruyó el paso de los iones de litio, resultando en coeficientes de difusión muy bajos y, en consecuencia, retenciones de capacidad por debajo del 80%. No obstante, estas baterías fueron las que mejor desempeño mostraron después de B-LFPH/GE/CM y B-LFPH/GE, indicando que una composición de cátodo óptima requiere tanto partículas de LFP con morfología de placa como la incorporación estratégica de materiales carbonosos, como el grafito, en formatos adecuados, aprovechando

su elevada conductividad electrónica para mejorar el comportamiento electroquímico.

Para facilitar la comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo y los reportados en estudios previos, se presenta en la Tabla 18 un resumen de los valores de retención de capacidad a 5C correspondientes a los trabajos reportados en la literatura, listados anteriormente en la Tabla 9. A partir de esta comparación, se evidencia que el sistema desarrollado en este estudio exhibe un desempeño destacado, alcanzando una retención de capacidad del 96% a 5C, valor que supera ampliamente al reportado en nuestro estudio de referencia [81], donde se logró un 80% bajo condiciones experimentales similares. Asimismo, aunque el trabajo [170] ya presentaba un resultado promisorio con una retención del 90% a 5C, en este caso se obtuvo una mejora adicional, posicionando al presente desarrollo como una alternativa atractiva en términos de estabilidad electroquímica a altas tasas.

Este comportamiento sobresaliente se atribuye a la arquitectura multicapa tipo sándwich implementada mediante serigrafía, que incorpora grafito exfoliado y aprovecha la orientación de partículas inducida por campo magnético, favoreciendo tanto la conectividad electrónica como la adhesión interfacial y el transporte iónico. En conjunto, estos factores contribuyen a una respuesta altamente estable y reversible incluso bajo condiciones de alta exigencia.

Tabla 18. Valores de retención de capacidad (%) reportados en la literatura.

Ref	Compuesto	C-rate	Retención de capacidad (%)
[170]	LFP/C (CNTs)	5C	91
[228]	LFP (Mn-Cr dopado)/C	5C	85
[173]	LFP/C (grafeno)	5C	90
[167]	LFP/C (CNTs)	5C	74
[168]	LFP/C (CNTs)	5C	52
[229]	LFP (Mg-Ti dopado)	5C	87
[172]	LFP/C (grafeno)	5C	82
[81]	LFP (placas)/C	5C	80

### 5.3 Conclusiones

La evaluación del desempeño electroquímico de baterías con diversas configuraciones de material catódico y condiciones de secado destacan los siguientes puntos clave:

- Los cátodos convencionales que contienen LFP en forma de placas, combinado con GE laminar y secados bajo la influencia de un campo magnético, muestran un desempeño electroquímico significativamente superior. Este enfoque favorece la cinética de reacción, la reversibilidad

de los procesos y una baja resistencia a la transferencia de carga y masa, atribuida al buen grado de contacto entre las estructuras laminares inducido por el campo magnético.

- Aunque el uso de LFP comercial en presencia de un campo magnético no genera mejoras tan significativas como en el caso del LFP de morfología de placa, se observan algunos efectos beneficiosos menores, posiblemente asociados a una ligera orientación preferencial, lo que sugiere que la morfología del material activo sigue siendo un factor determinante en la magnitud de la interacción con el campo magnético durante el secado.
- Cuando el material activo y los aditivos de carbono tienen morfologías muy diferentes, aumenta la oposición a la transferencia de carga y masa. Este efecto desfavorable limita la eficiencia de los procesos de carga y descarga, además de reducir la reversibilidad electroquímica.
- Los cátodos de LFP/C multicapa, fabricados mediante la deposición alternada por serigrafía y PVD, mejoran eficientemente sólo la conductividad electrónica. Sin embargo, esta técnica genera un cuello de botella en los procesos difusivos, limitando significativamente el rendimiento electroquímico. No obstante, estos resultados abren la posibilidad de optimizar el rendimiento mediante un control más preciso de las propiedades del recubrimiento carbonoso, por ejemplo, ajustando su porosidad, nivel de amorfización o explorando variantes del depósito por

técnicas PVD/CVD, lo cual podría mitigar las limitaciones difusivas observadas.

## **CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES**

El principal desafío en el desarrollo de arquitecturas de electrodos avanzados es crear un proceso de manufactura que sea escalable, económico y sostenible, y que además asegure una alta estabilidad mecánica de los electrodos durante ciclos de carga y descarga a altas tasas de corriente. Superar este desafío permitiría producir baterías más duraderas y eficientes, esenciales para satisfacer las exigentes necesidades de la electromovilidad. Mejorar la durabilidad de las baterías de LFP bajo altas tasas de corriente revolucionaría el diseño de vehículos eléctricos, permitiendo un rendimiento superior sin sacrificar la vida útil de sus componentes. En este contexto, el presente trabajo evaluó diferentes estrategias de diseño de cátodos de LFP, combinando variaciones morfológicas de material activo, aditivo conductor y distintas arquitecturas, con el objetivo de optimizar la retención de capacidad en condiciones de alta exigencia.

La síntesis hidrotermal demostró ser una vía efectiva para producir partículas de LFP con morfología de placa, favoreciendo la difusión de iones de litio gracias a la orientación preferencial de la faceta (020). No obstante, los ajustes precisos de parámetros de síntesis, como el tiempo y la temperatura, resultaron ser cruciales para mantener una alta cristalinidad y un orden estructural adecuado, evitando la degradación de la morfología deseada bajo condiciones no ideales. Este entendimiento permitió proponer un mecanismo de autoensamblaje jerárquico del

LFP, que podría ser clave para desarrollar materiales más eficientes en aplicaciones avanzadas.

El empleo de técnicas de baja temperatura, como la exfoliación química de grafito y la deposición física de vapor (PVD), se validó como una alternativa sustentable para la creación de aditivos y recubrimientos altamente grafitizados. Estos métodos ofrecieron un control sobre las propiedades estructurales y morfológicas del grafito, mejorando su calidad y orden estructural, aspectos fundamentales para su desempeño como red conductora dentro del cátodo. Sin embargo, se destacó que las propiedades conductoras individuales de los aditivos no siempre se traducen directamente en una mejora proporcional en el rendimiento electroquímico final de la batería, dado que la estructura general del cátodo también juega un rol determinante.

El estudio de diversas configuraciones de cátodos LFP/C demostró que la combinación de estructuras con morfologías similares (material activo y aditivo conductor) genera efectos sinérgicos altamente beneficiosos. Estas configuraciones sinérgicas favorecieron una distribución más homogénea de los componentes dentro del cátodo, resultando en caminos de difusión más directos tanto para los electrones como para los iones de litio. La homogeneidad estructural obtenida se tradujo en una mejora simultánea de la conductividad electrónica y la difusividad iónica, lo que potenció significativamente el rendimiento electroquímico global.

Particularmente, la arquitectura de cátodos de LFP utilizando redes interconectadas de carbono mediante grafito exfoliado resultó ser clave para optimizar el rendimiento, permitiendo alcanzar una retención de capacidad incluso a tasas de corriente elevadas. Esto quedó evidenciado en la batería B-LFPH/GE/CM, que logró una retención del 96% a una tasa de 5C, junto con un coeficiente de difusión de  $1.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y una conductividad electrónica de  $6.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ . Aunque estos valores no representan los máximos reportados en la literatura, reflejan la importancia de mantener un equilibrio entre la mejora de la difusividad iónica y la conductividad electrónica, logrando así cátodos de alto desempeño.

Además, se demostró que la aplicación de campo magnético durante la fabricación de electrodos puede ser una herramienta efectiva para mejorar el rendimiento electroquímico. Sin embargo, su eficacia depende fuertemente de la morfología del material activo: mientras las partículas de LFP con morfología de placa mostraron beneficios claros de reordenamiento espacial, en las partículas esféricas los efectos fueron menos marcados debido a la baja orientación lograda.

El análisis integral de las baterías desarrolladas permitió concluir que un rendimiento óptimo a altas tasas de corriente solo se alcanza cuando la difusividad iónica y la conductividad electrónica están equilibradas, de modo que

ninguno de los dos procesos limite el desempeño del otro. Este balance es fundamental para evitar cuellos de botella en la dinámica de carga/descarga.

Finalmente, los resultados obtenidos consolidan la importancia de utilizar partículas de LFP con morfología de placa y redes conductoras basadas en grafito, en sus distintas formas, como estrategia principal para desarrollar cátodos de alta eficiencia y durabilidad. Esta propuesta representa un avance significativo en el diseño de materiales de próxima generación para LIBs orientadas a aplicaciones exigentes como la electromovilidad. En particular, al comparar el desempeño de las baterías desarrolladas con los resultados reportados en estudios previos, se observó una mejora notable en la retención de capacidad bajo condiciones de alta exigencia. Mientras que investigaciones anteriores reportaron retenciones del 80% y 90% a una tasa de 5C, en este trabajo se logró alcanzar un valor sobresaliente del 96%, superando incluso los mejores antecedentes disponibles. Este resultado valida el enfoque estructural y metodológico adoptado, y posiciona a esta estrategia como una alternativa robusta y altamente competitiva para el desarrollo de baterías de alto rendimiento.

### **Proyecciones futuras**

Como proyección inmediata, se considera relevante optimizar la pureza del material activo LFP, con el objetivo de evaluar con mayor precisión su capacidad específica en condiciones de carga y descarga rápida. Esto permitiría establecer correlaciones más fieles entre las propiedades estructurales y morfológicas del cátodo y su desempeño electroquímico. A más largo plazo, se propone como línea de investigación el estudio de la vida útil y los mecanismos de degradación

de cátodos basados en estructuras laminares con arquitectura tridimensional tipo sándwich, evaluando su estabilidad bajo regímenes de operación prolongados. Asimismo, la integración de estos cátodos en celdas de estado sólido representa una oportunidad prometedora para el desarrollo de dispositivos más seguros y con mayor densidad energética, alineados con los requerimientos de la electromovilidad y el almacenamiento energético sostenible.

## ANEXOS

### Anexo A. Tabla de picos identificados en difractograma LFP1/160-5

Pos. [ $^{\circ}$ 2Th.]	I-P1 (%)
16.7653	31.15
19.92459	42.97
21.97812	54.07
22.9259	50.06
25.61129	56.02
29.87632	80.99
31.14004	100
33.98339	81.5
35.56303	80.58
36.66878	69.07
38.24842	57.87
39.82806	65.47
42.35549	58.69
43.46124	63.11
45.8307	65.06
50.56962	71.02
52.62315	86.23
54.67669	76.26
55.46651	76.67
56.88818	81.5
58.62579	87.05
62.57489	99.49
65.57621	87.88
67.7877	87.46

Anexo B. Tabla de picos identificados en el difractograma de LFP1/160-7

Pos. [ $^{\circ}$ 2 $\theta$ .]	I-P2 (%)
16.6575	30.84
20.15785	38
22.11392	50.42
23.14344	50.42
24.79066	50.42
25.61427	59.99
29.83528	74.91
31.17364	95
32.51201	85.77
33.95333	86.38
35.4976	83.88
36.73302	76.11
38.27729	60.33
40.02746	73.61
45.79274	67.75
50.7344	76.11
52.79343	95.69
54.64655	80.77
55.77902	82.32
57.22034	84.48
58.5587	87.93
62.67676	100

Anexo C. Tabla de picos identificados en el difractograma de LFP1/160-9

Pos. [ $^{\circ}2\theta$ .]	I-P3 (%)
17.02622	25.92
20.70375	34.94
22.25158	43.15
23.21897	44.92
24.96027	44.92
25.73419	56.44
26.89506	49.51
29.02332	50.4
30.18419	58.53
31.53853	57
32.50592	61.59
34.05375	60.95
35.69831	78.5
36.76244	70.61
40.34179	72.78
42.47005	58.85
49.33852	71.25
51.07983	75.2
53.11135	91.79
56.01352	80.03
57.65808	82.45
63.17221	100
67.71895	85.75
70.71786	92.43

Anexo D. Tabla de picos identificados en el difractograma de LFP1/180-5

Pos. [°2Th.]	I-P4 (%)
16.78592	31.06
20.33381	37.81
22.054	49.49
23.12912	47.77
24.74179	45.73
25.49438	59.22
29.90236	74.75
31.1925	83.84
32.37513	75.61
33.98781	77.1
35.49298	96.47
36.78312	75.61
38.39579	58.9
40.00847	70.35
42.26622	57.49
43.34134	58.04
44.63148	59.22
45.81411	59.53
50.65214	72.39
52.69487	93.8
55.7052	80.08
57.10285	87.69
58.60802	82.98
60.97328	82.98
62.69347	100
64.19863	83.84
65.81131	84.47
70.32681	90.35

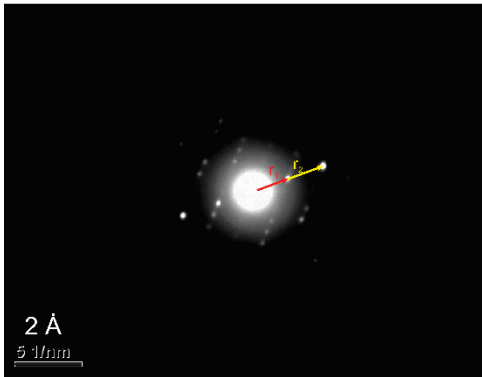
Anexo E. Tabla de picos identificados en el difractograma de LFP1/180-7

Pos. [ $^{\circ}2\theta$ .]	I-P5 (%)
16.74971	21.88
19.99985	34.76
22.05826	44.06
23.24998	41.02
24.87504	35.07
25.63341	33.28
26.71679	33.53
30.07525	81.79
31.37531	100
32.45868	71.25
34.19209	66.17
35.3838	98.2
36.79219	54.53
38.30892	45.54
40.15066	49.14
43.18412	55.08
45.78422	54.22
50.76776	55.7
52.17615	59.3
53.4762	66.17
54.55958	60.78
55.75129	61.09
57.05135	72.8
58.13472	66.79
58.78475	66.79
61.05984	68.28
62.68491	87.42
67.77678	67.97

Anexo F. Tabla de picos identificados en el difractograma de LFP1/180-9

Pos. [ $^{\circ}2\theta$ .]	I-P6 (%)
16.92588	16.23
20.05644	22.1
20.36949	24.8
22.24783	40.11
23.18699	32.43
24.85662	29.47
25.69143	32.74
28.82199	30.97
30.07421	58.43
31.32643	100
32.57866	73.74
34.03958	72.86
35.60486	53.96
36.75273	44.26
37.37884	37.46
38.42236	38.65
39.57022	39.22
39.98763	40.11
46.04004	44.83
47.08356	39.22
50.63152	46.91
52.82291	52.2
53.76207	46.02
54.80559	50.75
56.05781	52.82
56.99698	55.73
58.35355	55.73
58.87531	60.45
61.17105	52.82
62.73633	65.17
64.71902	53.96
66.17994	53.96
68.37133	53.7

## Anexo G. Cálculos $d_{hkl}$ a partir de difracción de electrones.



Cálculo  $d_{hkl}$  a partir de relación:

$$d_{hkl} = \frac{r}{k'} \quad \text{con } k' = 0.638 \text{ (adimensional)}$$

$$r_1 = 0.957 \text{ \AA}$$

$$r_2 = 1.916 \text{ \AA}$$

$d_{hkl}$  asociado a  $r_1$ :

$$d_{hkl} = 0.957 \text{ \AA} / 0.638 = 1.503 \text{ \AA}$$

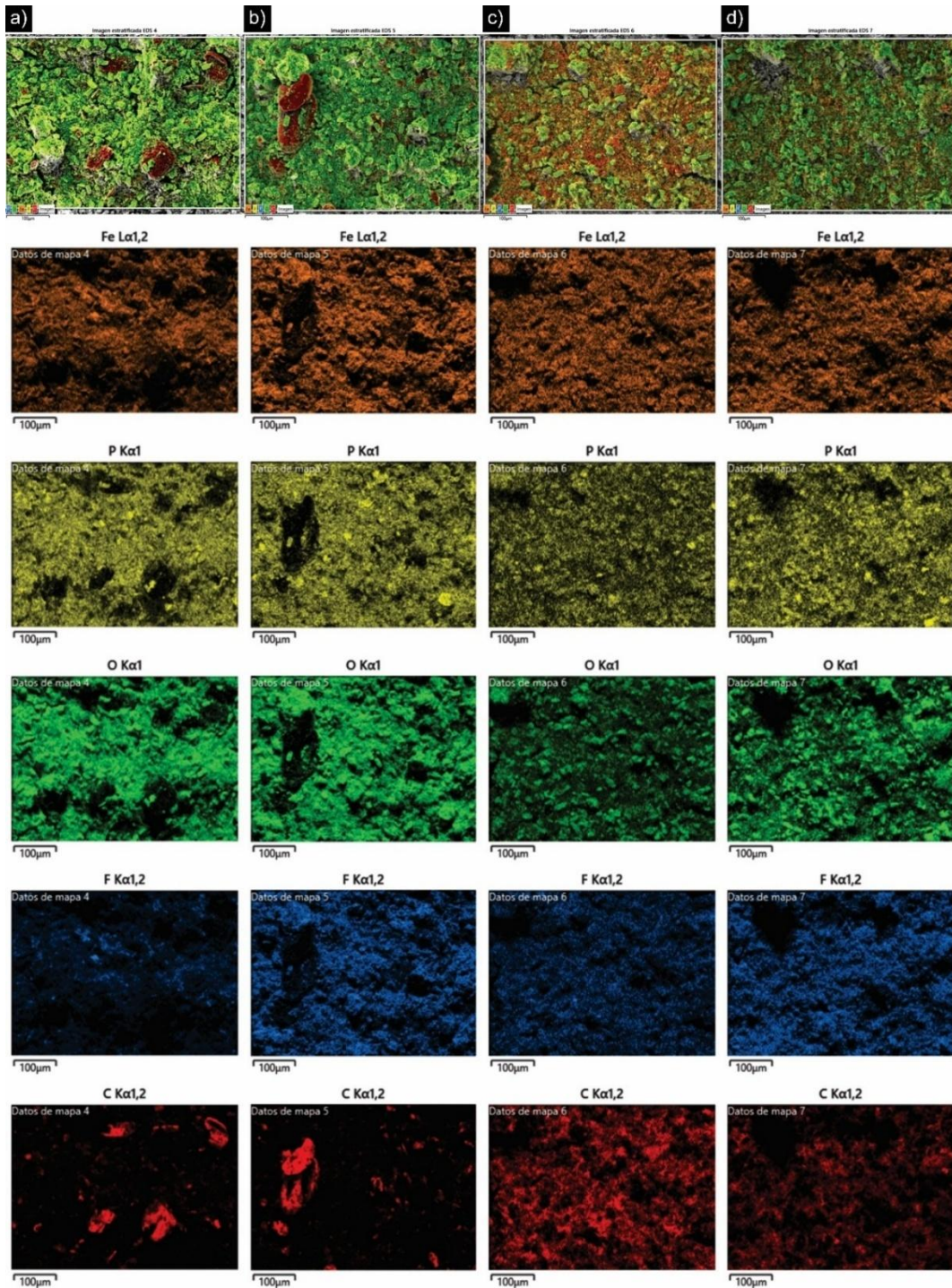
$d_{hkl}$  asociado a  $r_2$ :

$$d_{hkl} = 1.916 \text{ \AA} / 0.638 = 3.003 \text{ \AA}$$

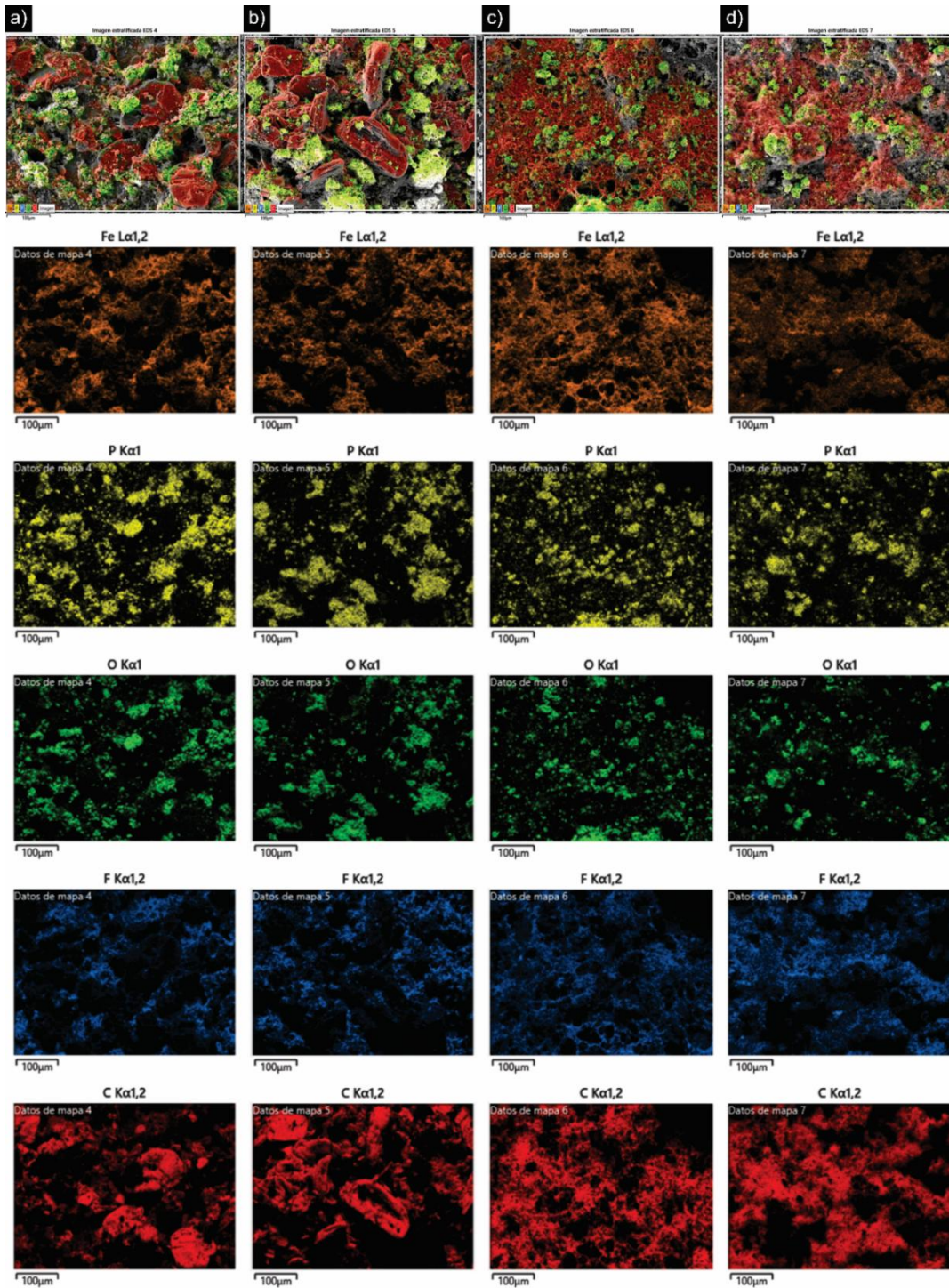
Anexo H. Base de datos cristalográfica PDF #83-2092

Pattern : 01-083-2092		Radiation = 1.540600					Quality : Calculated				
LiFe(PO <sub>4</sub> )		d (Å)	i	h	k	l	d (Å)	i	h	k	l
Lithium Iron Phosphate Triphylite, syn		5.16700	379	2	0	0	1.22428	23	1	3	3
		4.27302	761	1	0	1	*1.22428	23	7	1	2
		3.91806	242	2	1	0	1.22131	12	5	1	3
		3.69889	90	0	1	1	1.19929	7	2	3	3
		3.48253	832	1	1	1	1.18773	1	3	4	2
		*3.48253	832	2	0	1	1.17649	3	5	4	1
		3.00500	781	2	1	1	1.17325	13	0	0	4
		*3.00500	781	0	2	0	1.17074	12	2	5	0
		2.77691	312	3	0	1	1.16576	8	1	0	4
		2.59764	22	2	2	0	1.16441	7	0	5	1
		2.52083	999	3	1	1	1.16084	23	3	3	3
		2.45803	313	1	2	1	1.15799	16	6	0	3
		2.37350	217	4	1	0	1.15709	15	1	5	1
		2.34650	14	0	0	2	1.15378	22	7	2	2
		2.28825	129	1	0	2	1.15203	34	7	3	1
		2.27271	126	2	2	1	*1.15203	34	5	2	3
		2.26323	175	4	0	1	1.15053	27	8	2	1
		2.13651	157	1	1	2	1.14413	9	1	1	4
		*2.13651	157	2	0	2	*1.14413	9	2	0	4
		2.03945	60	3	2	1	1.14117	21	6	3	2
		2.01309	42	2	1	2	1.13708	20	6	1	3
		1.95903	20	4	2	0	*1.13708	20	4	4	2
		1.93930	1	3	0	2	1.13222	12	6	4	0
		1.89149	15	5	0	1	*1.13222	12	8	0	2
		1.86785	3	2	3	0	1.12394	4	2	1	4
		1.84944	124	0	2	2	1.11532	17	9	0	1
		1.84560	73	3	1	2	1.11274	49	4	3	3
		1.82052	32	1	2	2	*1.11274	49	8	1	2
		1.81388	133	1	3	1	1.11060	23	3	0	4
		1.80784	74	4	2	1	1.10309	41	3	5	1
		1.80425	65	5	1	1	1.10065	21	6	4	1
		1.74126	308	2	2	2	1.09660	2	9	1	1
		1.73698	250	4	0	2	1.09290	4	0	2	4
		*1.73698	250	2	3	1	1.08982	8	4	5	0
		1.72233	14	6	0	0					
		1.66869	154	4	1	2					
		1.65569	174	6	1	0					
		1.62468	203	3	3	1					
		1.60077	22	5	2	1					
		1.58313	113	4	3	0					
		1.56137	3	6	1	1					
		1.55096	1	5	0	2					
		1.54671	4	1	0	3					
		1.51389	3	0	1	3					
		1.50730	20	1	3	2					
		1.50250	164	0	4	0					
		*1.50250	164	5	1	2					
		1.49790	160	1	1	3					
		*1.49790	160	2	0	3					
		1.49429	168	6	2	0					
		1.46138	2	2	3	2					
		1.45282	33	2	1	3					
		1.44274	9	2	4	0					
		1.42434	8	3	0	3					
		*1.42434	8	6	2	1					
		1.41743	28	1	4	1					
		1.40825	60	7	0	1					
		1.39338	8	3	3	2					
		1.38846	22	6	0	2					
		1.38595	51	3	1	3					
		1.37822	8	2	4	1					
		*1.37822	8	5	2	2					
		1.37533	18	5	3	1					
		*1.37533	18	1	2	3					
		1.37111	13	7	1	1					
		1.35282	30	6	1	2					
		1.34009	97	2	2	3					
		1.32147	31	3	4	1					
		1.31237	23	4	3	2					
		1.30602	103	4	1	3					
		*1.30602	103	6	3	0					
		1.29882	3	4	4	0					
		1.29175	2	8	0	0					
		1.28708	28	3	2	3					
		1.27517	69	7	2	1					
		1.26533	14	0	4	2					
		1.26291	8	8	1	0					
		1.26042	3	6	2	2					
		1.25821	8	6	3	1					
		1.25595	18	1	4	2					
		1.25177	11	4	4	1					
		1.24956	6	7	0	2					
		1.24733	7	5	0	3					
		1.23296	6	0	3	3					
		1.22902	29	2	4	2					
		1.22638	37	5	3	2					
<b>Lattice</b> : Orthorhombic		<b>Mol. weight</b> = 157.76									
<b>S.G.</b> : Pnma (62)		<b>Volume [CD]</b> = 291.47									
<b>a</b> = 10.33400		<b>Dx</b> = 3.595									
<b>b</b> = 6.01000		<b>Dm</b> = 3.565									
<b>c</b> = 4.69300		<b>l/cor</b> = 1.35									
<b>a/b</b> = 1.71947		<b>Z</b> = 4									
<b>c/b</b> = 0.78087											
<b>ICSD collection code</b> : 200155											
<b>Temperature factor</b> : ATF											
<b>Test from ICSD</b> : At least one TF implausible.											
<b>Data collection flag</b> : Ambient.											
Yakubovich, O.V., Simonov, M.A., Belov, N.V., Dokl. Akad. Nauk SSSR, volume 235, page 93 (1977)		Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)									
<b>Radiation</b> : CuKα1		<b>Filter</b> : Not specified									
<b>Lambda</b> : 1.54060		<b>d-sp</b> : Calculated spacings									
<b>SS/FOM</b> : F30=200(0.0040,37)											

Anexo I. Distribución elemental (mapping) en películas LFP/C a) LFPH/GE/CM b) LFPH/GE c) LFPH/CB/CM d) LFPH/CB/CM



Anexo J. Distribución elemental (mapping) en películas LFP/C a) LFPH/GE/CM b) LFPH/GE c) LFPH/CB/CM d) LFPH/CB/CM



## Anexo K. Protocolo ensamblaje de baterías tipo moneda (CR2032).

### 1. *Preparación inicial:*

- Comenzar con la carcasa correspondiente al terminal positivo (parte inferior de la celda).

### 2. *Colocación del cátodo:*

- Depositar una gota de electrolito en el centro de la carcasa.
- Inmediatamente posicionar el disco de cátodo sobre la gota para asegurar buena adhesión.
- Añadir tres gotas adicionales de electrolito sobre el cátodo, procurando una humectación completa y uniforme.

### 3. *Instalación del separador:*

- Colocar cuidadosamente el separador centrado sobre el cátodo ya humectado.
- Agregar dos gotas de electrolito para garantizar una humectación adecuada del separador.

### 4. *Colocación del ánodo y componentes superiores:*

- Posicionar la lámina de litio metálico sobre el separador.
- Añadir el espaciador y, a continuación, el resorte (spring).

### 5. *Cierre y sellado:*

- Completar el ensamblaje con la carcasa del terminal negativo (parte superior).
- Sellar la celda utilizando una crimpadora especializada para baterías tipo botón, asegurando el cierre hermético.

Anexo L. Listado de conferencias.

**Enhancing Lithium-Ion Batteries: Advanced architectures for high-performance LiFePO<sub>4</sub> cathodes**

C. Lara, L. Pizarro, J. Núñez & C. Carrasco  
Euromat 2025 – Granada. España.  
14 Sept – 18 Sept 2025 (trabajo aceptado)

**Síntesis libre de surfactantes y evaluación fotocatalítica de microesferas de BiOCl**

*L. Pizarro, C. Lara, C. Rodríguez, C. Carrasco.*  
Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales XXII  
SAMCONAMET- Buenos Aires. Argentina.  
3 – 6 Ago 2024

**Análisis comparativo de la degradación de celdas PEM en diferentes condiciones de operación**

*S. Tejos, N. Mellado, C. Lara, L. Morán, C. Carrasco.*  
Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales XXII  
SAMCONAMET- Buenos Aires. Argentina.  
3 – 6 Ago 2024

**Development of a LiFePO<sub>4</sub>/C cathode with three-dimensional architecture for high-performance lithium-ion batteries**

*C. Lara, C. Carrasco.*  
Energy, Efficiency and Environmental Sustainability Conference-  
La Serena, Chile.  
29 Nov – 1 Dic 2023

**Effects of LiCl and different solvents in solvothermal synthesis of LiFePO<sub>4</sub>**

*C. Lara, M. Maril, C. Carrasco.*  
Material Science & Engineering Congress (MSE)- Darmstadt, Germany.  
27 – 29 Sep 2022

**Study of the behavior and degradation of lithium-ion batteries in conditions associated with the Atacama desert**

*C. Lara, J. Núñez, P. Tobosque, M. Maril, C. Carrasco.*  
European congress and exhibition on advanced materials and processes (EUROMAT)- Virtual Conference.  
12 – 16 Sep 2021

**Electrochemical oxidation of Mn-Mo-Fe anodes for use in seawater electrolysis**

*M. Maril, P. Tobosque, J-L. Delplancke, C. Lara, J. Núñez, C. Carrasco, C. Salvo.*

Materials Science & Engineering Congress (MSE), Darmstadt, Germany.  
22 – 25 Sep 2020

**Obtención de tubos para uso estructural a partir de latas de bebida de aluminio**

*R. Navalón, J. Núñez, C. Lara, P. Tobosque, M. Maril, C. Carrasco.*

Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales XIX SAMCONAMET.

Valdivia, Chile.

3 - 7 Nov 2019

**Material selection for the coating of wires and connectors for solar parks in the Atacama desert**

*I. Collante, J. Mardones, C. Lara, N. Cisternas, C. Carrasco.*

European congress and exhibition on advanced materials and processes (EUROMAT). Stockholm, Sweden.

1 - 5 Sep 2019

**Efecto del tiempo de depósito en las características morfológicas y electrocatalíticas del recubrimiento Pb-Co-Sn anódico**

*P. Tobosque, M. Maril, C. Santelice, C. Lara, C. Carrasco.*

Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales XIX SAMCONAMET.

Bariloche, Argentina.

1 - 5 Oct 2018

## Anexo M. Listado de publicaciones

Influence of cathode architecture on charge transport and cycling stability in LiFePO<sub>4</sub>-based composite electrodes

*Journal of Power Sources* (Artículo enviado)

Lara, C., Núñez, J., Pizarro, L., Rojas, R. & Carrasco, C.

Removal of tetracycline antibiotic from nitrogen doped-ZnO sol-gel nanostructures via photocatalysis reaction

*Journal of Environmental Chemical Engineering* (Artículo enviado)

Salinas, D., Pigosso, T., Lucena, A. C., Evangelista, L. L., Neves, G. O., Salvo, C., Binder, C., Jara, V., Silva, S. & Lara, C.

Eco-friendly synthesis of hierarchical BiOCl microspheres for efficient photocatalytic degradation of gallic acid

*Ceramics International* (Artículo enviado)

Pizarro, L; Núñez, J., Lara, C., Nordenflycht, R., Poblete, R., Rodríguez, C.A. & Carrasco, C.

Comprehensive analysis of improved LiFePO<sub>4</sub> kinetics: understanding barriers to fast charging

*Journal of Power Sources*, 2025

Lara, C., Maril, M., Tobosque, P., Núñez, J., Pizarro, L. & Carrasco, C.

Electrocoagulation of Landfill Leachate: Transforming a Hazardous Residue into a Source of Irrigation Water

*Journal of Environmental Management*, 2024

Núñez, J., Maril, M., Pizarro, L., Lara, C., Yeber, M. & Carrasco, C.

Synthesis and characterization of nanostructured Pb-Co-Sn film for the oxygen evolution reaction in sulfuric acid media

*Journal of Nanoparticle Research*, 2021

Tobosque, P., Maril, M., Cisternas, N., Lara, C., Delplancke, M. P., Delplancke, J. L., Pinto, H., Pereira da Silva, E., Slawik, S. & Carrasco, C.

## Bibliografía

1. Gong, X., M. Yang, and P. Du, *Renewable energy accommodation potential evaluation of distribution network: A hybrid decision-making framework under interval type-2 fuzzy environment*. Journal of Cleaner Production, 2021. **286**: p. 124918.
2. Tran, M.-K., et al., *A review of lithium-ion battery thermal runaway modeling and diagnosis approaches*. Processes, 2022. **10**(6): p. 1192.
3. Zubi, G., et al., *The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives*. Renewable and sustainable energy reviews, 2018. **89**: p. 292-308.
4. Chen, S.-P., et al., *Review on defects and modification methods of LiFePO<sub>4</sub> cathode material for lithium-ion batteries*. Energy & Fuels, 2022. **36**(3): p. 1232-1251.
5. Mapfre. *¿Cuánto demora en cargar un auto eléctrico? 2025* [cited 2025 3 de abril ]; Available from: <https://www.mapfre.cl/seguros-auto/articulos/cuanto-demora-cargar-auto-electrico/>.
6. Eftekhari, A., *LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposites for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2017. **343**: p. 395-411.
7. Yu, F., et al., *Three-dimensional porous LiFePO<sub>4</sub>: Design, architectures and high performance for lithium ion batteries*. Current Inorganic Chemistry (Discontinued), 2012. **2**(2): p. 194-212.

8. Orvananos, B., et al., *Architecture dependence on the dynamics of nano-LiFePO<sub>4</sub> electrodes*. *Electrochimica Acta*, 2014. **137**: p. 245-257.
9. Dong, J., et al., *Three-dimensional architecture reduced graphene oxide–LiFePO<sub>4</sub> composite: preparation and excellent microwave absorption performance*. *Inorganic Chemistry*, 2019. **58**(3): p. 2031-2041.
10. Elango, R., et al., *Impact of electrode porosity architecture on electrochemical performances of 1 mm-thick LiFePO<sub>4</sub> binder-free Li-ion electrodes fabricated by Spark Plasma Sintering*. *Journal of Power Sources*, 2021. **488**: p. 229402.
11. Zhou, G., et al., *Architectures of tavorite LiFe (PO<sub>4</sub>)(OH)<sub>0.5</sub>F<sub>0.5</sub> hierarchical microspheres and their lithium storage properties*. *Nanoscale*, 2014. **6**(19): p. 11041-11045.
12. Li, H., et al., *Ultrahigh-capacity and fire-resistant LiFePO<sub>4</sub>-based composite cathodes for advanced lithium-ion batteries*. *Advanced Energy Materials*, 2019. **9**(10): p. 1802930.
13. Daniel, C. and J.O. Besenhard, *Handbook of battery materials*. 2012: John Wiley & Sons.
14. Chen, T., M. Li, and J. Bae, *Recent Advances in Lithium Iron Phosphate Battery Technology: A Comprehensive Review*. *Batteries*, 2024. **10**(12): p. 424.
15. Cabello, P.L., et al., *Baterías avanzadas*. 1999: Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba.

16. Kiehne, H.A., *Battery technology handbook*. Vol. 118. 2003: CRC Press.
17. Padhi, A.K., K.S. Nanjundaswamy, and J.B. Goodenough, *Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(4): p. 1188-1194.
18. Wu, B., Y. Ren, and N. Li, *LiFePO<sub>4</sub> cathode material*. Electric Vehicles-The Benefits and Barriers, 2011: p. 199-216.
19. Guo, H., et al., *Storage and effective migration of Li-ion for defected  $\beta$ -LiFePO<sub>4</sub> phase nanocrystals*. Nano letters, 2016. **16**(1): p. 601-608.
20. Xu, Z., et al., *recent developments in the doped LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for power lithium ion batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(13): p. A2600.
21. Soyly, S., *Electric vehicles: the benefits and barriers*. 2011: BoD—Books on Demand.
22. Hu, J., et al., *Structure and performance of the LiFePO<sub>4</sub> cathode material: from the bulk to the surface*. Nanoscale, 2020. **12**(28): p. 15036-15044.
23. Hamelet, S., et al., *The effects of moderate thermal treatments under air on LiFePO<sub>4</sub>-based nano powders*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(23): p. 3979-3991.
24. Wang, H., et al., *Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries*. Energy Storage Materials, 2020. **33**: p. 188-215.

25. Pesaran, A., S. Santhanagopalan, and G. Kim, *Addressing the impact of temperature extremes on large format li-ion batteries for vehicle applications (presentation)*. 2013, National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).
26. Zhang, W.-J., *Structure and performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials: A review*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(6): p. 2962-2970.
27. Zheng, J., et al., *Li-and Mn-rich cathode materials: challenges to commercialization*. Advanced Energy Materials, 2017. **7**(6): p. 1601284.
28. An, Y., et al., *Progress in solid polymer electrolytes for lithium-ion batteries and beyond*. Small, 2022. **18**(3): p. 2103617.
29. Padhi, A., et al., *Effect of structure on the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> redox couple in iron phosphates*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(5): p. 1609.
30. Franger, S., et al., *LiFePO<sub>4</sub> synthesis routes for enhanced electrochemical performance*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002. **5**(10): p. A231.
31. Islam, M.S., et al., *Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO<sub>4</sub> olivine-type battery material*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(20): p. 5085-5092.
32. Prosini, P.P., et al., *Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO<sub>4</sub>*. Solid state ionics, 2002. **148**(1-2): p. 45-51.

33. Morgan, D., A. Van der Ven, and G. Ceder, *Li conductivity in  $Li_xMPO_4$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) olivine materials*. *Electrochemical and solid-state letters*, 2003. **7**(2): p. A30.
34. Xu, Y.-N., et al., *Electronic structure and electrical conductivity of undoped  $LiFePO_4$* . *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004. **7**(6): p. A131.
35. Dinh, V.A., J. Nara, and T. Ohno, *A new insight into the polaron–Li complex diffusion in cathode material  $LiFe_{1-y}MnyPO_4$  for Li ion batteries*. *Applied Physics Express*, 2012. **5**(4): p. 045801.
36. Banday, A. and S. Murugavel, *Small polaron hopping conduction mechanism in  $LiFePO_4$  glass and crystal*. *Journal of Applied Physics*, 2017. **121**(4).
37. Nakayama, M., et al., *Density functional studies of olivine-type  $LiFePO_4$  and  $NaFePO_4$  as positive electrode materials for rechargeable lithium and sodium ion batteries*. *Solid State Ionics*, 2016. **286**: p. 40-44.
38. Kou, X.-j., et al., *First-principles study of the chemical bonding and conduction behavior of  $LiFePO_4$* . *Chemical Physics*, 2015. **446**: p. 1-6.
39. Du, J., et al., *Doctor-blade casting fabrication of ultrathin Li metal electrode for high-energy-density batteries*. *Advanced Energy Materials*, 2021. **11**(45): p. 2102259.
40. Wang, W., et al. *Research and comprehensive analysis on fire extinguishing of  $LiFePO_4$  battery*. in *Third International Conference on Optoelectronic Science and Materials (ICOSM 2021)*. 2021. SPIE.

41. Malik, R., A. Abdellahi, and G. Ceder, *A critical review of the Li insertion mechanisms in LiFePO<sub>4</sub> electrodes*. Journal of the electrochemical society, 2013. **160**(5): p. A3179.
42. Gaberscek, M., R. Dominko, and J. Jamnik, *Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO<sub>4</sub> cathodes*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(12): p. 2778-2783.
43. Shi, M., R. Li, and Y. Liu, *In situ preparation of LiFePO<sub>4</sub>/C with unique copolymer carbon resource for superior performance lithium-ion batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **854**: p. 157162.
44. Kassem, M., et al., *Calendar aging of a graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell*. Journal of Power Sources, 2012. **208**: p. 296-305.
45. Liang, J., et al., *Numerical analysis of capacity fading for a LiFePO<sub>4</sub> battery under different current rates and ambient temperatures*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021. **165**: p. 120615.
46. Li, J., D. Wang, and M. Pecht, *An electrochemical model for high C-rate conditions in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2019. **436**: p. 226885.
47. Wang, J. and X. Sun, *Olivine LiFePO<sub>4</sub>: the remaining challenges for future energy storage*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(4): p. 1110-1138.

48. Mo, Y., et al., *Stable and ultrafast lithium storage for LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposites enabled by instantaneously carbonized acetylenic carbon-rich polymer*. Carbon, 2019. **147**: p. 19-26.
49. He, L., W. Zha, and D. Chen, *Fabrication and electrochemical properties of 3D nano-network LiFePO<sub>4</sub>@ multiwalled carbon nanotube composite using risedronic acid as the phosphorus source*. Progress in Natural Science: Materials International, 2019. **29**(2): p. 156-162.
50. Yi, D., et al., *Enhancement of electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>@ C by Ga coating*. ACS omega, 2020. **5**(17): p. 9752-9758.
51. Zhang, B., et al., *Electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/graphene composites at low temperature affected by preparation technology*. Electrochimica Acta, 2021. **368**: p. 137575.
52. Li, w., et al., *High Volumetric Energy Density LiFePO<sub>4</sub>/C Cathode Materials Synthesized by Dodecyl Polyglucoside-Assisted Glucose-Polyethylene Glycol Composite Carbon Source*. Journal of The Electrochemical Society, 2024.
53. Wang, X., et al., *High-Rate and Long-Life Au Nanorods/LiFePO<sub>4</sub> Composite Cathode for Lithium-Ion Batteries*. Energy Technology, 2022. **10**(3): p. 2100841.
54. Kanagaraj, A.B., et al., *Electrochemical performance of freestanding LiFePO<sub>4</sub>/MWCNT composite electrodes and its ex situ studies*. Ionics, 2020. **26**: p. 115-125.

55. Liu, X., et al., *Influence mechanism of Mg<sup>2+</sup> doping on electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials*. ACS Applied Energy Materials, 2022. **5**(7): p. 8452-8459.
56. Pan, C., et al., *Improvement of LiFePO<sub>4</sub> electrochemical properties by inducer control of primary particle agglomeration morphology*. Journal of Alloys and Compounds, 2024. **976**: p. 173047.
57. Al-Samet, M.A. and E. Burgaz, *Improving the lithium-ion diffusion and electrical conductivity of LiFePO<sub>4</sub> cathode material by doping magnesium and multi-walled carbon nanotubes*. Journal of Alloys and Compounds, 2023. **947**: p. 169680.
58. Meng, D., et al., *Lithium iron phosphate with high-rate capability synthesized through hydrothermal reaction in low Li concentration solution*. Journal of Alloys and Compounds, 2023. **967**: p. 171570.
59. Guo, H., et al., *Investigation on high performance LiFePO<sub>4</sub> nanoplates with the {010} face prominent for lithium battery cathode materials*. Solid State Ionics, 2016. **298**: p. 44-50.
60. Yang, S., et al., *Morphology-controlled solvothermal synthesis of LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(37): p. 8086-8091.
61. Wang, Y., et al., *Controllable growth of LiFePO<sub>4</sub> microplates of (010) and (001) lattice planes for Li ion batteries: A case of the growth manner on the*

- Li ion diffusion coefficient and electrochemical performance.* Materials Chemistry and Physics, 2014. **148**(3): p. 933-939.
62. Kim, S., et al., *Optimized Li<sup>+</sup> ion diffusion pathways in unidirectional stacked lithium iron phosphate cathodes: Enhanced electrochemical performance and long-term stability.* Chemical Engineering Journal, 2024. **501**: p. 157788.
63. Huang, X., et al., *Concentration-controlled morphology of LiFePO<sub>4</sub> crystals with an exposed (100) facet and their enhanced performance for use in lithium-ion batteries.* Journal of Alloys and Compounds, 2018. **743**: p. 763-772.
64. Zou, Y., et al., *Alginate/r-GO assisted synthesis of ultrathin LiFePO<sub>4</sub> nanosheets with oriented (0 1 0) facet and ultralow antisite defect.* Chemical Engineering Journal, 2018. **351**: p. 340-347.
65. Li, W., et al., *Plate-like LiFePO<sub>4</sub>/C composite with preferential (010) lattice plane synthesized by cetyltrimethylammonium bromide-assisted hydrothermal carbonization.* Journal of Alloys and Compounds, 2015. **651**: p. 34-41.
66. Mei, R., et al., *Plate-like LiFePO<sub>4</sub> crystallite with preferential growth of (010) lattice plane for high performance Li-ion batteries.* Rsc Advances, 2014. **4**(11): p. 5746-5752.

67. Pan, X., et al., *An inexpensive preparation of unique nano-micro porous LiFePO<sub>4</sub> cathode with excellent rate capability for lithium-ion batteries.* Vacuum, 2023. **212**: p. 112258.
68. Liu, X., et al., *Synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/carbon/graphene for high-performance Li-ion battery.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023. **932**: p. 117205.
69. Du, G., et al., *One-step hydrothermal synthesis of 3D porous microspherical LiFePO<sub>4</sub>/graphene aerogel composite for lithium-ion batteries.* Ceramics International, 2019. **45**(15): p. 18247-18254.
70. Liu, Z., et al., *Freeze-casting preparation of three-dimensional directional porous LiFePO<sub>4</sub>-graphene composite aerogel for lithium-ion battery.* Diamond and Related Materials, 2023. **137**: p. 110074.
71. Duan, H., et al., *Effect of heat treatment and impurities from fuels on the electrochemical performance of Nano-LiFePO<sub>4</sub> prepared by solution combustion synthesis.* Materials Letters, 2023. **347**: p. 134595.
72. Stenina, I., et al., *LiFePO<sub>4</sub>/carbon nanomaterial composites for cathodes of high-power lithium ion batteries.* Inorganic Materials, 2021. **57**(6): p. 620-628.
73. Ren, X., et al., *Enhanced rate performance of the mortar-like LiFePO<sub>4</sub>/C composites combined with the evenly coated of carbon aerogel.* Journal of Alloys and Compounds, 2021. **867**: p. 158776.
74. Liu, X., et al., *Improved electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/carbon cathode for lithium-ion batteries.* Ionics, 2022. **28**(10): p. 4579-4585.

75. Alsamet, M.A. and E. Burgaz, *Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO<sub>4</sub> by using consecutive combination of sol-gel and hydrothermal methods*. *Electrochimica Acta*, 2021. **367**: p. 137530.
76. Cao, H., et al., *Application and prospects for using carbon materials to modify lithium iron phosphate materials used at low temperatures*. *New Carbon Materials*, 2022. **37**(1): p. 46-58.
77. Zhang, Q., et al., *Carbon nanomaterials used as conductive additives in lithium ion batteries*. *Recent patents on nanotechnology*, 2010. **4**(2): p. 100-110.
78. Zhou, Y., et al., *Preparation and electrochemical properties of multicomponent conductive-nanocarbon additives for LFP battery*. *Nano*, 2020. **15**(07): p. 2050093.
79. Juarez-Yescas, C., G. Ramos-Sánchez, and I. González, *Influence of reduced graphene oxides (rGO) at different reduction stages as conductive additive in Li-ion batteries*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018. **22**: p. 3225-3233.
80. Yücel, Y.D., et al., *Enhancing structural battery performance: Investigating the role of conductive carbon additives in LiFePO<sub>4</sub>-Impregnated carbon fiber electrodes*. *Composites Science and Technology*, 2024. **251**: p. 110571.

81. Zhou, J., et al., *B-axis oriented alignment of LiFePO<sub>4</sub> monocrystalline platelets by magnetic orientation for a high-performance lithium-ion battery*. *Solid State Ionics*, 2019. **338**: p. 96-102.
82. Wang, H., et al., *Hierarchical electrode architecture enabling ultrahigh-capacity LiFePO<sub>4</sub> cathodes with low tortuosity*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023. **15**(22): p. 26824-26833.
83. Kanagaraj, A.B., et al., *Mechanical, thermal and electrical properties of LiFePO<sub>4</sub>/MWCNTs composite electrodes*. *Materials Letters*, 2018. **230**: p. 57-60.
84. Chen, C., et al., *Highly conductive, lightweight, low-tortuosity carbon frameworks as ultrathick 3D current collectors*. *Advanced Energy Materials*, 2017. **7**(17): p. 1700595.
85. Lalia, B.S., T. Shah, and R. Hashaikeh, *Microbundles of carbon nanostructures as binder free highly conductive matrix for LiFePO<sub>4</sub> battery cathode*. *Journal of Power Sources*, 2015. **278**: p. 314-319.
86. Guo, M., et al., *Preparation of tough, binder-free, and self-supporting LiFePO<sub>4</sub> cathode by using mono-dispersed ultra-long single-walled carbon nanotubes for high-rate performance Li-ion battery*. *Advanced Science*, 2023. **10**(13): p. 2207355.
87. Yücel, Y.D., et al., *Powder-impregnated carbon fibers with lithium iron phosphate as positive electrodes in structural batteries*. *Composites Science and Technology*, 2023. **241**: p. 110153.

88. Delacourt, C., et al., *Size effects on carbon-free LiFePO<sub>4</sub> powders: The key to superior energy density*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006. **9**(7): p. A352.
89. Gao, F., Z. Tang, and J. Xue, *Preparation and characterization of nanoparticle LiFePO<sub>4</sub> and LiFePO<sub>4</sub>/C by spray-drying and post-annealing method*. *Electrochimica acta*, 2007. **53**(4): p. 1939-1944.
90. Kim, D.-H. and J. Kim, *Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles and their electrochemical properties*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007. **68**(5-6): p. 734-737.
91. Liu, H. and D. Tang, *The low cost synthesis of nanoparticles LiFePO<sub>4</sub>/C composite for lithium rechargeable batteries*. *Solid State Ionics*, 2008. **179**(33-34): p. 1897-1901.
92. Wang, Y. and G. Cao, *Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries*. *Advanced materials*, 2008. **20**(12): p. 2251-2269.
93. Konarova, M. and I. Taniguchi, *Physical and electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by a combination of spray pyrolysis with wet ball-milling*. *Journal of Power Sources*, 2009. **194**(2): p. 1029-1035.
94. Wenli, Y., Z. Yaping, and R. Qunli, *Rapid and continuous production of LiFePO<sub>4</sub>/C nanoparticles in super heated water*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009. **17**(1): p. 171-174.

95. Jaiswal, A., et al., *Nanoscale LiFePO<sub>4</sub> and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> for high rate Li-ion batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(12): p. A1041.
96. Wang, Y., et al., *Nano active materials for lithium-ion batteries*. Nanoscale, 2010. **2**(8): p. 1294-1305.
97. Konarova, M. and I. Taniguchi, *Synthesis of carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles with high rate performance in lithium secondary batteries*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(11): p. 3661-3667.
98. Lee, S., et al., *Preparation and electrochemical characterization of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles with high rate capability by a sol-gel method*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **491**(1-2): p. 668-672.
99. Zhang, W.-J., *Comparison of the rate capacities of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(10): p. A1040.
100. Miao, C., et al., *A novel synthesis and characterization of LiFePO<sub>4</sub> and LiFePO<sub>4</sub>/C as a cathode material for lithium-ion battery*. Journal of Power Sources, 2014. **246**: p. 232-238.
101. Xiong, Q., et al., *Controllable synthesis of NC@ LiFePO<sub>4</sub> nanospheres as advanced cathode of lithium ion batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. **743**: p. 377-382.
102. Liu, Y., et al., *Solvothermal synthesis of a hollow micro-sphere LiFePO<sub>4</sub>/C composite with a porous interior structure as a cathode material for lithium ion batteries*. Nanomaterials, 2017. **7**(11): p. 368.

103. Ni, L., et al., *Fabrication and characteristics of spherical hierarchical LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material by a facile method*. *Electrochimica Acta*, 2014. **147**: p. 330-336.
104. Yang, W., et al., *Ultrathin LiFePO<sub>4</sub> nanosheets self-assembled with reduced graphene oxide applied in high rate lithium ion batteries for energy storage*. *Applied Energy*, 2017. **195**: p. 1079-1085.
105. Ma, Z., et al., *Tunable morphology synthesis of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles as cathode materials for lithium ion batteries*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014. **6**(12): p. 9236-9244.
106. Ferrari, S., et al., *Influence of particle size and crystal orientation on the electrochemical behavior of carbon-coated LiFePO<sub>4</sub>*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(29): p. 12598-12603.
107. Wang, B., et al., *Growth of LiFePO<sub>4</sub> nanoplatelets with orientated (010) facets on graphene for fast lithium storage*. *Materials Letters*, 2014. **118**: p. 137-141.
108. Yi, X., et al., *(010) facets dominated LiFePO<sub>4</sub> nano-flakes confined in 3D porous graphene network as a high-performance Li-ion battery cathode*. *Ceramics International*, 2018. **44**(15): p. 18181-18188.
109. Liang, Y., et al., *Shape and Size Control of LiFePO<sub>4</sub> for High-Performance Lithium-Ion Batteries*. *ChemElectroChem*, 2015. **2**(9): p. 1227-1237.

110. Kulka, A., K. Redel, and J. Molenda, *Platelet-shape LiFePO<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>P/C composite material as a high-rate positive electrode for Li-ion batteries*. Solid State Ionics, 2019. **335**: p. 113-120.
111. Li, Y., et al., *Concentration-controlled and phytic acid-assisted synthesis of self-assembled LiFePO<sub>4</sub> as cathode materials for lithium-ion battery*. Nano, 2020. **15**(01): p. 2050003.
112. Balakrishnan, N.T., et al., *Lithium Iron Phosphate (LiFePO<sub>4</sub>) as High-Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries*, in *Metal, Metal-Oxides and Metal Sulfides for Batteries, Fuel Cells, Solar Cells, Photocatalysis and Health Sensors*. 2021, Springer. p. 35-73.
113. Li, Z., et al., *Controlled hydrothermal/solvothermal synthesis of high-performance LiFePO<sub>4</sub> for Li-ion batteries*. Small Methods, 2021. **5**(6): p. 2100193.
114. Qin, A., et al., *Fabrication and electrochemical properties of nanorod-shaped LiFePO<sub>4</sub> using iron powder as the iron source*. 2023.
115. Meng, E., et al., *Morphology Evolution and Improved Electrochemical Properties of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials for Li-ion Batteries*. International Journal of Electrochemical Science, 2022. **17**(12): p. 221225.
116. Wang, Y., et al., *Solvothermal synthesis of LiFePO<sub>4</sub> nanorods as high-performance cathode materials for lithium ion batteries*. Ceramics International, 2016. **42**(8): p. 10297-10303.

117. Gao, Y., et al., *Surfactant assisted solvothermal synthesis of LiFePO<sub>4</sub> nanorods for lithium-ion batteries*. Journal of Energy Chemistry, 2017. **26**(3): p. 564-568.
118. Zheng, Z., et al., *Solvothermal synthesis and electrochemical performance of hollow LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **640**: p. 95-100.
119. Liu, Y., et al., *Controllable synthesis of nano-sized LiFePO<sub>4</sub>/C via a high shear mixer facilitated hydrothermal method for high rate Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2015. **173**: p. 448-457.
120. Viji, M., et al., *High-rate capability of bamboo-like single crystalline LiFePO<sub>4</sub> nanotubes with an easy access to b-axis 1D channels of olivine structure*. RSC advances, 2016. **6**(46): p. 39710-39717.
121. Wang, F., Z. Fang, and Y. Zhang, *Polyethylene glycol-induced growth of LiFePO<sub>4</sub> platelets with preferentially exposed (010) plane as a cathode material for lithium ion battery*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016. **775**: p. 110-115.
122. Tian, R.Y., et al., *Very high power and superior rate capability LiFePO<sub>4</sub> nanorods hydrothermally synthesized using tetraglycol as surfactant*. Rsc Advances, 2015. **5**(3): p. 1859-1866.
123. Budumuru, A.K., et al., *Mn substitution controlled Li-diffusion in single crystalline nanotubular LiFePO<sub>4</sub> high rate-capability cathodes:*

- Experimental and theoretical studies*. Journal of Power Sources, 2018. **406**: p. 50-62.
124. Qin, X., et al., *Mechanism for hydrothermal synthesis of LiFePO<sub>4</sub> platelets as cathode material for lithium-ion batteries*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(39): p. 16806-16812.
125. Zhu, J., et al., *Solvothermal synthesis, development, and performance of LiFePO<sub>4</sub> nanostructures*. Crystal growth & design, 2013. **13**(11): p. 4659-4666.
126. Song, Q., et al., *Effect of pH value on particle morphology and electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> by hydrothermal method*. Materials Research Bulletin, 2011. **46**(9): p. 1398-1402.
127. Li, Y., et al., *Optimized synthesis of LiFePO<sub>4</sub> cathode material and its reaction mechanism during solvothermal*. Advanced Powder Technology, 2021. **32**(6): p. 2097-2105.
128. Park, Y., et al., *Novel morphology-controlled synthesis of homogeneous LiFePO<sub>4</sub> for Li-ion batteries using an organic phosphate source*. RSC advances, 2013. **3**(34): p. 14263-14266.
129. Zhang, Y., et al., *Controllable synthesis and electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> nano-and microcrystals with multiform morphologies*. Materials Chemistry and Physics, 2015. **166**: p. 182-189.

130. Zhou, G., *Study of hydrothermally synthesized LiFePO<sub>4</sub> with different morphology*. Russian Journal of Applied Chemistry, 2017. **90**: p. 1519-1523.
131. Vekilov, P.G., *The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution*. Nanoscale, 2010. **2**(11): p. 2346-2357.
132. Zhang, H., et al., *Prevention of Crystal Agglomeration: Mechanisms, Factors, and Impact of Additives*. Crystals, 2024. **14**(8): p. 676.
133. Lee, J. and A.S. Teja, *Characteristics of lithium iron phosphate (LiFePO<sub>4</sub>) particles synthesized in subcritical and supercritical water*. The Journal of supercritical fluids, 2005. **35**(1): p. 83-90.
134. Dokko, K., et al., *Particle morphology, crystal orientation, and electrochemical reactivity of LiFePO<sub>4</sub> synthesized by the hydrothermal method at 443 K*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(45): p. 4803-4810.
135. Fang, Y., et al., *A low-concentration hydrothermal synthesis of biocompatible ordered mesoporous carbon nanospheres with tunable and uniform size*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(43): p. 7987-7991.
136. Ong, S.P., et al., *Li-Fe-P-O<sub>2</sub> phase diagram from first principles calculations*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(5): p. 1798-1807.

137. Liu, H.-C., et al., *Electrochemical synthesis of FePO<sub>4</sub> for anodes in rechargeable lithium batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(12): p. E178.
138. Zhu, Y., et al., *In situ atomic-scale imaging of phase boundary migration in FePO<sub>4</sub> microparticles during electrochemical lithiation*. Adv. Mater, 2013. **25**(38): p. 5461-5466.
139. Thorat, I.V., et al., *Understanding rate-limiting mechanisms in LiFePO<sub>4</sub> cathodes for Li-ion batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(11): p. A1185.
140. Dokko, K., et al., *Electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> prepared via hydrothermal route*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 656-659.
141. Morcrette, M., C. Wurm, and C. Masquelier, *On the way to the optimization of Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> positive electrode materials*. Solid State Sciences, 2002. **4**(2): p. 239-246.
142. Shi, Y., et al., *Choice for graphene as conductive additive for cathode of lithium-ion batteries*. Journal of Energy Chemistry, 2019. **30**: p. 19-26.
143. Spahr, M.E., et al., *Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(7): p. 3404-3413.
144. Gong, C., et al., *Advanced carbon materials/olivine LiFePO<sub>4</sub> composites cathode for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2016. **318**: p. 93-112.

145. Li, X., et al., *The comparison of carbon conductive additives with different dimensions on the electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode*. International Journal of Electrochemical Science, 2012. **7**(8): p. 7111-7120.
146. Qi, X., et al., *Understanding the influence of conductive carbon additives surface area on the rate performance of LiFePO<sub>4</sub> cathodes for lithium ion batteries*. Carbon, 2013. **64**: p. 334-340.
147. Choi, G.B., et al., *Carbon black produced by plasma in benzene solution applied as the conductive agent in lithium secondary batteries*. Carbon, 2023. **205**: p. 444-453.
148. Manzano-Zavala, M., et al., *Analysis of cooperative effects between activated carbons and acetylene black using electrochemical, rheological and textural characterizations to maximize supercapacitance*. Next Energy, 2024. **2**: p. 100074.
149. La Mantia, F., R.A. Huggins, and Y. Cui, *Oxidation processes on conducting carbon additives for lithium-ion batteries*. Journal of Applied Electrochemistry, 2013. **43**: p. 1-7.
150. Zhang, X., et al., *Understanding the mechanical and conductive properties of carbon nanotube fibers for smart electronics*. Advanced Materials, 2020. **32**(5): p. 1902028.
151. Tang, Y., et al., *Highly conductive three-dimensional graphene for enhancing the rate performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode*. Journal of Power Sources, 2012. **203**: p. 130-134.

152. Schneider, J.J., et al., *Hybrid architectures from 3D aligned arrays of multiwall carbon nanotubes and nanoparticulate LiCoPO<sub>4</sub>: synthesis, properties and evaluation of their electrochemical performance as cathode materials in lithium ion batteries*. 2011, Wiley Online Library.
153. Sun, S., et al., *One-pot synthesis of LiFePO<sub>4</sub>-carbon mesoporous composites for Li-ion batteries*. *Microporous and mesoporous materials*, 2014. **198**: p. 175-184.
154. Cheng, F., et al., *Controllable synthesis of high loading LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposites using bimodal mesoporous carbon as support for high power Li-ion battery cathodes*. *Journal of energy chemistry*, 2013. **22**(6): p. 907-913.
155. Cheng, F., et al., *Immobilization of nanosized LiFePO<sub>4</sub> spheres by 3D coralloid carbon structure with large pore volume and thin walls for high power lithium-ion batteries*. *Journal of power sources*, 2013. **229**: p. 249-257.
156. Lee, Y.K., *The effect of active material, conductive additives, and binder in a cathode composite electrode on battery performance*. *Energies*, 2019. **12**(4): p. 658.
157. Wang, Q., et al., *Structural engineering for double-layer high-load LiFePO<sub>4</sub> electrode with vertical imparity distribution of conductive additives*. *Journal of Power Sources*, 2022. **527**: p. 231106.

158. Okada, D., et al., *Electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials coated with newly developed carbon black*. *Electrochemistry*, 2015. **83**(10): p. 858-860.
159. Tian, R., et al., *Drastically enhanced high-rate performance of carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> nanorods using a green chemical vapor deposition (CVD) method for lithium ion battery: a selective carbon coating process*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. **7**(21): p. 11377-11386.
160. Syahrial, A.Z., et al. *Performance of Vanadium Doped and Carbon Bamboo/Carbon Black Coated Lithium Iron Phosphate for Battery Cathode*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. IOP Publishing.
161. Song, J., et al., *Enhancement of the rate capability of LiFePO<sub>4</sub> by a new highly graphitic carbon-coating method*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016. **8**(24): p. 15225-15231.
162. Ma, Z., et al., *In situ catalytic synthesis of high-graphitized carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> nanoplates for superior Li-ion battery cathodes*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. **7**(4): p. 2937-2943.
163. Huynh, L.T.N., et al., *Carbon-coated LiFePO<sub>4</sub>-carbon nanotube electrodes for high-rate Li-ion battery*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018. **22**: p. 2247-2254.

164. Liu, T., et al., *A theoretical study of different carbon coatings effect on the depolarization effect and electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017. **807**: p. 52-58.
165. Wang, G., et al., *Synthesis of LiFePO<sub>4</sub>@ carbon nanotube core-shell nanowires with a high-energy efficient method for superior lithium ion battery cathodes*. Journal of Power Sources, 2015. **291**: p. 209-214.
166. Wei, W., et al., *Porous micro-spherical LiFePO<sub>4</sub>/CNT nanocomposite for high-performance Li-ion battery cathode material*. RSC Advances, 2015. **5**(47): p. 37830-37836.
167. Chen, M., et al., *In situ self-catalyzed formation of carbon nanotube wrapped and amorphous nanocarbon shell coated LiFePO<sub>4</sub> microclew for high-power lithium ion batteries*. Carbon, 2023. **203**: p. 661-670.
168. Qin, G., Q. Ma, and C. Wang, *A new route for synthesizing C/LiFePO<sub>4</sub>/multi-walled carbon nanotube secondary particles for lithium ion batteries*. Solid State Ionics, 2014. **257**: p. 60-66.
169. Qin, G., et al., *C/LiFePO<sub>4</sub>/multi-walled carbon nanotube cathode material with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2014. **248**: p. 588-595.
170. Qin, G., Q. Ma, and C. Wang, *A porous C/LiFePO<sub>4</sub>/multiwalled carbon nanotubes cathode material for Lithium ion batteries*. Electrochimica Acta, 2014. **115**: p. 407-415.

171. Qiao, Y.Q., et al., *Ultralong cycling stability of carbon-nanotube/LiFePO<sub>4</sub> nanocomposites as electrode materials for lithium-ion batteries*. *Electrochimica Acta*, 2017. **232**: p. 323-331.
172. Cao, Z., et al., *Biological phytic acid guided formation of monodisperse large-sized carbon@LiFePO<sub>4</sub>/graphene composite microspheres for high-performance lithium-ion battery cathodes*. *Chemical Engineering Journal*, 2018. **351**: p. 382-390.
173. Yang, C.-C., et al., *LATP ionic conductor and in-situ graphene hybrid-layer coating on LiFePO<sub>4</sub> cathode material at different temperatures*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. **765**: p. 800-811.
174. Kim, M.-S., et al., *Synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/graphene microspheres while avoiding restacking of graphene sheet's for high-rate lithium-ion batteries*. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2017. **52**: p. 251-259.
175. Shin, H.C., W.I. Cho, and H. Jang, *Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> cathode using graphite, carbon black, and acetylene black*. *Electrochimica Acta*, 2006. **52**(4): p. 1472-1476.
176. Zhu, P., et al., *Homogeneous precipitation synthesis and electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/CNTs/C composites as advanced cathode materials for lithium ion batteries*. *RSC Advances*, 2015. **5**(130): p. 107293-107298.

177. Honggowiranto, W., et al. *Improving Performance of LiFePO<sub>4</sub> by addition of Carbon Nano Tube for Lithium Ion Battery*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. IOP Publishing.
178. Chen, M., et al., *High-performance LiFePO<sub>4</sub> cathode material from FePO<sub>4</sub> microspheres with carbon nanotube networks embedded for lithium ion batteries*. *Journal of power sources*, 2013. **223**: p. 100-106.
179. Tu, X., et al., *Monodisperse LiFePO<sub>4</sub> microspheres embedded with well-dispersed nitrogen-doped carbon nanotubes as high-performance positive electrode material for lithium-ion batteries*. *Electrochimica Acta*, 2016. **222**: p. 64-73.
180. Song, J., et al., *Synthesis of hierarchical conductive C/LiFePO<sub>4</sub>/carbon nanotubes composite with less antisite defects for high power lithium-ion batteries*. *Electrochimica Acta*, 2015. **178**: p. 504-510.
181. Tian, Z., et al., *Synthesis and characterization of LiFePO<sub>4</sub> electrode materials coated by graphene*. *Applied surface science*, 2014. **305**: p. 427-432.
182. Wang, X., et al., *Graphene-decorated carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> nanospheres as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries*. *Carbon*, 2018. **127**: p. 149-157.
183. Jiang, G., et al., *Enhanced performance of LiFePO<sub>4</sub> originating from the synergistic effect of graphene modification and carbon coating*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. **767**: p. 528-537.

184. Piana, M., et al., *A new promising sol–gel synthesis of phospho-olivines as environmentally friendly cathode materials for Li-ion cells*. Solid State Ionics, 2004. **175**(1-4): p. 233-237.
185. Lin, Y., J. Wu, and W. Chen, *Enhanced electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/C prepared by sol–gel synthesis with dry ball-milling*. Ionics, 2013. **19**: p. 227-234.
186. Coleman, J.N., et al., *Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials*. Science, 2011. **331**(6017): p. 568-571.
187. Li, X., et al., *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*. science, 2009. **324**(5932): p. 1312-1314.
188. Gotzias, A. and Y. Lazarou, *Graphene exfoliation in binary NMP/water mixtures by molecular dynamics simulations*. ChemPlusChem, 2024. **89**(6): p. e202300758.
189. Viculis, L.M., et al., *Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(9): p. 974-978.
190. Amornwachirabodee, K., et al., *Oxidized carbon black: preparation, characterization and application in antibody delivery across cell membrane*. Scientific reports, 2018. **8**(1): p. 2489.
191. Onoda, A., K. Takeda, and M. Umezawa, *Dose-dependent induction of astrocyte activation and reactive astrogliosis in mouse brain following maternal exposure to carbon black nanoparticle*. Particle and fibre toxicology, 2017. **14**: p. 1-16.

192. Chung, D.D.L., *Electrical applications of carbon materials*. Journal of materials science, 2004. **39**: p. 2645-2661.
193. Madec, L., et al., *Synergistic effect in carbon coated LiFePO<sub>4</sub> for high yield spontaneous grafting of diazonium salt. Structural examination at the grain agglomerate scale*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(31): p. 11614-11622.
194. Bokobza, L., J.-L. Bruneel, and M. Couzi, *Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites*. C, 2015. **1**(1): p. 77-94.
195. Bleu, Y., et al., *Raman study of the substrate influence on graphene synthesis using a solid carbon source via rapid thermal annealing*. Journal of Raman Spectroscopy, 2019. **50**(11): p. 1630-1641.
196. Chung, D., *A review of exfoliated graphite*. Journal of materials science, 2016. **51**: p. 554-568.
197. Popova, A., *Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction*. Coke and Chemistry, 2017. **60**: p. 361-365.
198. Gu, W., et al., *Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(21): p. 3367-3369.
199. Shulyak, V.A., et al., *Anisotropy of electrical and thermal conductivity in high-density graphite foils*. Nanomaterials, 2024. **14**(13): p. 1162.

200. Konda, K., et al., *Comprehensive effort on electrode slurry preparation for better electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> battery*. Journal of Power Sources, 2020. **480**: p. 228837.
201. Feng, C., et al. *Conductivity and electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> slurry in the lithium slurry battery*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. IOP Publishing.
202. Gören, A., et al., *State of the art and open questions on cathode preparation based on carbon coated lithium iron phosphate*. Composites Part B: Engineering, 2015. **83**: p. 333-345.
203. Xu, J., et al., *The effect of different binders on electrochemical properties of LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode material in lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2013. **225**: p. 172-178.
204. Loghavi, M.M., et al., *The effect of crystalline microstructure of PVDF binder on mechanical and electrochemical performance of lithium-ion batteries cathode*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2020. **234**(3): p. 381-397.
205. Huang, S., et al., *Rational design of effective binders for lifepo<sub>4</sub> cathodes*. Polymers, 2021. **13**(18): p. 3146.
206. Ligneel, E., et al., *Effects of the solvent concentration (solid loading) on the processing and properties of the composite electrode*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(3): p. A235.

207. He, L.-P., et al., *Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning*. Waste management, 2015. **46**: p. 523-528.
208. Foreman, E., et al., *A review of inactive materials and components of flexible lithium-ion batteries*. Advanced Sustainable Systems, 2017. **1**(11): p. 1700061.
209. Marks, T., et al., *A guide to Li-ion coin-cell electrode making for academic researchers*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **158**(1): p. A51.
210. Gören, A., et al., *State of the art and open questions on cathode preparation based on carbon coated lithium iron phosphate*. Composites Part B: Engineering, 2015. **83**: p. 333-345.
211. Fey, G.T.-K., et al., *A polyethylene glycol-assisted carbothermal reduction method to synthesize LiFePO<sub>4</sub> using industrial raw materials*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(5): p. 2810-2818.
212. Beninati, S., L. Damen, and M. Mastragostino, *Fast sol-gel synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C for high power lithium-ion batteries for hybrid electric vehicle application*. Journal of Power Sources, 2009. **194**(2): p. 1094-1098.
213. Daniel, C., *Lithium ion batteries and their manufacturing challenges*. The Bridge (Washington, DC), 2015. **45**(1).
214. Xu, D., et al., *Enhanced performance of interconnected LiFePO<sub>4</sub>/C microspheres with excellent multiple conductive network and subtle mesoporous structure*. Electrochimica Acta, 2015. **152**: p. 398-407.

215. Eliseeva, S.N., et al., *Effect of combined conductive polymer binder on the electrochemical performance of electrode materials for lithium-ion batteries*. Energies, 2020. **13**(9): p. 2163.
216. Søndergaard, R.R., M. Hösel, and F.C. Krebs, *Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2013. **51**(1): p. 16-34.
217. Tanaka, S., et al., *Fabrication of crystal-oriented barium-bismuth titanate ceramics in high magnetic field and subsequent reaction sintering*. Science and Technology of Advanced Materials, 2009. **10**(1): p. 014602.
218. Ji, H., et al., *Numerical investigation on the polarization and thermal characteristics of LiFePO<sub>4</sub>-based batteries during charging process*. Applied Thermal Engineering, 2022. **214**: p. 118709.
219. Tang, K., et al., *Kinetic analysis on LiFePO<sub>4</sub> thin films by CV, GITT, and EIS*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(13): p. 4869-4875.
220. Denis, Y., et al., *Study of LiFePO<sub>4</sub> by cyclic voltammetry*. Journal of the electrochemical society, 2007. **154**(4): p. A253.
221. Kim, T., et al., *Applications of voltammetry in lithium ion battery research*. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2020. **11**(1): p. 14-25.
222. Westerhoff, U., et al., *Analysis of lithium-ion battery models based on electrochemical impedance spectroscopy*. Energy Technology, 2016. **4**(12): p. 1620-1630.

223. Kaypmaz, T.C. and R.N. Tuncay. *An advanced cell model for diagnosing faults in operation of Li-ion Polymer batteries*. in *2011 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*. 2011. IEEE.
224. Pulido, Y.F., et al., *Determination of suitable parameters for battery analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Measurement, 2017. **106**: p. 1-11.
225. Yuan, L.-X., et al., *Development and challenges of LiFePO<sub>4</sub> cathode material for lithium-ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(2): p. 269-284.
226. Omar, N., et al., *Lithium iron phosphate based battery—Assessment of the aging parameters and development of cycle life model*. Applied Energy, 2014. **113**: p. 1575-1585.
227. Choi, S. and G. Wang, *Advanced lithium-ion batteries for practical applications: technology, development, and future perspectives*. Advanced Materials Technologies, 2018. **3**(9): p. 1700376.
228. Xiao, P., et al., *Improved electrochemical performance of LiFe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>PO<sub>4</sub>/C with Cr<sup>3+</sup> doping*. Rsc Advances, 2017. **7**(50): p. 31558-31566.
229. Tu, J., et al., *Mg–Ti co-doping behavior of porous LiFePO<sub>4</sub> microspheres for high-rate lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(32): p. 17021-17028.

230. Meng, Y., et al., *A comparative study on LiFePO<sub>4</sub>/C by in-situ coating with different carbon sources for high-performance lithium batteries*. *Electrochimica Acta*, 2018. **261**: p. 96-103.
231. Sun, S., et al., *Accelerated aging and degradation mechanism of LiFePO<sub>4</sub>/graphite batteries cycled at high discharge rates*. *RSC advances*, 2018. **8**(45): p. 25695-25703.
232. Ariyoshi, K., et al., *Electrochemical impedance spectroscopy part 1: fundamentals*. *Electrochemistry*, 2022. **90**(10): p. 102007-102007.