

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN, PROPIEDADES ELÉCTRICAS
Y ELECTROQUÍMICAS DE LiFeBO_3/C , COMO CÁTODO PARA
SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE ION-LITIO.**

POR

VÍCTOR JESÚS GALLEGOS SÁNCHEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE
LOS MATERIALES**

NOVIEMBRE 2016

Síntesis, caracterización, propiedades eléctricas y electroquímicas de LiFeBO_3/C , como cátodo para su aplicación en baterías de ion-litio

Comité de aprobación de tesis:

Dra. Lorena Leticia Garza Tovar

Presidente

Dr. Eduardo Sánchez Cervantes

Secretario

Dra. Yolanda Peña Méndez

Vocal

Dr. Isaias Juárez Ramírez

Vocal

Dr. Rodrigo Mayen Mondragón

Vocal

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

Sub-Directora de Estudios de Posgrado

Síntesis, caracterización, propiedades eléctricas y electroquímicas de LiFeBO_3/C , como cátodo para su aplicación en baterías de ion-litio

Comité de revisión de tesis.

Dra. Lorena Leticia Garza Tovar

Directora

Dra. Luis Carlos Torres González

Co-director

Dra. Yolanda Peña Méndez

Revisor

Dr. Eduardo Sánchez Cervantes

Revisor

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

Revisor

DEDICATORIA

A Dios de quien procede todo cuanto existe, por quien vivimos, nos movemos, existimos y somos. A Él, que me ha guiado e iluminado y me ha dado la oportunidad de cumplir una meta mas en mi vida.

A mi esposa, Maria Elvira Zarazua, que con su paciencia, amor, ternura, comprensión, oraciones me apoyo a llevar a buen fin este proyecto.

A mis padres Victor M. y Rosa Q.E.P.D.

A mis hermanas y hermano, Beatriz, Rocio, Vanesa, Araceli y Cruz.

A mis cuñadas, Jesucita, Esthela, Edel e Irma.

A mis sobrinas y sobrinos.

AGRADECIMIENTOS

Mi mas profundo agradecimiento a la Dra. Lorena Garza Tovar, por depositar su confianza en su proyecto y todo el apoyo que me brindo.

De igual manera, agradezco al Dr. Luis Carlos Torres y al Dr. Eduardo Sánchez, por sus aportaciones y comentarios.

A mis compañeros de laboratorio de materiales II, por toda su ayuda y palabras de aliento.

A mi comité tutorial, por los comentarios y aportes a este proyecto de tesis.

Gracias, muchas gracias.

Y a ti DIOS por ponerlos en mi camino.

RESUMEN

Víctor Jesús Gallegos Sánchez
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de Graduación: Noviembre, 2016

Título del Estudio: Síntesis, caracterización, propiedades eléctricas y electroquímicas de LiFeBO_3/C , como cátodo para su aplicación en baterías de ion-litio

Número de páginas: 146

Candidato para el grado de Doctor
en Ciencias con orientación en
Química de Materiales

Área de Estudio: Química de los materiales

Propósito y Método del Estudio: El desarrollo de nuevos materiales para cátodo de batería con alta capacidad, buena estabilidad, y alta seguridad es importante para la futura mejora de baterías de ion litio. Mientras que la mayoría de los cátodos de las celdas comerciales utilizados son capas de óxidos, materiales que contienen grupos polianiones tales como el fosfato (PO_4), silicatos (SiO_4), y boratos (BO_3) han generado interés debido a la estabilidad inherente del grupo polianión contra el oxígeno perdido. Hay una necesidad de materiales de cátodo que trabajen a altos voltajes de salida con altas capacidades prácticas. Los boratos podrían ser una buena alternativa a los fosfatos, por tener el BO_3^{-3} menor peso del grupo en lugar del PO_4^{-3} manteniendo la ventaja del grupo de aniones que dan un mayor voltaje de funcionamiento y una mayor estabilidad estructural. En este trabajo de investigación se preparó y caracterizó el composito LiFeBO_3/C como material catódico para batería de ion litio por el método Pechini. La caracterización morfológica y microestructural se llevó a cabo por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), el análisis textural por Fisisorción de N_2 por la técnica BET; la composición química y cristalográfica se determinó por Espectroscopia de Emisión de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDXS) y Difracción de Rayos X (XRD), por último la aplicación de los materiales como cátodos en baterías ión-litio se evaluó mediante pruebas Galvanostáticas de carga/descarga.

Contribuciones y Conclusiones: Se establecieron condiciones de síntesis para el material LiFeBO_3/C por el método Pechini. Se obtuvieron materiales mesoporos, con áreas superficiales de 5 y $36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la fase sintetizada con una relación molar de Fe:AC 1:1 (LFB1) y 1:2 (LFB2) respectivamente. Las pruebas electroquímicas nos mostró que la fase sintetizada con una relación molar Fe:AC 1:2 fue la que mejor resultado dio. Se obtuvieron valores de 213 mAh g^{-1} de capacidad específica de descarga (97% de la teórica), corridas a densidades de corriente de 5 y 10 mA g^{-1} y una capacidad específica de descarga de 198 mAh g^{-1} correspondiente al 90% de la capacidad teórica corrida a 50 mA g^{-1} , se obtuvieron capacidades de retención de aproximadamente del 80% en el ciclo 147 y 119 cicladas a 5 y 10 mA g^{-1} respectivamente. Por lo cual el LiFeBO_3/C es un material prometedor para su aplicación como cátodos en baterías ión-litio

FIRMA DEL ASESOR: _____

ÍNDICE

Contenido	Página
Lista de figuras	
Lista de tablas	
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Batería Recargable	3
1.2.1 Batería recargable ion litio	4
1.2.2 Componentes de las baterías	6
1.3 Termodinámica y Cinética de intercalación y des intercalación	9
1.3.1 Termodinámica de intercalación.....	9
1.3.2 Cinética de intercalación	10
1.4 Antecedentes	11
1.5 Justificación	18
1.6 Hipótesis.....	19
1.7 Objetivo General	19
1.7.1 Objetivos específicos	20
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	21
2.1. Metodología experimental.	21
2.2 Caracterización del compuesto LiFeBO_3/C	25
2.2.1 Métodos de Análisis Térmico.....	25
2.2.1.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)	26

2.2.2 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	28
2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	29
2.2.4 Fisisorción de Nitrógeno	30
2.2.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	31
2.2.6 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) .	32
2.2.7 Técnicas electroquímicas	34
2.2.8 Método Galvanostático	34
2.2.9 Método Potenciostático.....	35
2.2.11 Preparación del electrodo	35
2.2.12 Ensamble de celdas tipo botón.....	36
3. Resultado y Discusiones	38
3.1 Análisis de Difracción de rayos X en polvos.....	38
3.2 Análisis Térmico (DTA/TGA)	44
3.3 Espectroscopia de Emisión Atómica (ICP-OES)	47
3.4 Análisis textural, método (BET)	48
3.5 Microscopia electrónica de barrido	52
3.6 Pruebas electroquímicas	57
3.6.1 Análisis de los procesos en el electrodo de inserción.....	57
3.6.2 Carga-descarga galvanostática	61
4. Conclusiones y Recomendaciones	84
4.1 Conclusiones.....	84
4.2 Recomendaciones.....	86
5. Referencias bibliográficas	87

Lista de Figuras

	Página
Figura 1.1 Energía específica y densidad de energía de diferentes sistemas de baterías	2
Figura 1.2 Procesos de (A) carga y (B) descarga	5
Figura 1.3 Estructura de LiFeBO_3 (azul: los iones de metales de transición; naranja: iones de B; rojas: iones de Li).	18
Figura 2.1 Diagrama de flujo general utilizado en este trabajo de investigación	21
Figura 2.2 Reacción de formación de los quelatos metálicos con el ácido cítrico...	22
Figura 2.3 Reacción de poli-esterificación entre el complejo metálico y el etilenglicol	22
Figura 2.4 Esquema de la síntesis por el proceso Pechini	24
Figura 2.5 Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo)	27
Figura 2.6 Curva típica de un DTA usando la convención de que los picos endotérmicos son hacia abajo.....	28
Figura 2.7 Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía.....	33
Figura 3.1 Difractogramas obtenidos en la síntesis del LiFeBO_3/C variando la relación molar de Fe: AC y calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h	39
Figura 3.2 Difractograma obtenido en la síntesis del LiFeBO_3/C en una relación molar de Fe:AC de 1: 0.1 calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h.....	39

Figura 3.3 Difractograma correspondiente al producto de reacción con relación molar de Fe: AC de 1:0.5 con tratamiento térmico a 600 °C por 10 h.....	40
Figura 3.4 Difractogramas del LiFeBO ₃ con relación molar de Fe:AC de 1:1 con diferentes tratamientos térmicos 550, 600 y 650 0C por 10h respectivamente	41
Figura 3.5 Difractogramas del LiFeBO ₃ obtenido con relación molar de Fe:AC 1:1.5 con diferentes tratamientos térmicos 500, 600 y 650 0C por 10 h respectivamente.....	42
Figura 3.6 Espectro de XPS del LFB1	44
Figura 3.7 Curvas DTA y TGA de muestra fresca con una relación molar de Fe:AC 1:1 preparada por método Pechini para la síntesis de LiFeBO ₃ , en atmósfera de N ₂	45
Figura 3.8 Espectros de FT-IR de la muestra LFB 1 a diferentes tratamientos térmicos	47
Figura 3.9 Análisis de adsorción/desorción de nitrógeno de la muestra LFB1	49
Figura 3.10 Distribución de tamaño de poro de la muestra LFB1	50
Figura 3.11 Análisis de adsorción/desorción de nitrógeno de la muestra LFB2	51
Figura 3.12 Distribución de tamaño de poro de la muestra LFB2.....	51
Figura 3.13 Micrografías de SEM a: a) 25,000x, b) 100,000x de la muestra LFB1.	53
Figura 3.14 Micrografías de SEM a: a) 50,000x, b) 100,000x de la muestra LFB2.	55
Figura 3.15 Micrografías de STEM a 150,000x de la muestra LFB1	56
Figura 3.16 Micrografías de STEM a 100,000x de la muestra LFB2	57

Figura 3.17 Diagrama potencial-composición (E vs x) de LFB1	58
Figura 3.18 Diagrama I vs V obtenido de la carga-descarga de la muestra LFB1 ..	60
Figura 3.19 Gráfica de la variación de la capacidad incremental en la muestra LFB1	61
Figura 3.20 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB1, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 5 mA g ⁻¹	63
Figura 3.21 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB1, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 5 mA g ⁻¹	63
Figura 3.22 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB1, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 10 mA g ⁻¹	65
Figura 3.23 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB1, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 10 mA g ⁻¹	65
Figura 3.24 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB1, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 20 mA g ⁻¹	66
Figura 3.25 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB1, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 20 mA g ⁻¹	67
Figura 3.26 Gráficos del primer ciclo de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB1 entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente	68
Figura 3.27 Gráficos del veinteavo ciclo de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB1 entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente	69

Figura 3.28 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs números de ciclos de la muestra LFB1 a diferentes densidades de corriente en el intervalo de voltaje de 4.5 – 1.5 V.	70
Figura 3.29 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 5 mA g ⁻¹	72
Figura 3.30 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 5 mA g ⁻¹	73
Figura 3.31 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 10 mA g ⁻¹	74
Figura 3.32 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 10 mA g ⁻¹	74
Figura 3.33 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 20 mA g ⁻¹	76
Figura 3.34 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 20 mA g ⁻¹	77
Figura 3.35 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 50 mA g ⁻¹	78
Figura 3.36 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 50 mA g ⁻¹	78

Figura 3.37 Gráficos del primer ciclo de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB2 entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente	79
Figura 3.38 Gráficos del veinteavo ciclo de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB2 entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente	80
Figura 3.39 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs número de ciclos del LFB2, ciclada entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente.....	81
Figura 3.40 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs número de ciclos de las muestra LFB1 y LFB2, ciclada entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente.....	83

Lista de Tablas

	Página
Tabla 2-1 Reactivos utilizados en las síntesis del borato de hierro litio por el método Pechini	22
Tabla 2-2 Condiciones de reacción para la fase LiFeBO ₃ sintetizado por el método Pechini	23
Tabla 3-1 Fases obtenidas a 600°C por 10 h a diferentes relaciones molares de Fe:AC	43
Tabla 3-2 Resultados de análisis químico de LFB1	47
Tabla 3-3 Comparación de retención de capacidad ciclada a 5 mA g ⁻¹	72
Tabla 3-4 Comparación de porcentaje de retención de capacidad ciclada a 10 mA g ⁻¹	75

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Introducción

En la actualidad existe una gran preocupación por la creciente emisión y concentración de gases de efecto invernadero, debido principalmente a la gran demanda de energía proveniente de los combustibles fósiles [1]. En el 2011 las emisiones mundiales de CO₂ aumentaron 3% alcanzando la cifra de 34 mil millones de toneladas [2].

Para un futuro sustentable, debemos de empezar a reducir las emisiones de gas de efecto invernadero usando fuentes de energía limpia y renovable. Los sistemas de conversión y de almacenamiento de energía electroquímica, los cuales incluyen, baterías, celdas de combustión y súper capacitores, son indudablemente una alternativa viable debido a que están diseñados para un consumo más sustentable y amigable con el medio ambiente. Se espera que las tecnologías de almacenamiento de energía ofrezcan mejores densidades de energía y potencia. En este respecto las baterías de ion litio recargables parecen ser el sistema de almacenamiento de energía más conveniente.

Este tipo de baterías (ion litio) ofrece ciertas ventajas en comparación con otros sistemas de baterías recargables (secundarias), tales como una alta energía específica (mayor a 180 Whkg⁻¹), un voltaje más alto por celda (hasta 3.8 V) y una mayor retención de carga o vida útil (de 5-10 años). Las baterías de ion litio han sustituido a las anteriores pilas alcalinas recargables tales como, Ni-Cd, y baterías de plomo ácido en una gama amplia de aplicaciones. Las principales razones para

la sustitución son: el voltaje dos veces mayor de la batería ion litio (~3.6 V) comparada con las baterías acuosas (~1.2-2 V) y seis veces la energía específica de la batería de ion litio (~240 Whkg⁻¹) comparada con la batería de plomo ácido (~40 Whkg⁻¹) [3].

En la figura 1 se comparan las densidades de energía de diferentes sistemas de baterías recargables. Se puede observar que la batería de litio, PLiON e ion litio son las que tienen mayor densidad de energía [4].

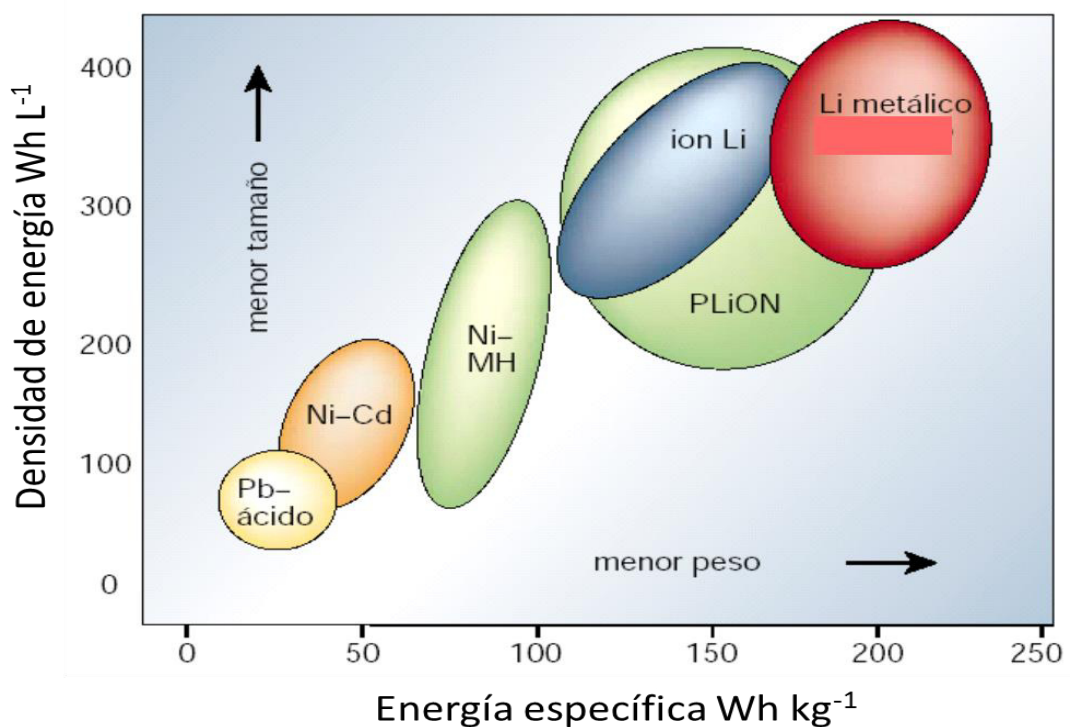


Figura 1.1 Energía específica y densidad de energía de diferentes sistemas de baterías [1]

La batería de ion litio es el precursor y líder en sistemas de almacenamiento de energía debido a que cumple con las siguientes propiedades [5, 6]:

- 1) Alta energía específica (180-240 Whkg⁻¹)
- 2) Alto voltaje promedio (~3.7 V)

- 3) Carece de efecto memoria
- 4) Amplio rango de temperatura de trabajo (-20 °C a 60 °C)
- 5) Baja auto descarga (~10 % por mes)

La Corporación Sony® comercializó la primera batería de iones de litio en 1991, utilizando como cátodo el cobaltato de litio (LiCoO_2) debido a su alta capacidad de energía de 140 Whkg^{-1} . Sin embargo, cuando se carga a 4.4 V o mayor a este voltaje, el LiCoO_2 sufre cambios estructurales [7], se disuelve en el electrolito [8], tiene pérdida de oxígeno [9], y se forman películas superficiales electroquímicamente resistivas [10], trayendo como consecuencia la disminución de su capacidad de energía. No obstante el LiCoO_2 , sigue siendo el más utilizado para la producción comercial, sin embargo posee varias desventajas como su alto costo y riesgo ambiental.

Es importante mencionar que actualmente el mercado mundial de baterías pequeñas recargables está creciendo a una escala impresionante, debido principalmente al incremento del uso de dispositivos electrónicos portátiles [4]. Por lo que la batería de litio recargable tiene que convertirse en el candidato principal para impulsar la próxima generación de vehículos eléctricos (EVs por sus siglas en inglés) y vehículos eléctricos híbridos “conectados” (PHEV por sus siglas en inglés) [2, 11, 12].

1.2 Batería Recargable

Una batería es un sistema que consta de una o más celdas electroquímicas conectadas eléctricamente, capaz de convertir la energía química en energía eléctrica en la descarga. Podemos considerar dos tipos de celdas: las celdas electrolíticas, en el que la energía eléctrica se convierte en energía química (correspondiente a la carga de una batería), y las celdas galvánicas, en el que la

energía química se convierte en energía eléctrica (correspondiente a una batería en la descarga). En su estructura más básica, una celda electroquímica está formada por dos electrodos, uno positivo y uno negativo, separados por un electrolito iónicamente conductor y electrónicamente aislante, que puede ser un líquido, un líquido embebido en una matriz porosa, un polímero ionomérico, o un sólido.

1.2.1 Batería recargable ion litio

Una batería ion litio, al igual que otros tipos de baterías, consiste de tres componentes principales: un ánodo, un cátodo y un electrolito. Durante el proceso de carga-descarga los iones litios son transportados entre el cátodo (potencial de trabajo generalmente superior a 3 V vs Li^+/Li) y el ánodo a través de un electrolito no acuoso que se intercala entre ambos electrodos (Figura 2). Tanto el cátodo y el ánodo reversiblemente pueden insertar y des-insertar los iones de litio de sus respectivas estructuras. Durante el proceso de descarga, los iones litio son removidos del ánodo y se insertan en el cátodo al mismo tiempo, mientras que los electrones son transportados desde el ánodo al cátodo a través de un circuito externo. Una reacción inversa ocurre exactamente durante el proceso de carga [13, 14].

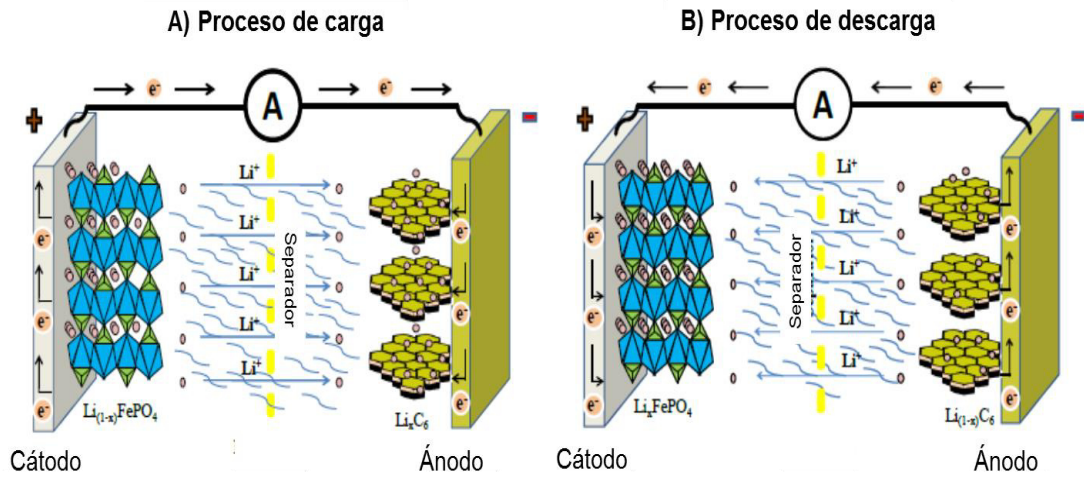


Figura 1.2 Procesos de (A) carga y (B) descarga

En la descarga, desde el punto de vista electroquímico, el ánodo es el agente reductor y el cátodo es el oxidante. Durante la descarga, el litio en el ánodo se oxida a Li^+ y pierde un electrón, mientras que el ion de metal de transición del cátodo acepta un electrón y se reduce. Los electrones fluyen a través del circuito externo donde pueden hacer un trabajo útil. Este es un proceso típico por el cual las baterías convierten energía química en energía eléctrica. En un electrodo de batería recargable se desea que la cantidad de energía almacenada en masa o volumen sea lo más alto posible. La energía específica (Wh kg^{-1}) y densidad de energía (Wh L^{-1}) son términos usados para expresar el contenido de energía de una celda, mientras que la potencia específica (W kg^{-1}) y densidad de potencia (W L^{-1}) para la tasa de capacidad. Para alcanzar una alta energía específica y densidad de energía, los electrodos deben cumplir dos requisitos fundamentales:

- 1) Alta carga específica (Ah kg^{-1}) y alta densidad de carga (Ah L^{-1})
- 2) Alto potencial redox estándar en el electrodo positivo y bajo potencial redox estándar en el negativo (conduciendo a un alto voltaje de celda).

Por otra parte, la rápida evolución tecnológica y la miniaturización de los dispositivos electrónicos han creado una demanda cada vez mayor de baterías ligeras y compactas. Por ejemplo, los ordenadores portátiles, videocámaras y teléfonos celulares requieren baterías pequeñas, pero eficaces y fiables. Además, del desarrollo de baterías avanzadas, de alta densidad de energía para la propulsión de vehículos eléctricos. Lo que demanda que las reacciones en celdas recargables en ambos electrodos negativo y positivo tienen que ser altamente reversible para mantener la carga específica para cientos de ciclos de carga y descarga.

La batería recargable de litio se basa en la reacción de inserción del ion Li^+ , esta se ha estudiado desde 1970, y numerosos materiales para electrodos de inserción se han propuesto hasta el día de hoy.

1.2.2 Componentes de las baterías

Los componentes principales de una batería son el cátodo (electrodo positivo) electrolito y el ánodo (electrodo negativo).

1.2.3.1 Electrodo negativo

Las propiedades importantes de un material para ser usado como ánodo son: potenciales cercanos al potencial del litio, altas densidades de energía por unidad de volumen y peso, la seguridad durante los procesos carga-descarga, y altas estabildades térmicas [15]. Hasta la fecha, los materiales basados en carbono son los electrodos negativos más comunes utilizados en las baterías de Li-ion. Los materiales de carbono para ánodos se pueden dividir en carbono duro y suave. El carbón duro se obtiene de la resina y brea, y el carbono suave es el grafito natural y artificial. Además del tipo de carbono, las propiedades de carbono dependen de la

temperatura de preparación. El grafito tiene las propiedades de ánodo más satisfactorios y ha sido ampliamente utilizado en las baterías de litio comerciales, ya que es capaz de almacenar el ion Li en una fase estable con una estequiometría de LiC_6 [16]. Recientemente se han diseñado nanoesferas de grafeno y nanoláminas de óxido de grafeno, con una mayor relación de superficie/volumen, con el fin de mejorar el coeficiente de difusión del litio en el grafeno [17, 18]. También se están estudiando otros candidatos para ánodo, incluyendo metales, aleaciones y óxidos. Por ejemplo, el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [19] con estructura tipo espinela está siendo investigado para aplicaciones de alta potencia. Además de los candidatos para la inserción de litio, también hay materiales del tipo de conversión que implican reacciones químicas más complicadas que la intercalación de Li en la estructura anfitriona, incluyendo los nanocables de silicio [20, 21], nanocristalito de silicio y germanio, [22, 23] SnO_2 sobre nanoláminas carbono [24, 25] y TiO_2 sobre sustrato grafeno [26]. Todos muestran una buena tasa de capacidad como ánodos para almacenamiento de litio, probablemente debido a las distancias de difusión cortas necesarias para la inserción Li en nanoestructuras.

1.2.3.2 Electrolito

En una batería el electrolito es el conductor iónico entre los electrodos positivos y negativos. En la actualidad existen cuatro tipos de electrolitos utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía de ion litio: electrolitos líquidos (acuosos y no acuosos), electrolitos de gel, electrolitos de polímeros y de cerámica [27-31]. Los electrolitos más populares son los de tipo líquido no acuoso donde carbonatos o ésteres de simples alcoholes y glicoles son utilizados como disolventes que contienen el LiPF_6 como un electrolito [32].

Los electrolitos líquidos son soluciones de una sal de litio disuelta en solventes orgánicos, normalmente carbonatos [33]. Los solventes son normalmente mezcla

de solución de carbonatos de etileno (CE) de alta constante dieléctrica y etilmetil carbonatos (MEC) de baja viscosidad [34]. El carbonato de propileno es un excelente solvente, pero se descompone vigorosamente al contacto con la superficie del grafito [27-31, 35].

El electrolito de las baterías de iones de litio no acuoso debe satisfacer varios requisitos tales como [36, 37]:

- Alta conductividad iónica $\sigma_{Li} > 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ y baja conductividad electrónica $\sigma_e < 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ en un amplio intervalo de temperatura del funcionamiento de la batería.
- Amplia ventana de potencial $V_{OC} \geq 4V$
- Buena retención en la interfaz electrodo/electrolito durante el ciclado, cuando las partículas del electrodo están cambiando su volumen.
- Buena estabilidad química y térmica
- Seguros, baja toxicidad, bajo costo y amigable con el medio ambiente.

1.2.3.3 Electrodo positivo

El cátodo (electrodo positivo) juega un papel importante en la operación de la batería de ion litio. Estos proporcionan la fuente de iones de litio para el traslado de los mismos entre el cátodo y el ánodo.

Por lo que el material usado como cátodo de batería ion litio debe cumplir con algunos requisitos indispensables tales como [13, 38]:

1. Que provea un estado de carga que se caracterice por un alto voltaje
2. Un amplio rango de composiciones reversibles de Li^+ , que permitan alcanzar valores de capacidades de energía gravimétricas superiores a 100 Ah kg^{-1} .

3. Alta difusión del Li^+ en su interior (mayores que $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), para permitir procesos de carga más rápidos y poder emplear mayor cantidad del elemento.
4. Un mínimo de cambios estructurales en función de la composición, para garantizar la buena reversibilidad del proceso.
5. Buena conductividad electrónica para permitir la circulación de los electrones necesarios en la reacción de intercalación (mayor a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$).
6. Baja solubilidad en el electrolito, para reducir la auto-descarga y los fenómenos de polarización.

1.3 Termodinámica y Cinética de intercalación y desintercalación

Desde 1970 la termodinámica, la cinética y el mecanismo de intercalación y desintercalación del litio en los calcogenuros de metales de transición, los óxidos de metales de transición y electrodos carbonosos, han sido de gran importancia en las perspectivas fundamentales y prácticas. Este ha sido el caso, en particular, para mejorar el rendimiento de las baterías recargables de litio en términos de densidad de energía, la densidad de potencia, y el ciclo de vida.

1.3.1 Termodinámica de intercalación

La intercalación y desintercalación entre el anfitrión M y el ion huésped A^+ está dada por la ecuación (1),



y la reacción redox entre A y A^+ se puede escribir como:



El aspecto principal de la intercalación / desintercalación desde un punto de vista termodinámico es que la concentración del ion huésped puede cambiar, sin que haya algún cambio en el grupo espacial y el parámetro de red de la estructura del anfitrión, por lo tanto en condiciones de equilibrio electroquímico, la diferencia de potencial galvánico entre dos electrodos - es decir, el voltaje de la celda - se puede escribir como [39]:

$$E = (\phi^{A_xM} - \phi^A) = -(1/F) \mu_A^{A_xM} \quad (3)$$

Donde ϕ^{A_xM} y ϕ^A es el potencial galvánico de A_xM y A respectivamente, $\mu_A^{A_xM}$ es el potencial químico de la especie A intercalada en A_xM y F es la constante de Faraday. Como se puede observar en la ecuación (3), una de las ventajas de la investigación de la termodinámica de los compuestos de inserción es que $\mu_A^{A_xM}$ puede medirse experimentalmente a partir de la tensión de la celda, y está relacionada con la energía libre ΔG (Julios-mol⁻¹) la cual está definida a presión y temperatura constante como sigue:

$$\mu_A^{A_xM} = (\partial \Delta G / \partial n)_{T,P} \quad (4)$$

donde n es el número de moles de la especie intercalada.

1.3.2 Cinética de intercalación

La determinación de parámetros cinéticos es de crucial importancia para las investigaciones electroquímicas especialmente la determinación de la corriente de intercambio i_0 y el coeficiente de difusión D_j . El coeficiente de difusión (D_j) describe la propiedad de transporte de las especies móviles bajo un gradiente de concentración. Por lo tanto, la determinación de D_j es trascendental para entender la propiedad cinética intrínseca del electrodo. Conocer el valor de D_j es de gran

importancia para trazar la mejor tecnología y mejorar el comportamiento electroquímico.

El conocimiento de los parámetros cinéticos puede decirnos cómo mejorar las propiedades electroquímicas de las baterías, y es el factor clave para evaluar si la batería se puede utilizar como fuente de alimentación, por ejemplo, en vehículos eléctricos³⁸⁻⁴⁰. Los estudios acerca de la cinética de los sistemas de inserción han sido posibles gracias al avance de técnicas electroquímicas, tanto en modo galvanostático como potencioestático, las cuales fueron desarrolladas por Weppner [40] y Wen [41] respectivamente.

1.4 Antecedentes

La intercalación química es la base de la actual generación de las baterías de ion litio. Durante la década de los 70 se desarrollaron por primera vez los electrodos positivos de intercalación. Se observó que los electrones donados por los elementos, tales como el litio, podían ser intercalados en los calcogenuros (MS_2 , $M = Ta$ y Ti) y conduce a cambios en las propiedades del compuesto [42]. El TiS_2 fue la mejor opción debido a su peso más ligero y a sus propiedades semiconductoras [43-45].

En 1976 por primera vez se realizó el primer estudio de intercalación de iones Li en electrodo positivo de óxido laminares (V_2O_5) [46-48]. La capacidad gravimétrica de este material es muy alta debido al bajo peso molecular del compuesto. Sin embargo este material muestra una pobre retención de capacidad de ciclado.

Por otra parte, los óxidos laminares de metales de transición tales como el $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ y el $LiNi_xCo_yO_2$ han sido investigados como materiales de cátodo para baterías. Estos exhiben inconvenientes de altos niveles de desintercalación de

iones litio, el LiCoO_2 y la fase rica en cobalto del $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ son propensos a la pérdida de oxígeno durante las reacciones con el electrolito [49, 50] y el LiNiO_2 y la fase rica en níquel del $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ sufren de inestabilidad estructural, debido a que el ion níquel migra a los sitios del litio en la estructura lo que conduce a la reducción de la difusión del litio y la capacidad de almacenamiento [51].

De estos materiales el más utilizado como cátodo en las baterías comerciales de ion litio es el LiCoO_2 , en donde el ion litio se intercala y desintercala en un intervalo de 3.9 ~ 4.2 V. En aplicaciones prácticas, pueden extraerse reversiblemente 0.5 litios por unidad fórmula, dando una capacidad de 140 mAh g^{-1} [4, 51]. Varios métodos de síntesis han sido explorados para tratar de evitar estos problemas de seguridad y capacidad. Una de ellas ha sido la síntesis mediante química suave de materiales análogos al LiCoO_2 como son LiFeO_2 y LiMnO_2 [4]. Por otra parte, la investigación sobre LiMnO_2 ha sido más fructífera debido a que se ha logrado disminuir la inestabilidad estructural de la fase $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ espinela durante el ciclado a través de la sustitución catiónica de Mn por Cr ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_2$) [52].

La espinela LiMn_2O_4 , a pesar de que posee alrededor de un ~10% menos de capacidad que el LiCoO_2 , tiene una ventaja en términos de costo y además se presenta como material "verde" ya que el Mn es menos tóxico que el Co y se trata de un elemento muy abundante.

En la búsqueda de materiales óptimos para su uso como electrodos positivos (cátodos) en baterías de ion litio, una opción prometedora la conforman los materiales tipo conductor súper iónico de sodio (en inglés NASICON), una familia de conductores iónicos de sodio y/o los materiales olivino como el silicato de magnesio e hierro. Ambos presentan estructuras polianiónicas construidas a partir de octaedros MO_6 donde $M = \text{Fe, Ti, V o Nb}$ y XO_4 aniones tetraédricos donde $X = \text{S, P, As, Mo o W}$ [53]. J.B. Goodenough y colaboradores [54] estudiaron la

extracción reversible de litio en LiMPO_4 donde $M = \text{Fe, Mn, Co, o Ni}$, mostrando que el LiFePO_4 es un excelente candidato para su uso como cátodo en baterías recargables y con grandes ventajas al ser un material barato, no tóxico, y ambientalmente compatibles.

El LiFePO_4 tiene un alto voltaje de intercalación de litio (~ 3.5 V con respecto al litio), una alta capacidad teórica (170 mAh g^{-1}), bajo costo, fácil de sintetizar y estabilidad cuando se usa con electrolitos orgánicos comunes [55-57]. El LiFePO_4 fue sintetizado por primera vez utilizando el método de estado sólido convencional [54]. Las principales desventajas de este método, es la fácil formación de Fe^{3+} debido a la presencia de aire residual, así como el crecimiento de partículas incontrolables y aglomeración, resultando un material con área superficial limitada y distribución de tamaño de partícula poco satisfactorio. Para superar los problemas indicados, se ha introducido la activación mecanoquímica al proceso en estado sólido. Como resultado de la molienda con bolas en un recipiente de alta energía, se obtiene partículas muy pequeñas, homogéneas con gran área de superficie.

Este tipo de síntesis produce polvos con buen comportamiento electroquímico, ya que es adecuada para la preparación de compósitos LiFePO_4/C si se le agrega precursores de carbón en la molienda. Y. Z. Dong y colaboradores [58] reportaron la fase LiFePO_4 como material para cátodo, utilizando como método de síntesis el método mecano-químico, obteniendo una área superficial específica de $8.2 \text{ m}^2/\text{g}$, tamaño de partícula alrededor de 400 nm y una capacidad específica inicial de 156.7 mAh g^{-1} obtenida a una velocidad de corriente de 0.1C .

El método solvotermal es otros de los procesos de síntesis utilizados en la preparación de materiales para cátodo de baterías, este consiste en un tratamiento en un autoclave a ($180\text{-}200$: C), empleando diferentes disolventes orgánicos y mezclas de disolventes (por ejemplo, tetraetilenglicol [59, 60], alcohol de bencilo

[61], etilenglicol [62] y mezcla polietilenglicol-agua [63]), que puede entonces actuar como estabilizadores para permitir el control del crecimiento de partículas (morfología, tamaño y textura) y estado de oxidación de hierro. Huaxu Gong y colaboradores [64], sintetizaron por el método solvotermal la fase LiFePO_4 obteniéndose nano-poliedros con un tamaño de partícula de ~ 200 nm y microelipsoides con un tamaño promedio de partícula de $1 \mu\text{m}$. Las mediciones electroquímicas mostraron que los materiales formados por partículas con forma de nano-poliedros presentan una capacidad de descarga de 145 mAh g^{-1} siendo estas ligeramente superiores a los materiales formados por microelipsoides que presentan una capacidad de descarga de 123 mAhg^{-1} .

El método sol-gel para la síntesis de LiFePO_4 ha sido desarrollado por Dominko y colaboradores [65] con el fin de obtener materiales de mayor pureza, mayor homogeneidad (distribución de carbono optimizado), y temperaturas más bajas en comparación con los métodos tradicionales de cerámica.

Este método se utiliza en primer lugar para la fabricación de óxidos metálicos y consiste en la transformación de un sol (dispersión de partículas coloidales en una solución) a un gel (integrado red rígida de partículas) a través de secado y evaporación del disolvente.

En el caso de LiFePO_4 , una variedad de disolventes (N, N-dimetilformamida, agua con ascórbico o ácido cítrico [66], etilenglicol, etanol) y precursores de hierro, (oxalato de Fe (II), citrato de Fe (III)) han sido utiliza para obtener un sol que se secó hasta que se evaporó el disolvente y se calcina a temperaturas que oscilan entre $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de argón/nitrógeno para obtener un material poroso de LiFePO_4/C . Hüseyin Göktepe y su grupo de trabajo [67], reportaron la síntesis del LiFePO_4/C por el método sol-gel utilizando diferente ácidos carboxílicos como fuente de carbono, obteniendo un tamaño de partícula de alrededor de 75 nm

y presentando una capacidad de descarga de 160 mAh g^{-1} esta propiedad es atribuida al tamaño de partícula.

Por otra parte Yan Lin y colaboradores [68], sintetizaron la fase LiFePO_4 por el método de sol gel, el gel fue molido con un aditivo de carbono durante diferentes intervalos de tiempo, los resultados de la síntesis mostraron que el tiempo de molienda de 2h, fue el óptimo, con capacidades de descarga de 157 mAh g^{-1} y 133 mAh g^{-1} entre 2.5 y 4.2 V. En el 2011 Dimesso y colaboradores [69], prepararon el compuesto LiFePO_4/C por el método Pechini asistida por sol gel, calcinado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos de calcinación, entregando una capacidad específica de descarga de 85 mAh g^{-1} y 105 mAh g^{-1} para las muestras calcinadas durante 0.4 h y 5 h respectivamente a una velocidad de corriente de 0.04C. También lo preparó por el método Pechini asistido por poliol [70], los materiales compuestos se recoció a diferentes temperaturas en el rango de $600\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15-20 min en atmósfera de nitrógeno. El material calcinado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ entrega una capacidad de descarga de 85 mAh g^{-1} a una velocidad de descarga de 0.04C. Aunque la muestra calcinada a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ entrega mayor capacidad de descarga (110 mAh g^{-1} , a una velocidad de descarga de 0.04C), se observó una mayor pérdida de capacidad durante el ciclado.

S. B. Park y colaboradores [71], estudiaron el efecto del dopaje de iones metálicos (Cromo) en el rendimiento electroquímico de LiFePO_4 utilizando dos tipos de molienda en seco y en húmedo. Los resultados obtenidos muestran que la molienda en húmedo presenta una mayor capacidad de descarga que la molienda en seco. Hyun-Soo Kim y su grupo de trabajo [72], estudiaron el $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ con diferentes porcentaje en peso de carbono, utilizando como método de síntesis el estado sólido, el material presentó un tamaño de partícula de entre 100 y 200 nm, el

material con 10% de carbono presentó la mejor capacidad de descarga siendo esta de 121.7 mAh g⁻¹.

W Yuan y colaboradores [73], sintetizaron el Li₃V₂(PO₄)₃/C, por el método sol gel asistido por ultrasonido y por el método sol gel tradicional, reportando una capacidad de descarga de 129.8 mAh g⁻¹ y una retención de 113.2 mAh g⁻¹ después de 50 ciclos para la muestra que fue asistida y 125.9 mAh g⁻¹ y una retención de 94.8 mAh g⁻¹ después de 50 ciclos para la muestra que fue sintetizada por el método tradicional. Jiexi Wang y colaboradores [74], prepararon LiVPO₄F/C y Li₃V₂(PO₄)₃/C por reducción química asistida con activación mecánica seguida de un calentamiento. El V⁵⁺ se reduce a V³⁺ por el ácido ascórbico. Se observó que el LiVPO₄F/C posee mayor energía específica (571±3 Whkg⁻¹) que el Li₃V₂(PO₄)₃/C (512±3 Whkg⁻¹). Como se ha observado en los párrafos anteriores, los óxidos de metales de transición han sido utilizados como materiales para almacenamiento de energía en los dispositivos portátiles modernos actuales, pero el interés sobre la seguridad, medio ambiente y costo han dirigido la investigación en la búsqueda de nuevos materiales para cátodos de baterías.

Los cátodos basados en polianiones han mostrado un importante interés como materiales alternativos seguros en comparación con los cátodos de óxidos tradicionales. La presencia de polianiones (XO₄)^{y-} con enlaces covalentes fuertes X-O aumenta el potencial como resultado de la fuerte polarización de los iones oxígeno a través del catión X, que disminuye el grado de covalencia del enlace M-O. La investigación muestra que la mayoría de los compuestos de fosfatos de hierro y litio que contienen octaedros de FeO₆ como centros redox presentan potenciales en el intervalo de 2.8 a 3.5V vs Li/Li⁺ [54]. La ventaja de utilizar los compuestos basados en hierro, además de que son abundantes en la naturaleza, son económicos, son menos tóxicos que los compuestos de vanadio y cobalto.

Por otra parte los Boratos de metal de transición litio, LiMBO_3 recientemente han recibido mucha atención debido a su grupo polianión, BO_3^{3-} , más ligero que el fosfato, que garantiza una mayor capacidad específica de energía que otros materiales catódicos polianiónicos. Estos boratos se han sintetizado por el método cerámico tradicional [75-79]. Legagneur y colaboradores [75], reportaron por primera vez las propiedades electroquímicas del LiMBO_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$), que sólo desintercala 0.04 Li por fórmula, es decir, 9 mAhg^{-1} , a una velocidad de C/250 (la capacidad teórica es 220 mAhg^{-1}). La estructura del LiFeBO_3 se muestra en la figura 1.3.

La estructura tridimensional FeBO_3 se construye a partir de poliedros bipirámides de FeO_5 y trigonal planar de BO_3 . Los bordes de las bipirámides de FeO_5 son compartidas a lo largo de la dirección [101] formando cadenas simples, y las esquinas del BO_3 son compartidas con tres cadenas. Dentro de esta estructura tridimensional, el litio comparte dos sitios tetraédricos compartiendo un borde, que forman cadenas a lo largo de la dirección [001]. Posteriormente Dong y colaboradores [76], obtuvieron capacidades específicas de $\sim 91.8 \text{ mAhg}^{-1}$ para la descarga inicial. También aplicaron carbono como material de recubrimiento para hacer el compuesto LiFeBO_3/C , y obtuvieron valores más altos de capacidad de descarga (158.3 mAh g^{-1} a 5 mA g^{-1} y 122.9 mAhg^{-1} a 50 mA g^{-1}) [77]. En el 2010 Yamada y colaboradores publicaron que obtuvieron una capacidad de descarga 200 mAh g^{-1} [80]. Este resultado lo atribuyen al manejo adecuado que tuvieron de las muestras y de los electrodos, concluyendo, que la causa principal de los bajos rendimientos obtenidos en estudios anteriores, es por la inhibición de la superficie de los electrodos, debido a la humedad del ambiente.

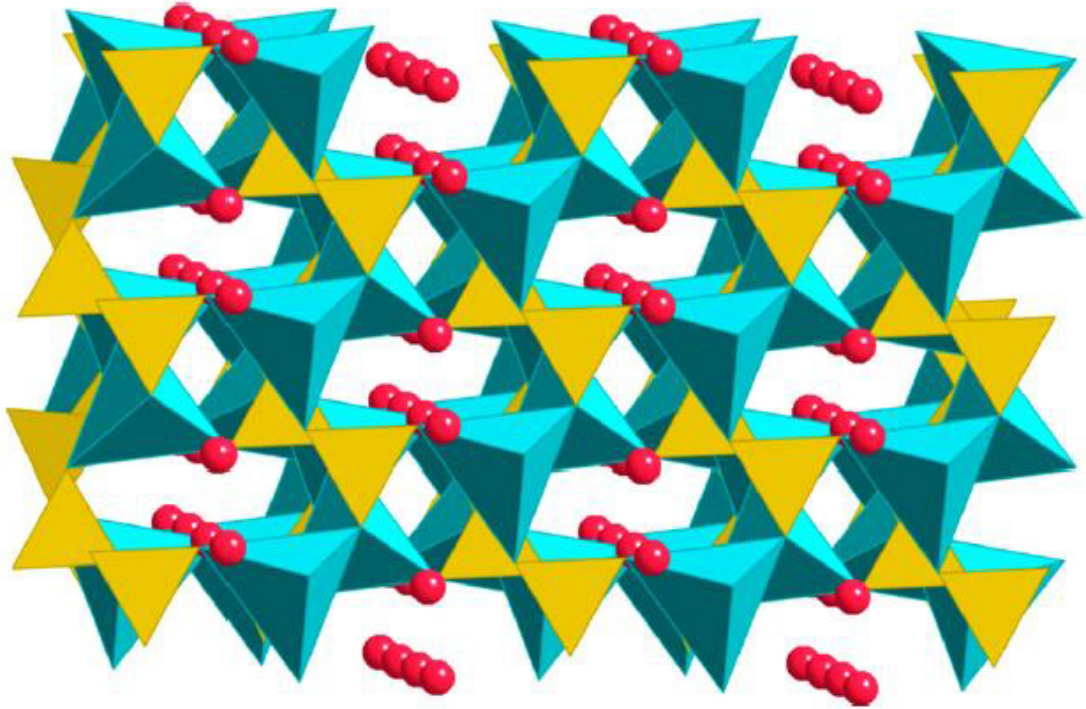


Figura 1.3 Estructura de LiFeBO_3 (azul: los iones de metales de transición; naranja: iones de B; rojas: iones de Li).

1.5 Justificación

A partir del año de 1991 cuando salió al mercado la primera batería ion-litio, la industria de baterías de se ha desarrollado rápidamente debido a su uso en dispositivos portátiles, pero también se consideran una alternativa prometedora para aplicaciones de alta potencia como son los vehículos eléctricos híbridos, en este sentido los materiales nanoestructurados para baterías de ion litio han atraído el interés de los investigadores en años recientes debido a sus propiedades atractivas tales como gran área superficial y más corta longitud de difusión de Li^+ comparada con materiales en bulto. Estas características pueden facilitar la transferencia de carga y mejorar la estabilidad y carga específica, incluso con alta velocidad de corriente durante la reacción electroquímica.

En base a lo mencionado, los boratos pertenecen a las nuevas generaciones (todavía poco estudiados) de materiales que pueden ser usados en cátodos de batería de intercalación de ion litio, ya que poseen capacidad teórica alta y pueden proporcionar una mayor densidad de energía, que otros materiales catódicos polianiónicos, debido a su grupo polianión, BO_3 , más ligero. Por lo que en este proyecto, se busca trabajar con el sistemas LiFeBO_3/C para desarrollar materiales con estructuras y propiedades óptimas para su potencial aplicación como cátodos en baterías de ion litio, mediante el uso del métodos de síntesis sol gel (Pechini) para obtener materiales con distintas morfologías (micro y nanopartículas) con el fin de mejorar sus propiedades electroquímicas tales como un amplio rango de composiciones de Li^+ que permitan alcanzar valores de capacidades de energía gravimétrica superiores a 200 mAhg^{-1} , alta difusión del Li^+ , etc. (capacidad de energía, alta energía específica, ciclabilidad, etc.

1.6 Hipótesis

La síntesis de las fases LiFeBO_3/C , utilizando como método de síntesis, el método Pechini, permite obtener un material con mayor área superficial y menor tamaño de partícula comparado con el método de estado sólido. Esto favorecerá la difusión del ion litio resultando en una mejora de las propiedades electroquímicas del material (capacidad específica, ciclabilidad, etc.) para su aplicación como electrodo en baterías de ion litio.

1.7 Objetivo General

Sintetizar por el método Pechini la fase LiFeBO_3/C para obtener un material poroso y de tamaño nanométrico recubierto de carbón, con la finalidad de aplicarlo como cátodo en baterías de ion litio. Se pretende obtener materiales de alta capacidad

específica (superior a 200 mAhg^{-1}) y que resulten en un elevado número de ciclos carga-descarga.

1.7.1 Objetivos específicos

- Determinar las condiciones óptimas (Temperatura de calcinación, tiempo de calcinación, relación molar metal de transición: ácido cítrico) de síntesis para la fase LiFeBO_3/C , empleando como método de síntesis el método Pechini
- Determinar las propiedades, fisicoquímicas y estructurales de la fase LiFeBO_3/C , utilizando las técnicas analíticas como son: DRX, DTA/TGA, SEM, propiedades texturales (BET).
- Evaluar las propiedades electroquímicas de las fases sintetizadas LiFeBO_3/C , como electrodo de inserción a través de parámetros como: capacidad específica, en reacciones de inserción electroquímica de litio en las Baterías de ion Litio.
- Determinar la naturaleza de los procesos que suceden en el electrodo de inserción para cada uno de los sistemas estudiados a través del análisis de los diagramas potencial-composición (E vs x), corriente-potencial (I vs E) y capacidad incremental-composición ($-dx_j/dE$)

CAPÍTULO 2

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se presenta la metodología experimental utilizada para llevar a cabo la síntesis, caracterización y pruebas electroquímica del borato de hierro litio (LiFeBO_3/C), para ser utilizado como cátodo en una batería recargable de ion litio. En la figura 2.1 se muestra un esquema general de la metodología experimental utilizada en este trabajo de investigación

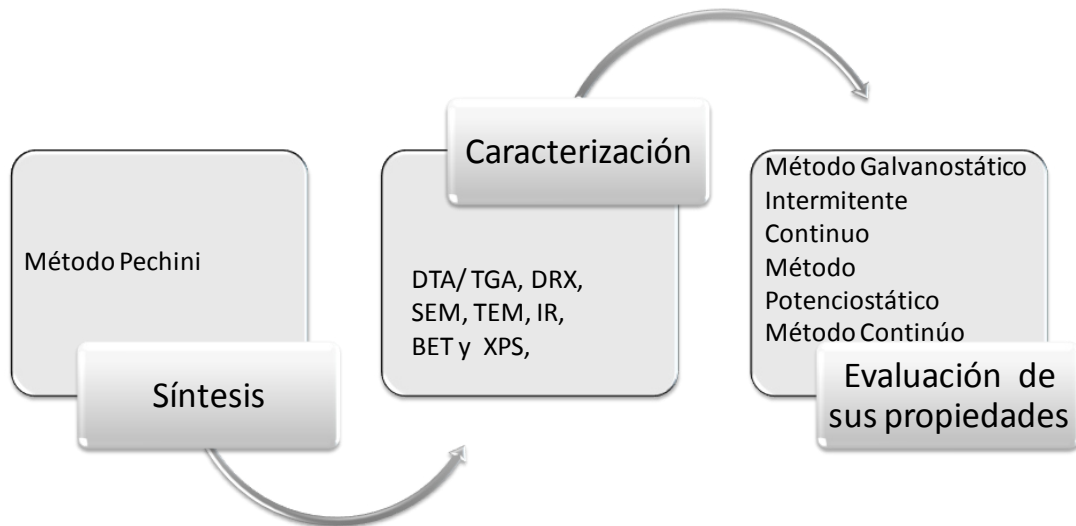


Figura 2.1 Diagrama de flujo general utilizado en este trabajo de investigación

2.1. Metodología experimental.

La síntesis del LiFeBO_3/C se llevó a cabo mediante el proceso de Pechini o de citratos [81, 82]. El método Pechini consiste en la reacción entre un precursor metálico soluble en agua tipo alcóxidos, óxidos hidratados, nitratos o carbonatos, y el ácido cítrico (AC), de tal manera que la quelación del catión, que ocurre por la

acción de la temperatura se puede esquematizar como se indica en la figura 2.2 [83, 84] y la poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol (EG), que también ocurre por la acción de la temperatura, se ilustra en la figura 2.3,[83, 85]

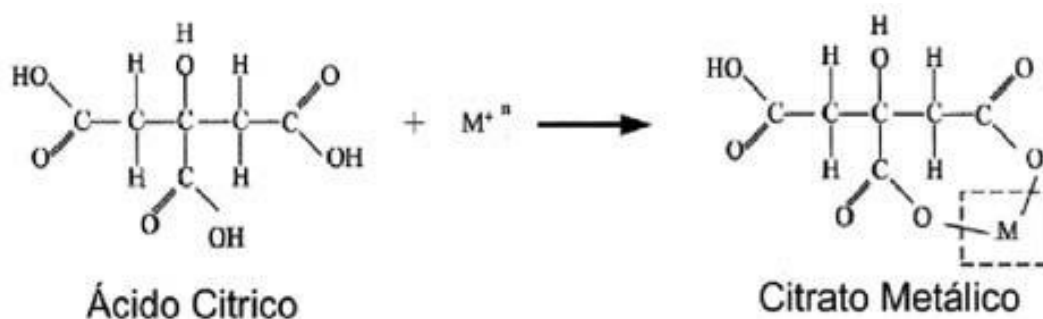


Figura 2.2 Reacción de formación de los quelatos metálicos con el ácido cítrico

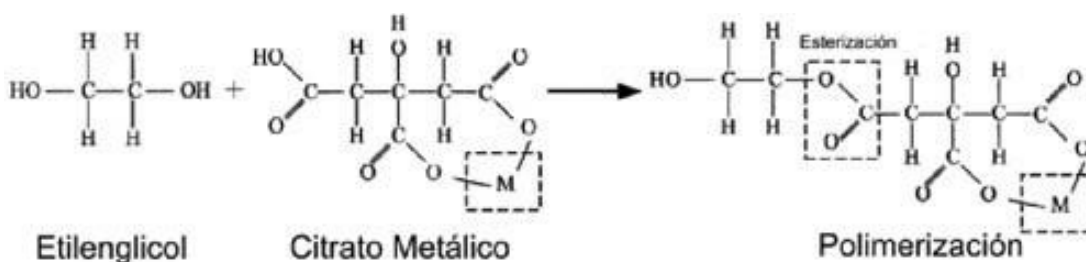


Figura 2.3 Reacción de poli-esterificación entre el complejo metálico y el etilenglicol

Los precursores utilizados en la síntesis del compuesto LiFeBO_3/C se presentan en la tabla 2.1

Tabla 2-1 Reactivos utilizados en las síntesis del borato de hierro litio por el método Pechini

Reactivo	Fórmula química	Grado	Fabricante	CAS
Nitrato de Litio	LiNO_3	99 %	CTRSCIENTIFIC	7790-69-4
Nitrato de Hierro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.8 %	FERMONT	7782-61-8
Ácido Bórico	H_3BO_3	99.9 %	FERMONT	10043-35-3
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99.9 %	J. T. BAKER	5949-29-1
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99.4 %	FERMONT	107-21-1
Agua desionizada	H_2O	N.A.	N.A.	N.A.

Con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de reacción para la síntesis del LiFeBO_3/C , se llevaron a cabo diferentes experimentos variando la relación molar de Metal (Fe): Ácido Cítrico (AC), como se muestra en la tabla 2.2

Tabla 2-2 Condiciones de reacción para la fase LiFeBO_3 sintetizado por el método Pechini

Experimento	Relación molar Fe : AC	Temperatura de calcínación
1	1:0.1	600 °C por 10 h
2	1:0.5	600 °C por 10 h
3	1:1.0	550, 600, 650 °C por 10 h
4	1:1.5	500, 600, 650 °C por 10 h
5	1:2.0	600 °C por 10 h

La síntesis del compuesto LiFeBO_3/C mediante el método Pechini se llevó a cabo de acuerdo al esquema mostrado en la figura 2.4. Para preparar un gramo del LiFeBO_3/C se colocaron 30 ml de agua destilada en un vaso de precipitado, se agregaron 3.22 g de nitrato de hierro (III) nona hidratado, 0.567 g de nitrato de litio y 1.52 g de ácido bórico y ácido cítrico de acuerdo a la relación molar de Fe:AC, se mantuvo en agitación durante 30 min.

El quelato resultante de la reacción es poli-esterificado agregando 0.6 mL de etilenglicol, la agitación continuó por 30 min, enseguida se elevó la temperatura a 80 °C. Para evitar la evaporación rápida se colocó un vidrio de reloj sobre el vaso

de precipitado hasta la evaporación total, obteniéndose una resina, el vaso con la resina se introdujo en una estufa a 120 °C por un tiempo de 3 horas para eliminar el agua residual, posteriormente se aumentó la temperatura a 320 °C durante 3 horas para la descomposición de los compuestos orgánicos (citratos, etilenglicol), al retirarlo se recolectó el polvo obtenido para su posterior tratamiento térmico. Este se llevó a diferentes temperaturas 500 °C, 550 °C, 600 °C y 650 °C. Para ello se hicieron pastillas y se colocaron sobre una pieza de alúmina dentro de un horno tubular bajo atmósfera de Ar el tiempo de calcinación fue 10 horas, la velocidad de calentamiento fue de 1 °Cmin⁻¹.

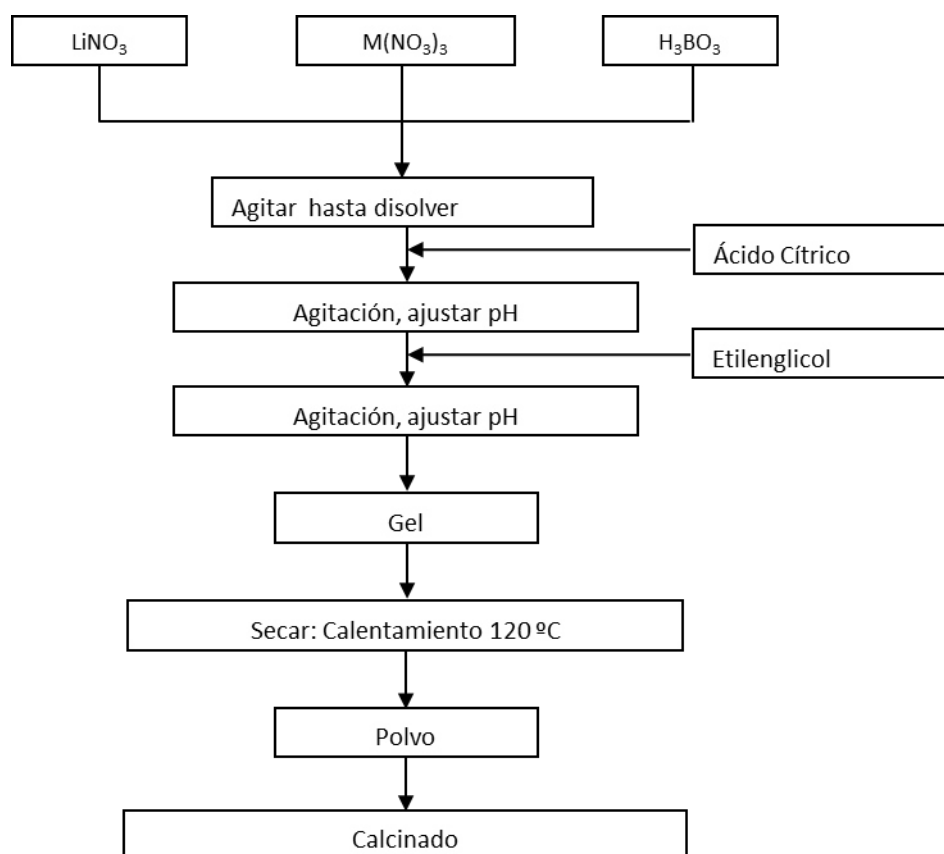


Figura 2.4 Esquema de la síntesis por el proceso Pechini

2.2 Caracterización del compuesto LiFeBO_3/C

El material sintetizado fue caracterizado mediante diferentes técnicas analíticas tales como: análisis térmico simultánea (DTA/TGA) por medio de esta técnica se logró delimitar la temperatura de cristalización de la fase de interés, Para la determinación de la composición del material y su estructura cristalina se utilizó la técnica difracción de rayos-X (XRD), Con la finalidad de observar la morfología y las fases presentes en las materias primas y los productos obtenidos después de la síntesis se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM), para conocer el área superficial de los materiales se empleó la técnica de análisis de fisisorción de nitrógeno (BET), para corroborar la eliminación total de los precursores orgánicos en la síntesis del material y darle seguimiento a la reacción se usó la técnica de espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) y mediante la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) se obtuvo el estado de oxidación del hierro en la fase LiFeBO_3/C .

2.2.1 Métodos de Análisis Térmico

Grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia en función de la temperatura, mientras se somete a un programa de temperatura controlada [86].

Se empleó de manera simultánea el análisis termogravimétrico (TGA) y el térmico diferencial (DTA) para establecer las temperaturas de calcinación del material obtenido en la síntesis.

Se utilizó un analizador térmico simultáneo SDTQ600 TA Instruments, las condiciones de operación fueron: rampa de calentamiento de 10 °C/min desde 30 a 1000 °C utilizando un flujo constante de N₂ de 100 mL/min.

2.2.1.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis Termogravimétrico (TGA) es una técnica que mide y registra el cambio de masa de una muestra, en una atmósfera controlada con respecto a la temperatura y el tiempo. En el caso de experimento dinámico: la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo). En el caso de experimento isotérmico: la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isotérmico respectivamente. En la Figura 2.5 se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional; b) diferencial.

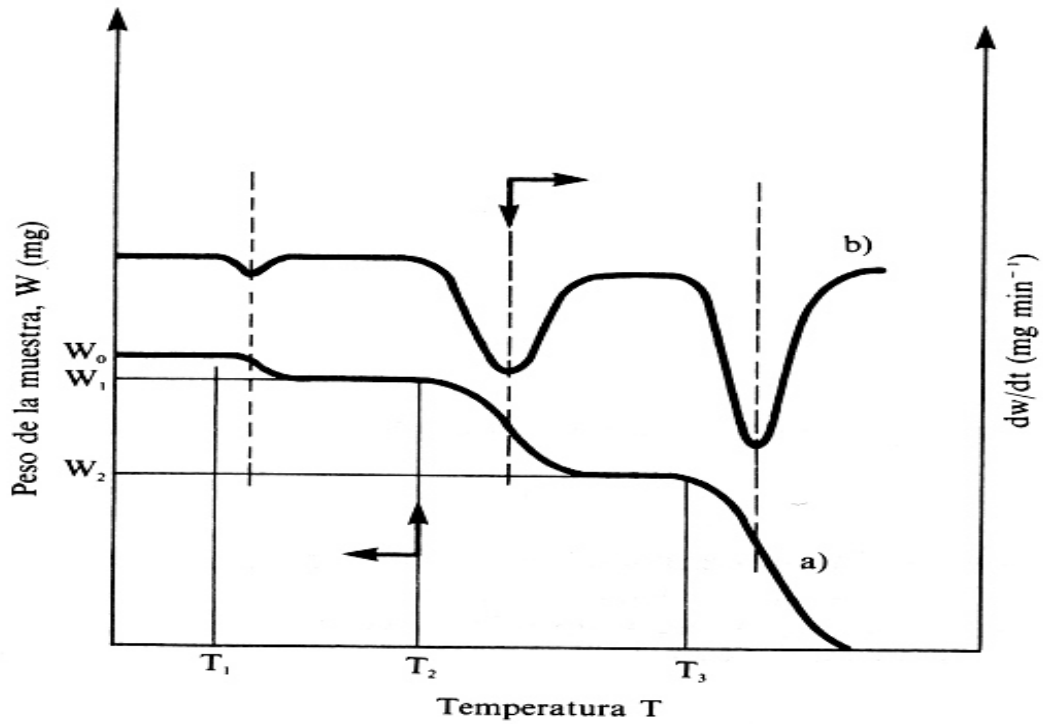


Figura 2.5 Termogramas diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo)

2.2.1.2 Análisis Térmico Diferencial

Es la técnica en la cual se monitorea la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra y un material de referencia inerte en función de la temperatura, a una atmósfera específica. Este método es sensitivo para los procesos exotérmicos y endotérmicos. Los resultados se registran de forma gráfica, donde los picos representan cambios físicos o reacciones químicas inducidos por los cambios de temperatura en la muestra, como se muestra en la figura 2.6.

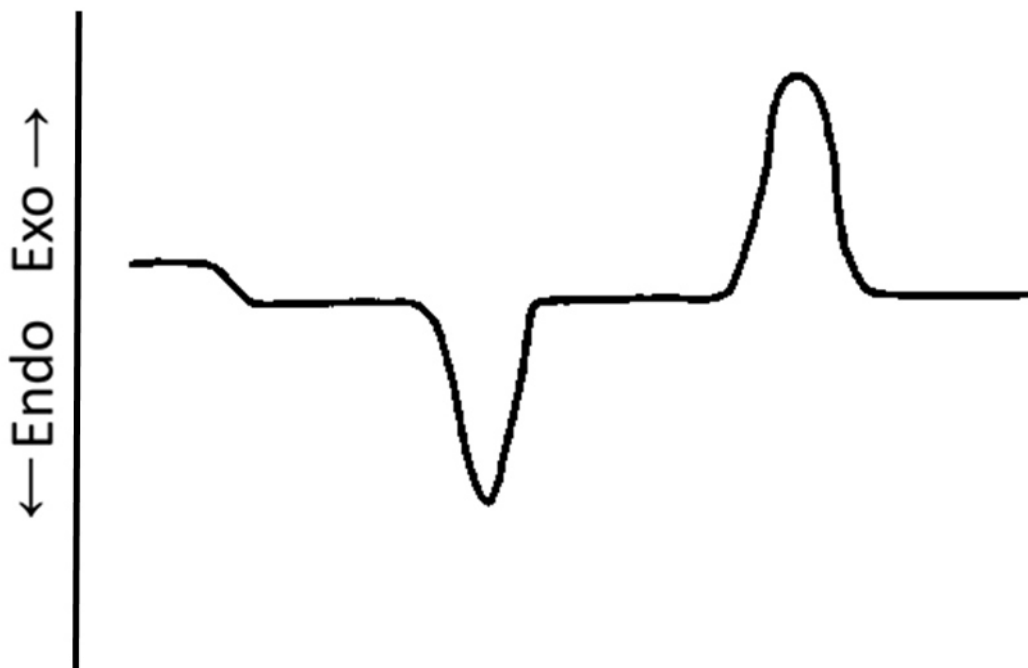


Figura 2.6 Curva típica de un DTA usando la convención de que los picos endotérmicos son hacia abajo

2.2.2 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los materiales preparados fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X en polvos, con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes en el sólido. El análisis nos proporciona información de los planos cristalográficos que constituyen una huella digital para cada compuesto cristalino. Las posiciones e intensidades de las reflexiones dependen únicamente del tamaño y forma de la celda unitaria, así como de la naturaleza de los átomos y sus posiciones dentro de la celda, lo cual define las características cristalográficas de los sólidos analizados.

Durante el análisis, los rayos X interactúan con los electrones de los átomos que forman el cristal y el haz resultante contiene información sobre la posición y el tipo de átomos presentes. En un cristal, donde existe una disposición periódica de los átomos, los rayos-X dispersados elásticamente en ciertas direcciones son

amplificados mediante el fenómeno de interferencia constructiva (ondas dispersadas en fase) dando lugar a un patrón de difracción

En la geometría precisa para la interferencia constructiva, la diferencia en la longitud de la trayectoria entre los haces de rayos X adyacentes es un número entero (n) de longitud de onda (λ) de radiación. La relación que demuestra esta condición es la ecuación de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde d es el espaciamiento entre los planos adyacentes del cristal y es una función directa de los índices de Miller. El ángulo de dispersión θ es conocido como el ángulo de Bragg y el ángulo 2θ es referido como el ángulo de difracción.

El análisis de las muestras por difracción de rayos X en polvos se realizó en un Difractómetro marca Bruker modelo D8 Advance equipado con un detector Vantec de alta velocidad. Para el análisis se utilizó la radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y se llevó a cabo con una velocidad de barrido de 0.5° s^{-1} en un intervalo de 2θ entre 10° y 70° . Para realizar la identificación de las fases presentes en los materiales se empleó la base de datos JCPDSTM (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con la finalidad de observar la morfología de los materiales sintetizados se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica nos permite observar y caracterizar la superficie de los materiales, proporcionando información morfológica de los materiales analizados, la magnitud de la cristalización, así como la cuantificación de los elementos presentes.

El SEM está equipado con varios detectores: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de topografía SEI (Secondary Electron Image), otro de electrones retrodispersados mediante el cual se obtienen imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image) y uno más de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) el cual permite realizar diversos microanálisis e imágenes de la distribución de los elementos químicos presentes en la muestra, el detector de electrones secundarios retro dispersados y STEM (combina los elementos de un SEM y un TEM) que permite obtener información de la estructura interna y superficial de las partículas

Las muestra fueron preparadas, colocando una pequeña porción del material sobre una cinta de carbón, adheridas a un porta muestras de acero inoxidable, después de retirar el exceso de polvo mediante aire comprimido, las muestras son analizadas en un Microscopio Electrónico de Barrido modelo Nova Nano 200 SEM de la marca FEI Company, las muestras fueron observadas en modalidad bajo vacío utilizando un detector Hélix. El microscopio electrónico de barrido esta acoplado a un detector de Energía Dispersiva de Rayos-X marca Oxford (EDXS) y Software INCA.

2.2.4 Fisorción de Nitrógeno

El área superficial es una propiedad importante de los materiales. El resultado de este análisis permite inferir sobre el área de contacto que presenta el material, la cual es uno de los factores importantes en el rendimiento electroquímico mejoradas, sobre todo cuando se utilizan altas tasas de carga-descarga[87].

Para determinar el área superficial de los sólidos obtenidos se utilizó la técnica de fisorción de nitrógeno. Las pruebas se realizaron en un analizador textural Nova 2000e de Quanta Chrome Instruments, las muestras fueron previamente

desgasificadas mediante un tratamiento térmico a vacío de 300 °C por una hora. Posteriormente fueron sumergidas en nitrógeno líquido para que a una temperatura de -196 °C se realizaran mediciones de adsorción–desorción de N₂ gas.

Las áreas superficiales de las muestras fueron calculadas mediante el método BET (Ecuación 2.2). Es el método más comúnmente utilizado para la determinación del área superficial específica de materiales y está basado en el principio desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller[88].

$$\frac{1}{W\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left[\frac{P}{P_0} \right] \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:

W = Es el peso del gas adsorbido a presión relativa, P/P₀

W_m = Es el peso del adsorbato de una monocapa de la superficie

C= constante BET que relaciona calores de adsorción y condensación

Para este análisis se utilizaron celdas de vidrio de 10 cm. de largo, empleando una cantidad aproximada de muestra de 150 mg.

2.2.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier es una técnica muy útil en la identificación de los grupos funcionales de las moléculas orgánicas e inorgánicas. Para ello la muestra se irradia con luz infrarroja en el rango de 400 a 4000 cm⁻¹ para el IR medio. Al absorber la molécula, la energía proveniente de la radiación que se le incide pasa de un estado basal a un estado excitado,

provocando vibraciones en la materia y originando con ello un intercambio de energía entre el haz y las moléculas. El espectro de IR constituye una huella digital de cada molécula en particular.

En este proyecto de investigación se analizaron los materiales preparados por el método Pechini, con el fin de determinar el avance de proceso de la formación de la fase deseada y verificar la eliminación de los precursores orgánicos.

Los espectros de infrarrojos midieron en un equipo marca Thermo modelo Nicolet 380 utilizando una celda ATR o una celda de transmisión con un mínimo de 32 barridos.

2.2.6 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

La espectroscopia de electrones para el análisis químico proporciona información acerca de la composición atómica de la muestra y también sobre la estructura y el grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados. Y sólo electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados.

La técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra). Un espectro XPS de amplio barrido y baja resolución sirve como base para la determinación de la composición elemental de la muestra. Todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio emiten electrones internos que tienen energías de enlace características. Normalmente un espectro general abarca un intervalo de energías cinéticas desde 250 a 1500 eV, que corresponde a energía de enlace entre 0 y 1250 eV. Cada elemento de la tabla periódica tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en esta región. En muchos

casos los picos están bien resueltos y permiten identificaciones inequívocas, siempre y cuando el elemento esté presente en concentraciones superiores a 0,1 %. La parte medular del equipo constituye la cámara principal de vacío en la que la muestra es analizada. La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra unida a un porta muestras, en la figura 2.7 se presentan la forma en que la muestra es irradiada.

El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 micras. Esta focalización depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X.

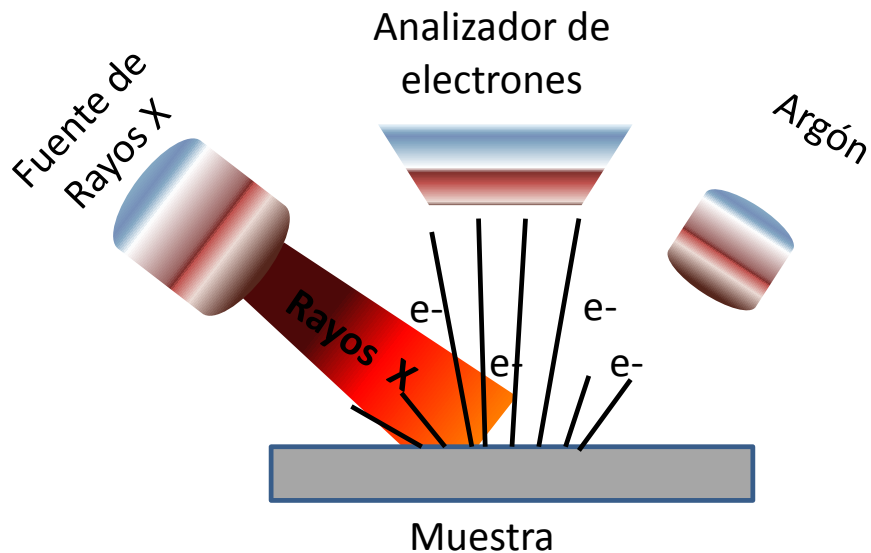


Figura 2.7 Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía

El análisis del compuesto LiFeBO_3/C , se llevó a cabo por medio de esta técnica utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific K-alpha Surface Analysis

2.2.7 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas pueden proporcionar información útil sobre la termodinámica y cinética de los sistemas electroquímicos, incluyendo potencial de equilibrio de las reacciones y los tipos de reacciones que se producen en los electrodos, la cinética de reacción, la información de la termodinámica, y la difusión de litio en los electrodos y electrolitos. Típicamente, las técnicas electroquímicas requieren un control estático o dinámico de tensión o corriente mientras se monitorea el cambio de voltaje y corriente.

2.2.8 Método Galvanostático

2.2.8.1 Método Continuo

El método galvanostático continuo (Cronopotenciometria) es una técnica importante para evaluar la evolución electroquímica de los electrodos de la batería. Una corriente constante (I) es aplicada a la celda, y el potencial es monitoreado como una función del tiempo (t). La cantidad total de carga que pasa por unidad de masa (m) del material de electrodo, es decir, la capacidad específica (C), durante la descarga completa (o carga) está dado por:

$$C = it/m \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Los datos de las mediciones galvanostáticas a menudo se muestran como voltaje de la celda (E) como una función de (C). La ciclabilidad del material se presenta generalmente como la capacidad total de la carga o de descarga, C , La velocidad de ciclado (C-rate) por lo general es dada en forma de xC o C/N ; donde $x = 1/N$ y N es el tiempo en horas para una descarga o carga.

Del ciclado galvanostático, podemos obtener información acerca de las transformaciones de fase en los electrodos, rendimiento a diferentes C-rate, el rango de potencial para el uso práctico, y el ciclo de vida de las baterías de ion litio.

2.2.9 Método Potenciostático

2.2.9.1. Método de Valoración Potenciostática Intermitente

Comúnmente llamada PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique), esta técnica consiste en la aplicación de pequeños pulsos de voltaje al sistema y el registro de la cantidad de corriente que pasa a través de la celda en función del tiempo, enseguida se aplica un tiempo de relajación, con la cual podremos conocer variación de los iones intercalado en el electrodo, Δx , en cada paso de potencial.

La carga total que pasa por el sistema en cada paso de potencial, q , se registra hasta que se alcance un valor mínimo de corriente fijada, I_{\min} , obteniendo así condiciones de cuasi-equilibrio termodinámico. Esta técnica permite la recopilación de datos de alta resolución para la construcción de curvas de $-\partial x/\partial E$ vs E o x .

2.2.11 Preparación del electrodo

Los electrodos para las mediciones electroquímicas fueron preparados mezclando 80 % del material activo (LiFeBO_3/C) con 10 % de carbón conductor (Carbón negro de acetileno, Alfa Aesar), y 10 % de difluoruro de polivinilideno (PVDF, Alfa Aesar) como aglutinante disuelto en N, N-dimetilacetamida (~1.25 g). Después se colocó en un vial y se puso en agitación hasta formar una pasta viscosa (slurry), este slurry se puso sobre un papel aluminio y utilizando la técnica “doctor blade” se extendió sobre la superficie del aluminio, obteniéndose una película uniforme de aproximadamente 0.130 mm. Luego el papel aluminio cubierto con el slurry se secó a 100 °C en una estufa durante 1 día, se revisó que el slurry aplicado sobre el

aluminio estuviera adherido y con ayuda de un saca bocado se cortaron círculos de aproximadamente 12 mm de diámetro. Luego se pusieron a secar a 120 °C en un horno al vacío por 12 h para obtener un electrodo libre de humedad (cátodo). Inmediatamente se llevó a una caja seca llena de gas inerte (Argón).

2.2.12 Ensamble de celdas tipo botón

El ensamblado de la batería se realizó bajo atmosfera controlada en una caja seca (Vacuum Atmospheres Co. OMNI-LAB) la cual mantiene una atmósfera de argón, libre de agua (menos de 0.2 ppm) y de oxígeno (menor de 100 ppm).

La celda se ensambló usando el LiFeBO_3/C como electrodo de trabajo (cátodo), una lámina de litio metálico se usó como ánodo, papel filtro de microfibra de vidrio (Whatman) como separador y como electrolito se utilizó el LiPF_6 1M disuelto en una mezcla de solvente de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) en una relación en volumen de 1:1. En la figura 2.9 se muestra un esquema de cómo, se ensambla una batería tipo botón.

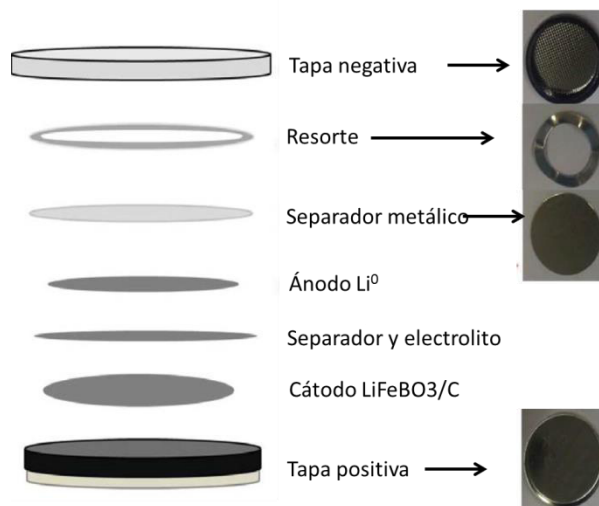


Figura 2.9 Esquema de ensamblado de una batería tipo botón

Una vez ensamblada la celda esta se extrajo de la caja seca y se conectó a un multicanal potencióstato/galvanostato MacPile, modelo II, que consiste de 16 canales programables independientes, de los cuales ocho son galvanostáticos y ocho son potencióstáticos. El experimento galvanostático se realizó por el método continuo con las siguientes velocidades de corriente: 0.025C, 0.05C y 0.1CmAhg⁻¹ en un intervalo de potencial de trabajo entre 1.5 y 4.5 V vs Li/Li⁺.

NOTA: Todos los residuos derivados de la experimentación fueron dispuestos de acuerdo a la reglamentación de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León

CAPÍTULO 3

3. Resultado y Discusiones

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la fase LiFeBO_3/C sintetizada por el método Pechini, utilizando las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopia FTIR, microscopía electrónica de barrido, fisorción de N_2 (BET) y Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS). Una vez caracterizada la fase se elaboró una batería tipo botón y se procedió a evaluar sus propiedades electroquímicas.

3.1 Análisis de Difracción de rayos X en polvos

En la figura 3.1 se muestran los difractogramas obtenidos de la serie de experimentos sintetizados por el método Pechini con diferente relación molar Fe:AC según la tabla 2.2 y calcinados a 600°C por 10 h. De acuerdo a la figura 3.1 se puede observar con claridad la forma en que influye la variación de la relación molar del ácido cítrico con respecto al Fe en la obtención de la fase LiFeBO_3/C , de acuerdo a los difractogramas se puede apreciar que el incrementar de la concentración de ácido cítrico se favorece la presencia de la fase de interés tal como se muestra en las relaciones molares 1:1.0 a 1:2.0. Cuando la relación molar de hierro ácido cítrico Fe:AC es de 1:0.1 presentan mezclas de fases, predominando el óxido de hierro (Fe_2O_3) y el borato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), como se puede apreciar en la figura 3.2.

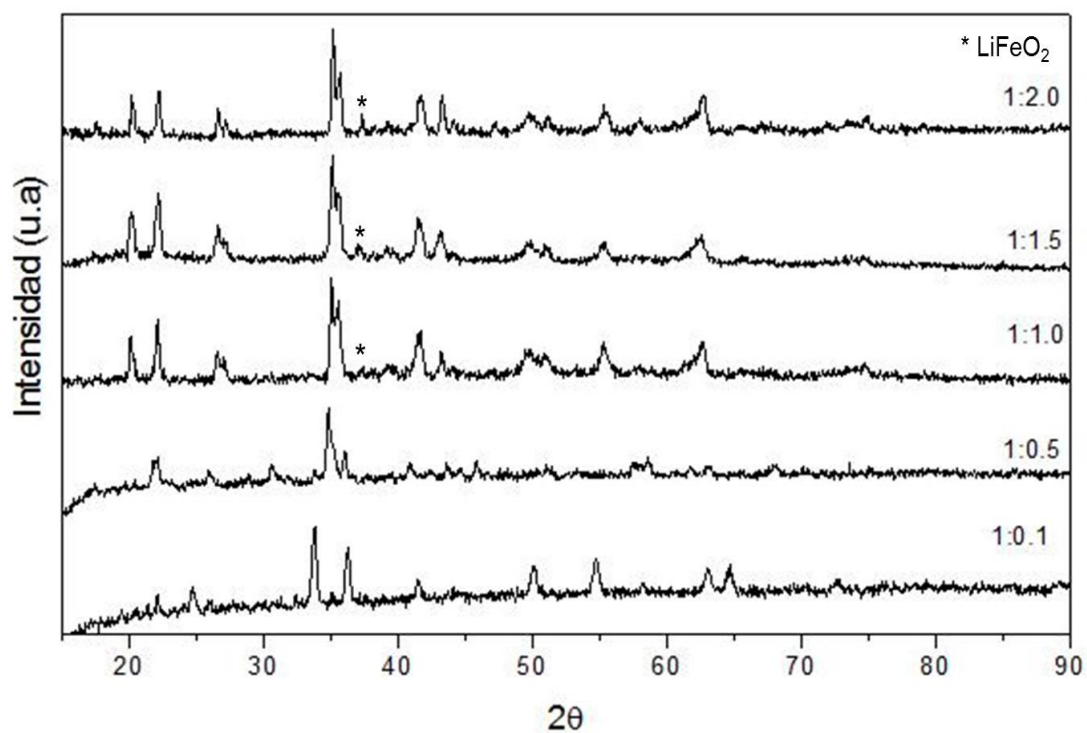


Figura 3.1 Difractogramas obtenidos en la síntesis del LiFeBO_3/C variando la relación molar de Fe: AC y calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h

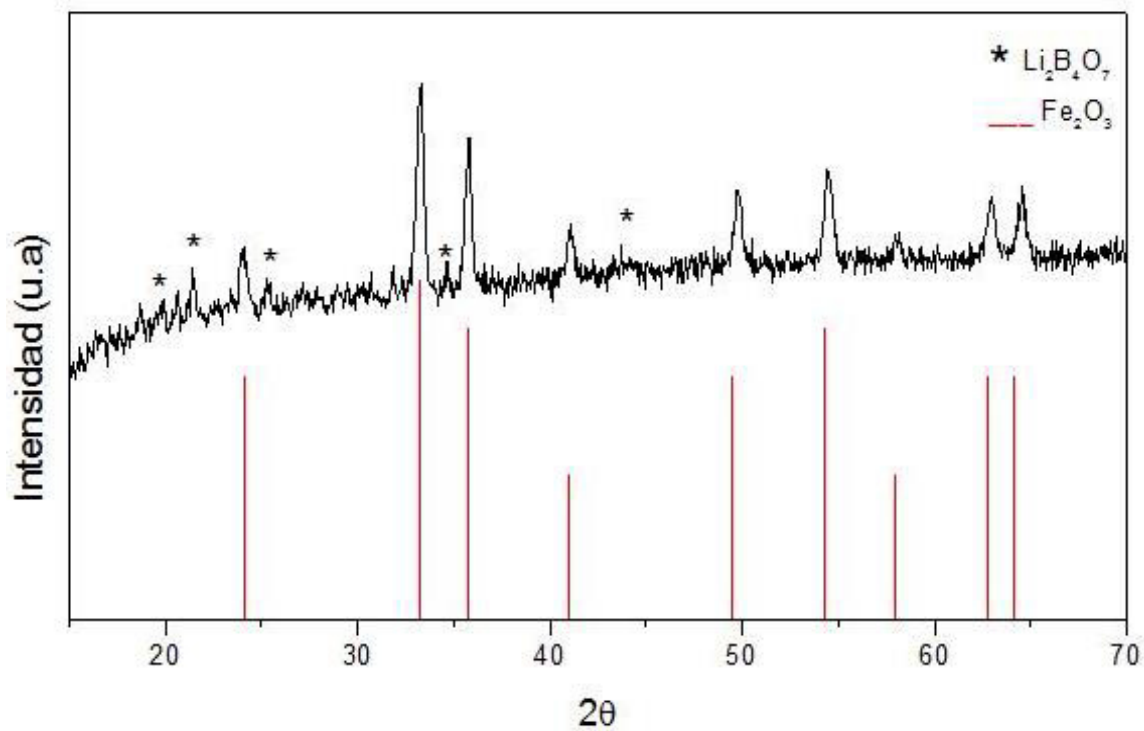


Figura 3.2 Difractograma obtenido en la síntesis del LiFeBO_3/C en una relación molar de Fe:AC de 1: 0.1 calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h

Al incrementar el contenido de ácido cítrico en una relación molar Fe:AC de 1.0:0.5, se observan en figura 3.3 reflexiones de baja intensidad del compuesto LiFeBO_3 más borato de hierro (Fe_3BO_5). Mientras que a relaciones molares de Fe:AC 1:1 a 1:2 se logró observar la presencia del LiFeBO_3 de forma pura por lo que podemos suponer que el ácido cítrico usado como fuente de carbono favorece la formación del material LiFeBO_3 .

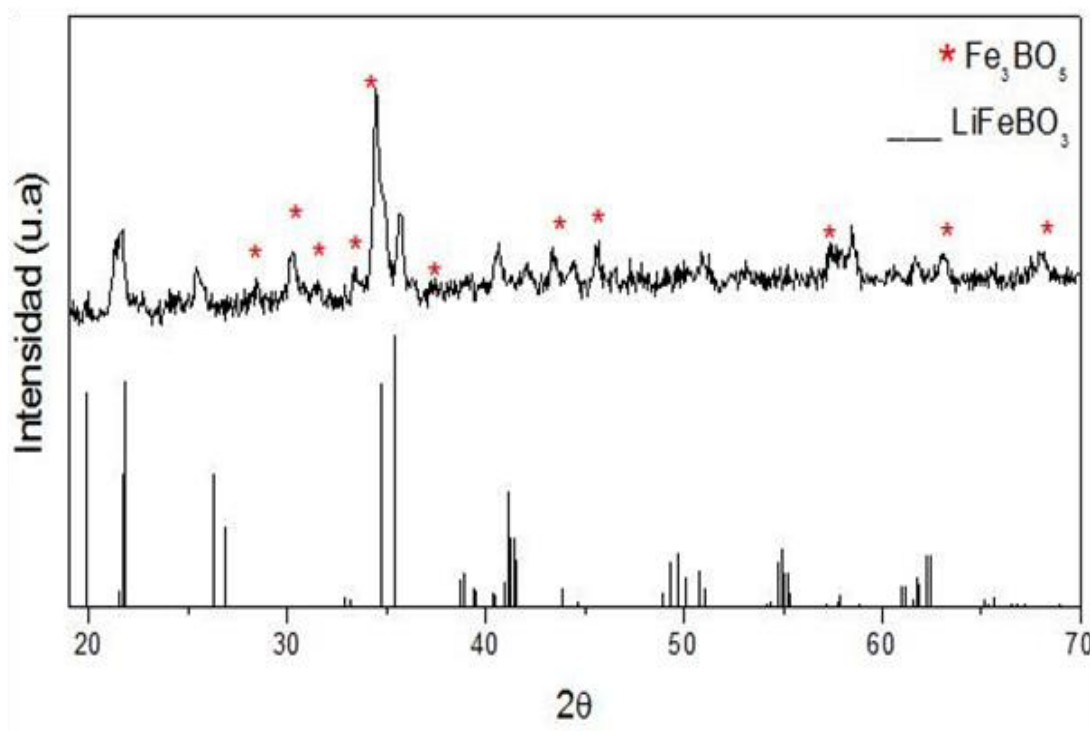


Figura 3.3 Difractograma correspondiente al producto de reacción con relación molar de Fe: AC de 1:0.5 con tratamiento térmico a 600 °C por 10 h

De acuerdo a los resultados obtenidos en experimentos preliminares en este trabajo, se realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas con los materiales que contenían una relación molar de ácido cítrico de 1 y 1.5 con la finalidad de establecer las condiciones adecuadas para la obtención de la fase LiFeBO_3 .

El material cuya relación molar de Fe: AC es de 1:1 fue calcinado a 550, 600 y 650 °C por 10 h. En la figura 3.4 se presentan los difractogramas obtenidos, en donde se puede apreciar que la muestra calcinada a 550 °C por 10 h presenta un patrón de difracción similar al reportado para la fase LiFeBO_3 (ICPDS 01-070-8321). Al aumentar la temperatura a 600 °C por 10 h mejora un poco aparentemente la cristalinidad del material LiFeBO_3 . A 650 °C se mantiene la fase con un grado similar de cristalinidad.

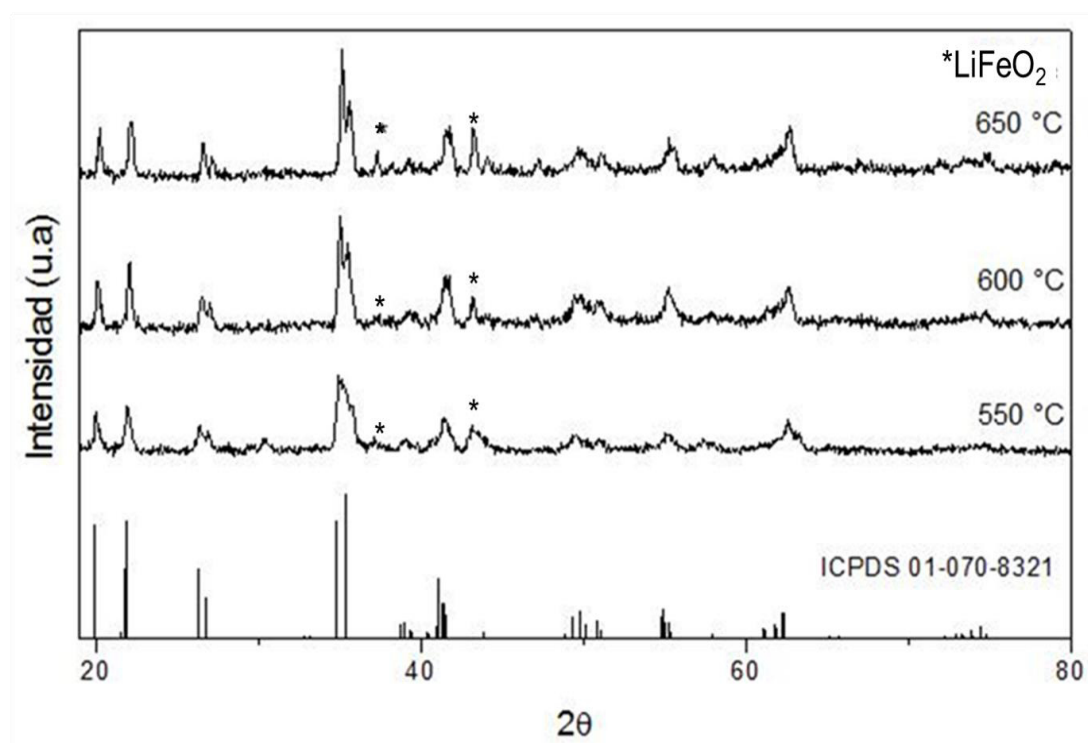


Figura 3.4 Difractogramas del LiFeBO_3 con relación molar de Fe:AC de 1:1 con diferentes tratamientos térmicos 550, 600 y 650 °C por 10h respectivamente

En la figura 3.5 se muestra el difractograma obtenido con una relación molar de Fe:AC de (1:1.5). Se puede apreciar que en el material calcinado a la temperatura de 500 °C se presentan pequeñas reflexiones en valores de 2θ entre 34 y 35, que se puede asociar con la principal reflexión de la fase LiFeBO_3 . A 600 °C se observa una mayor intensidad en las reflexiones que podemos atribuir a un incremento de

la cristalinidad del material. Al aumentar la temperatura a 650 °C se observa la presencia de la fase LiFeBO_3 con una mayor cristalinidad.

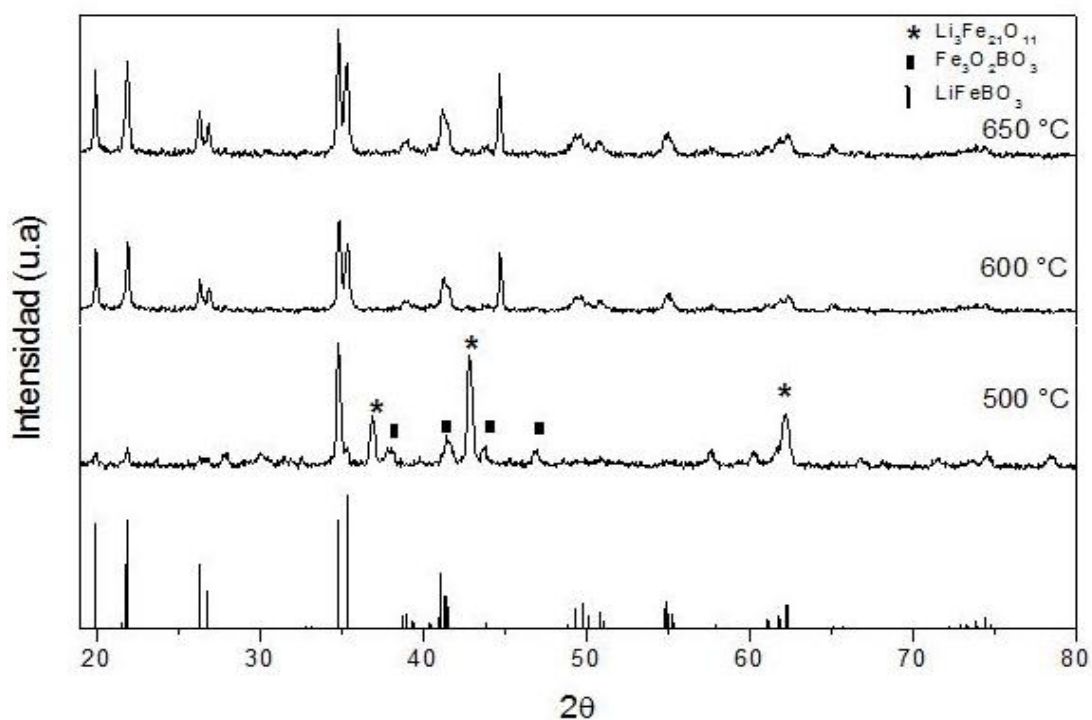


Figura 3.5 Difractogramas del LiFeBO_3 obtenido con relación molar de Fe:AC 1:1.5 con diferentes tratamientos térmicos 500, 600 y 650 °C por 10h respectivamente.

En la tabla 3-2 se resume los resultados obtenidos por difracción de rayos X de las diferentes composiciones sintetizadas.

Tabla 3-1 Fases obtenidas a 600°C por 10 h a diferentes relaciones molares de Fe:AC

Experimento	Relación molar Fe : AC	Fases
1	1:0.1	Li ₂ B ₄ O ₇ , Fe ₂ O ₃
2	1:0.5	LiFeBO ₃ , Fe ₃ BO ₅
3	1:1.0	LiFeBO ₃ , LiFeO ₂
4	1:1.5	LiFeBO ₃ , LiFeO ₂
5	1:2.0	LiFeBO ₃ , LiFeO ₂

Por otra parte para corroborar el estado de oxidación del hierro en el LiFeBO₃/C se realizó un análisis de XPS, en la figura 3.6 se muestra el espectro XPS de alta resolución obtenido de la muestra analizada cuyos valores de energía de enlace (BE) obtenidos, son de ~710.7 eV y ~724.2 eV, correspondientes a los niveles de energía Fe2p_{3/2} (Fe²⁺) y Fe2p_{1/2} (Fe³⁺) respectivamente [89]. Estos resultados revelan que los estados de valencia del Fe en la muestra son +2 y +3, lo que ratifica efectivamente los estados de valencia esperados para la muestra de acuerdo con los datos de difracción de rayos X (LiFeBO₃ y LiFeO₂).

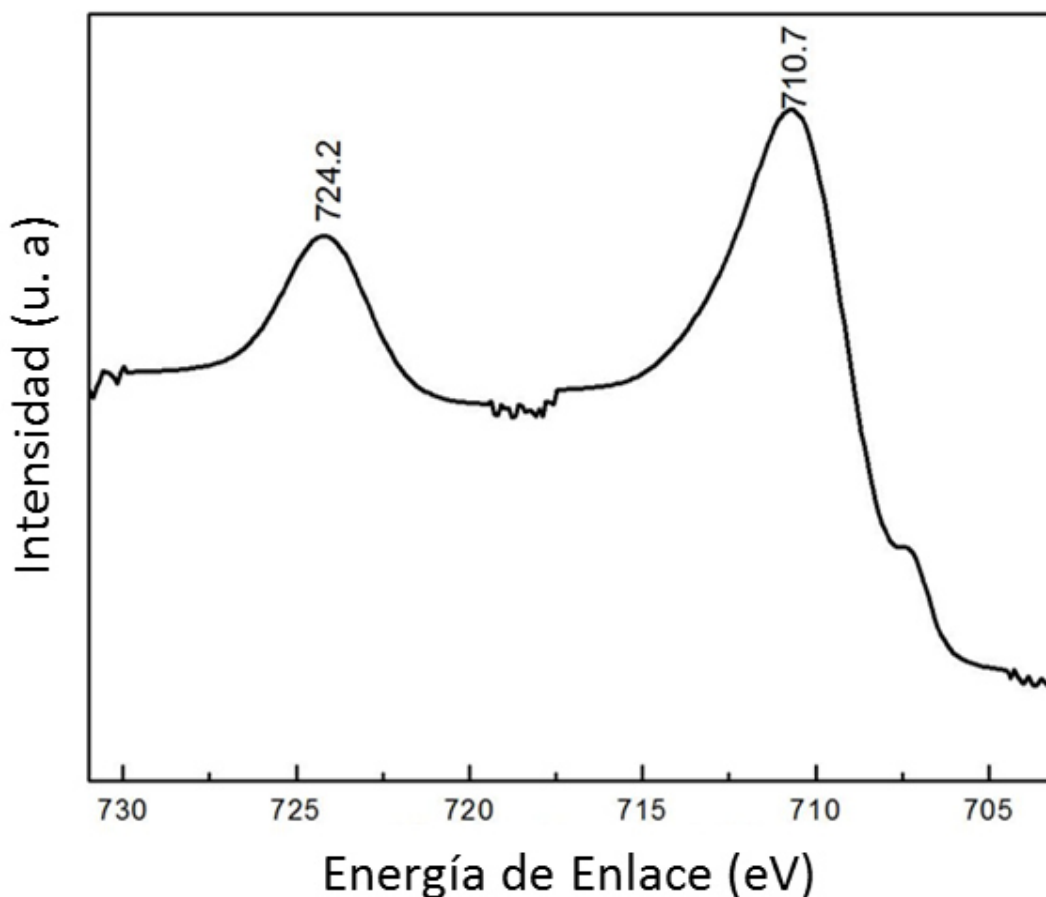


Figura 3.6 Espectro de XPS del LFB1

3.2 Análisis Térmico (DTA/TGA)

El comportamiento térmico de la muestra fresca preparada por el método de Pechini para la síntesis del LiFeBO_3/C es investigado por medición simultánea de TGA/DTA y el termograma obtenido se muestra en la figura 3.7. Este análisis se llevó a cabo en un intervalo de temperatura desde ambiente hasta $750\text{ }^\circ\text{C}$, bajo atmósfera de nitrógeno. En la curva de TGA (—o—) se destacan dos eventos: 1) una pérdida gradual de masa de aproximadamente el 25 %, en el intervalo de temperatura de 50 a $320\text{ }^\circ\text{C}$, acompañada de dos evento endotérmico que se asocia con la pérdida de agua del medio de reacción ($100\text{ }^\circ\text{C}$) y descomposición de sustancias volátiles ($170\text{ }^\circ\text{C}$), y 2) una pérdida pronunciada de masa de

aproximadamente el 33%, en un intervalo de 320 a 500 °C, donde ocurre varios eventos endotérmico atribuido a la descomposición de los compuestos orgánicos (citratos, etilenglicol) [90, 91]. Además se observan un pequeño pico exotérmico enmarcado en el cuadro entre 500 y 650 °C, que podemos relacionar con la cristalización del material.

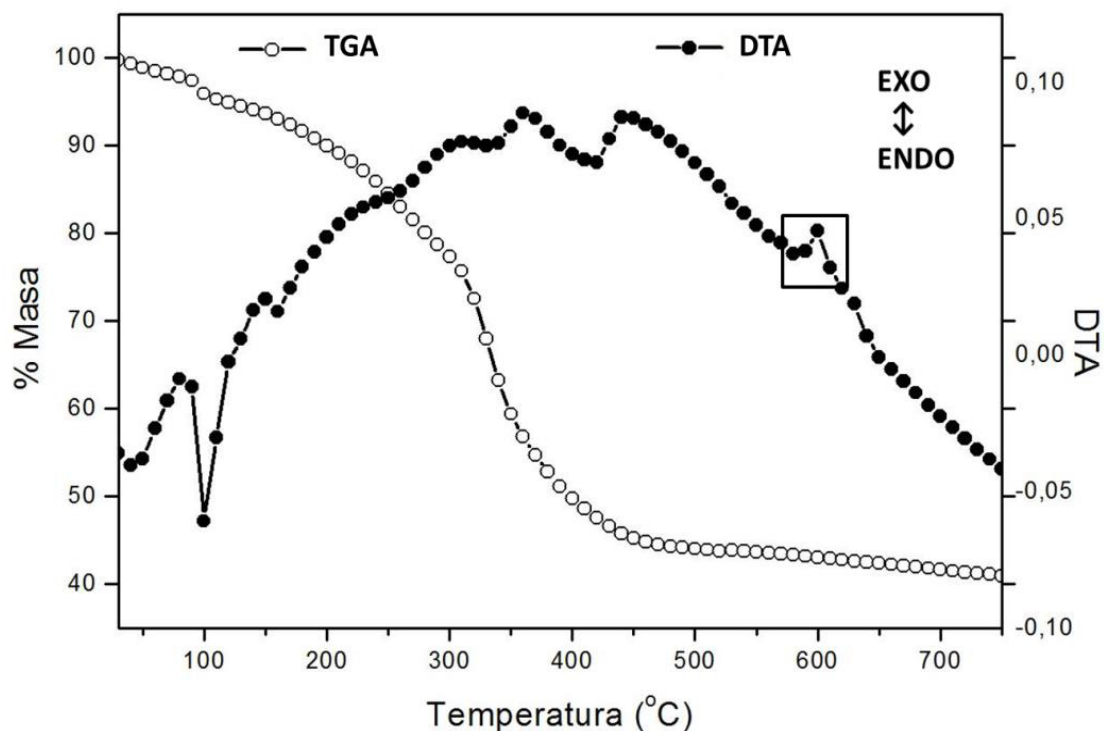


Figura 3.7 Curvas DTA y TGA de muestra fresca con una relación molar de Fe:AC 1:1 preparada por método Pechini para la síntesis de LiFeBO_3 , en atmósfera de N_2

Por otro lado los materiales fueron caracterizados mediante la técnica FTIR para corroborar los resultados obtenidos por TG-DTA. En la figura 3.8 se presentan los espectros FTIR de la muestra fresca y tratada a diferentes temperaturas, en la figura 3.8(a) correspondiente a la muestra fresca, se aprecia una banda a 3300 cm^{-1} y otra a 3200 cm^{-1} las podemos asociar al modo vibracional de tensión del O-H, del agua y del etilenglicol [92], las bandas que se presentan a los 1617 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} pueden corresponder a las vibraciones asimétricas y simétricas de los iones COO^-

respectivamente, que confirman la quelación de los iones metálicos [92, 93], en el intervalo de $1200-1100\text{ cm}^{-1}$ se presenta unas bandas que corresponden al C-O de los grupos COOH del ácido cítrico. Las bandas características del ácido cítrico y el etilenglicol se muestran entre $812-650\text{ cm}^{-1}$ [94]. Las bandas inferiores a 650 cm^{-1} se asignan al enlace oxígeno-metal debido a la quelación del ácido cítrico y los iones metálicos [92, 93, 95]. En la figura 3.8b se presenta el espectro obtenido al calcinar la muestra a $300\text{ }^\circ\text{C}$ se puede observar una nueva banda a los 1900 cm^{-1} que las podemos relacionar al enlace C=O del ácido carboxílico, las bandas correspondientes al OH del agua y del etilenglicol no se alcanzan a observar y la del material polimérico va disminuyendo. En la figura 3.8(c) se presenta el espectro a $500\text{ }^\circ\text{C}$, en donde se observa una banda a 940 cm^{-1} esta bandas corresponde al modo de tensión del enlace C-O presentes en alcoholes así como al enlace C-H y las bandas a 550 cm^{-1} y 440 cm^{-1} relacionadas a las interacciones oxígeno-metal van aumentando y al incrementar la temperatura a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 3.8d) solo se aprecian las bandas a 550 cm^{-1} y 440 cm^{-1} . Lo que indica que los materiales calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ solo tienen los enlaces metálicos lo que se atribuye a la formación del compuesto LiFeBO_3 , con este resultado confirmamos la información obtenida a través de la técnica de DTA /TGA que nos indica que a alrededor de 600°C se obtiene la cristalización de la fase, la cual ha sido confirmada por medio de la técnica de difracción rayos X (Fig. 3.4) en la que se muestra el difractograma de la fase LiFeBO_3/C .

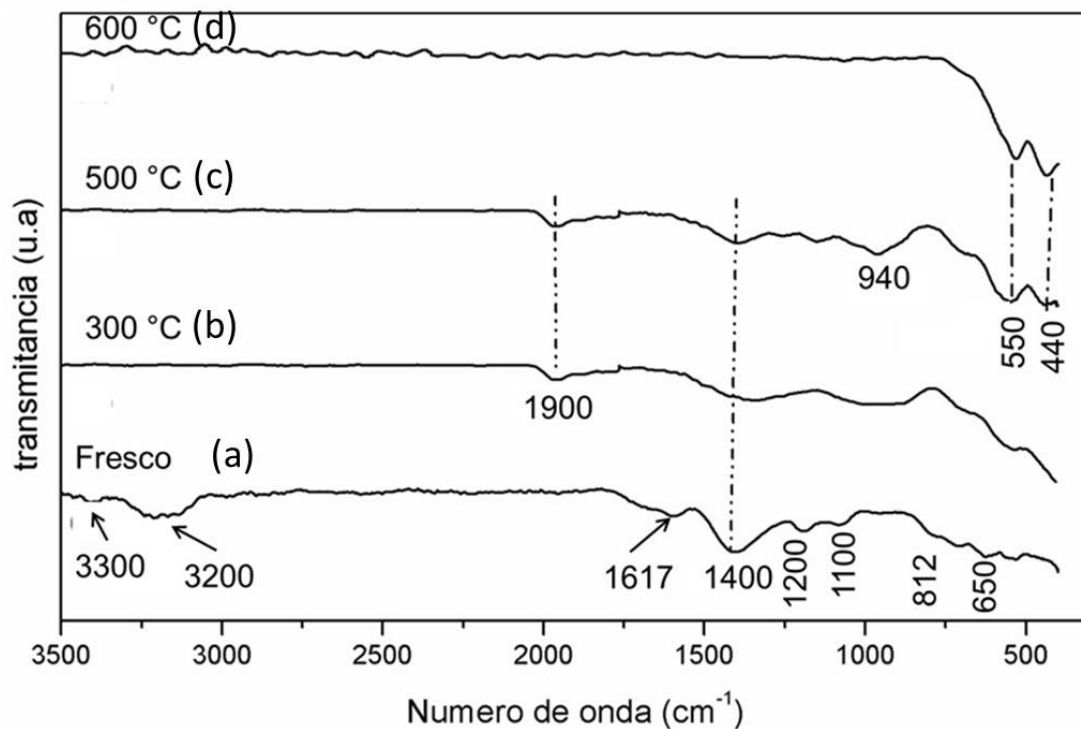


Figura 3.8 Espectros de FT-IR de la muestra LFB 1 a diferentes tratamientos térmicos

3.3 Espectroscopia de Emisión Atómica (ICP-OES)

Con la finalidad de demostrar o evidenciar la pureza de la fase sintetizada de LiFeBO_3 fue caracterizada mediante la técnica de emisión atómica ya que por medio de esta técnica se obtienen datos muy precisos. Los resultados del análisis químico de la muestra realizado por (ICP-OES) se presentan en la Tabla 3.3. Los valores obtenidos de las relaciones molares Li:Fe:B indican que los polvos preparados tienen una composición química correspondiente a la del LiFeBO_3 . Lo que viene a confirmar los resultados obtenidos por DRX mostrado en la figura 3.4.

Tabla 3-2 Resultados de análisis químico de LFB1

Elemento químico	% Masa	Mol	Relación molar
Li	5.21	0.74	1.05
Fe	40.55	0.73	1.00
B	7.90	0.73	1.00

3.4 Análisis textural, método (BET)

Durante las reacciones electroquímicas en las baterías de ion litio, los iones litio se mueven del cátodo al ánodo a través del electrolito, o viceversa, y esto involucra tres etapas: la difusión del ion litio en el material de estado sólido (electrodo), la reacción de transferencia de carga en la interfaz entre el electrodo y electrolito y el movimiento del ion litio en el electrolito. El área superficial y la distancia de difusión del material activo en el cátodo son parámetros críticos para el buen funcionamiento de las baterías de ion litio, siendo la difusión de los iones litio en el electrodo considerada la etapa determinante de la cinética en la batería ion litio. Es por esto que los nanomateriales han sido explorados exhaustivamente para mejorar las propiedades cinéticas por la disminución de la longitud de difusión a escala nanométrica [96-98].

Los análisis texturales de los nanocompuestos (área superficial específica y distribución de tamaño de poro) se utilizó para investigar más a fondo las estructuras porosas de las muestras, estas fueron determinadas por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el método Barret-Joyner-Halenda (BJH), mediante la medición de adsorción-desorción de nitrógeno. En la figura 3.9 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenida de la fase LFB1, las cuales corresponden a una isoterma tipo IV con una histéresis tipo H3, lo que indica la existencia de poros acumulado, que es una característica de los materiales mesoporosos [99]. De la figura 3.10 obtenemos que la distribución de tamaño de poro de la muestra LFB1 de acuerdo al método BJH, la mayoría de ellos caen en la región de los mesoporos (74 % en un intervalo de 2-50 nm) y macroporos (16% > 50 nm).

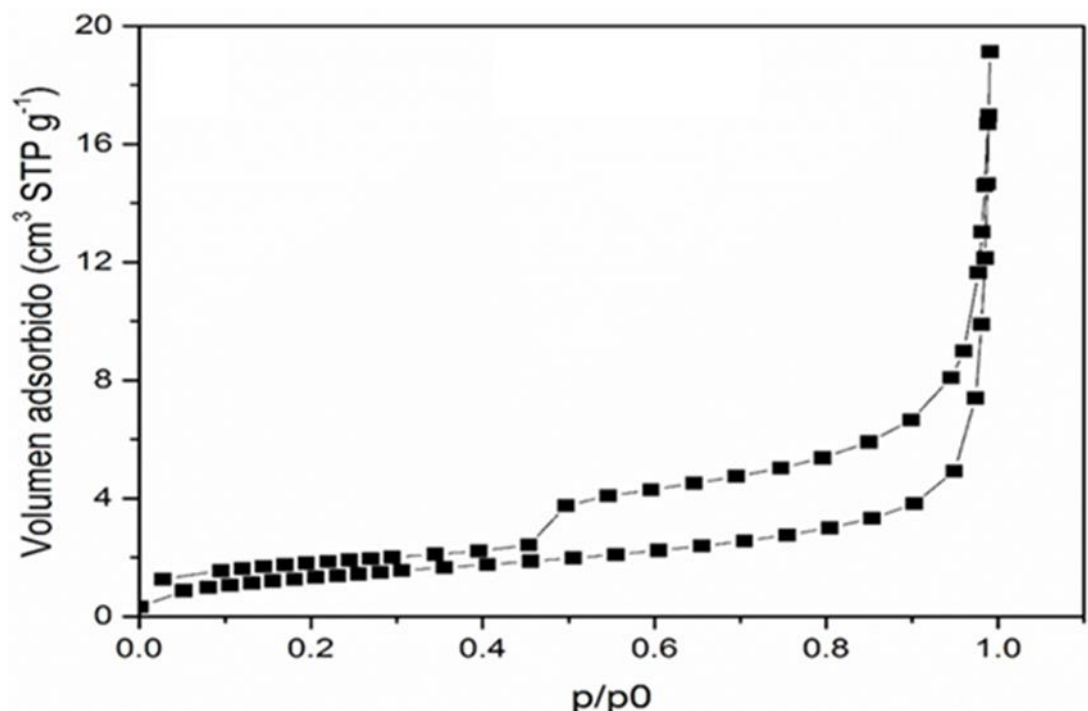


Figura 3.9 Análisis de adsorción/desorción de nitrógeno de la muestra LFB1

El análisis correspondiente a la muestra LFB2 se presentan en las figuras 3.11 y 3.12, en donde se puede observar claramente, en la figura 3.11 que la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenida corresponden a una isoterma tipo IV con una histéresis tipo H3, lo que indica la existencia de poros acumulado, que es una característica de los materiales mesoporosos y de acuerdo a los resultados obtenidos de distribución de tamaño de poro presentada en la figura 3.12 se observa que la mayoría de los poros están en la región de los mesoporos (79 %) y microporos (16 % < 2nm), esto es debido que la muestra LFB2 tiene el doble de ácido cítrico, que es la fuente de carbón en la reacción por el método Pechini, y este carbón no permite que crezca las partículas y por lo tanto se obtiene un material con tamaños de poros nanométricos.

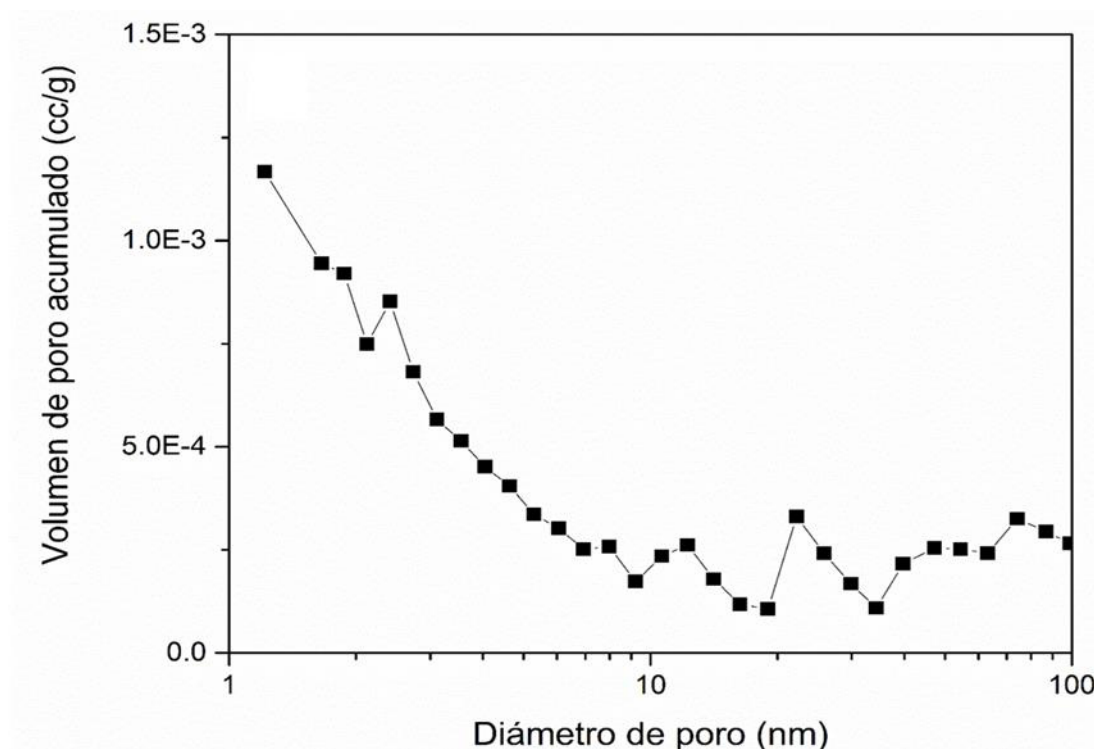


Figura 3.10 Distribución de tamaño de poro de la muestra LFB1

Los resultados obtenidos a través de esta técnica, nos muestra que ambos materiales poseen estructuras mesoporosas, estos tipos de estructuras permiten una fácil infiltración de electrólito en los poros y esto es beneficioso para mejorar el rendimiento electroquímico de los electrodos [96, 100, 101]. Por otra parte las áreas superficiales específicas determinadas por BET y el tamaño promedio de poro por BJH del LFB1 y LFB2 son 4.96 y $36.06 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 22.9 y 7.9 nm respectivamente. De acuerdo a los resultados obtenidos podemos deducir que con el método Pechini se puede sintetizar materiales con altas áreas superficiales y alta porosidad, esto es conveniente en los materiales usados como cátodo en baterías de ion litio, ya que estudios realizados indican que un área superficial alta del material activo permite una mejor impregnación y contacto del electrolito con el cátodo, lo cual favorece el acceso de los iones litios al seno del material catódico [96, 102], esto permitirá un excelente rendimiento electroquímico, una alta capacidad específica y retención de capacidad [102-104].

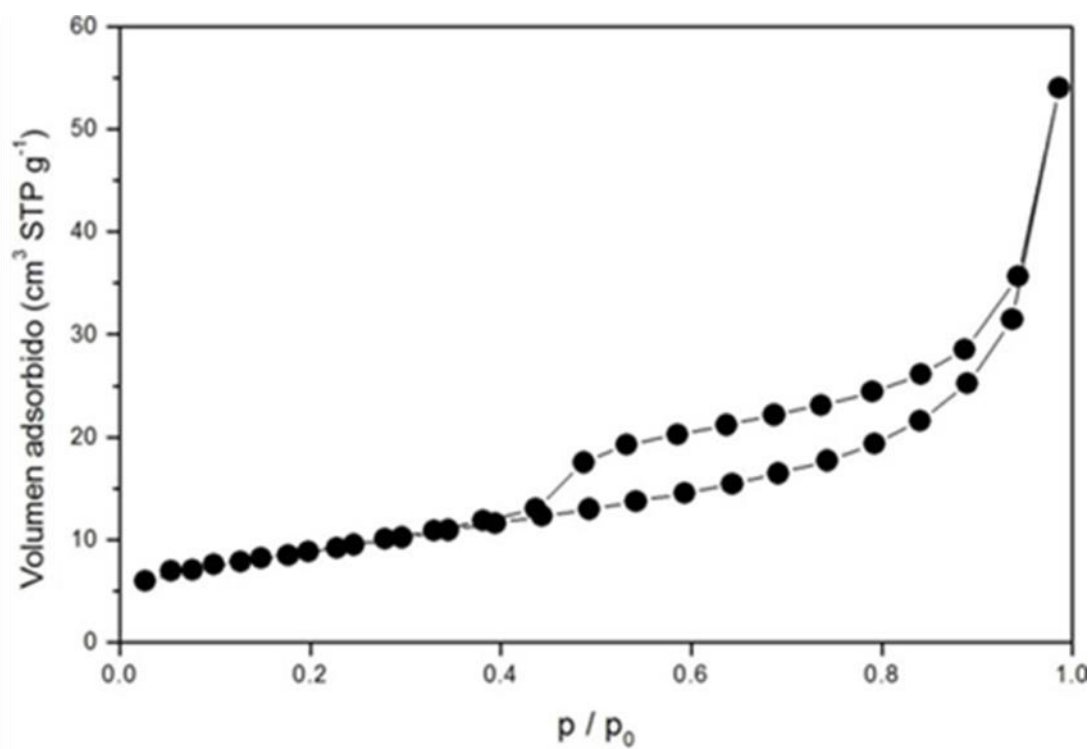


Figura 3.11 Análisis de adsorción/desorción de nitrógeno de la muestra LFB2

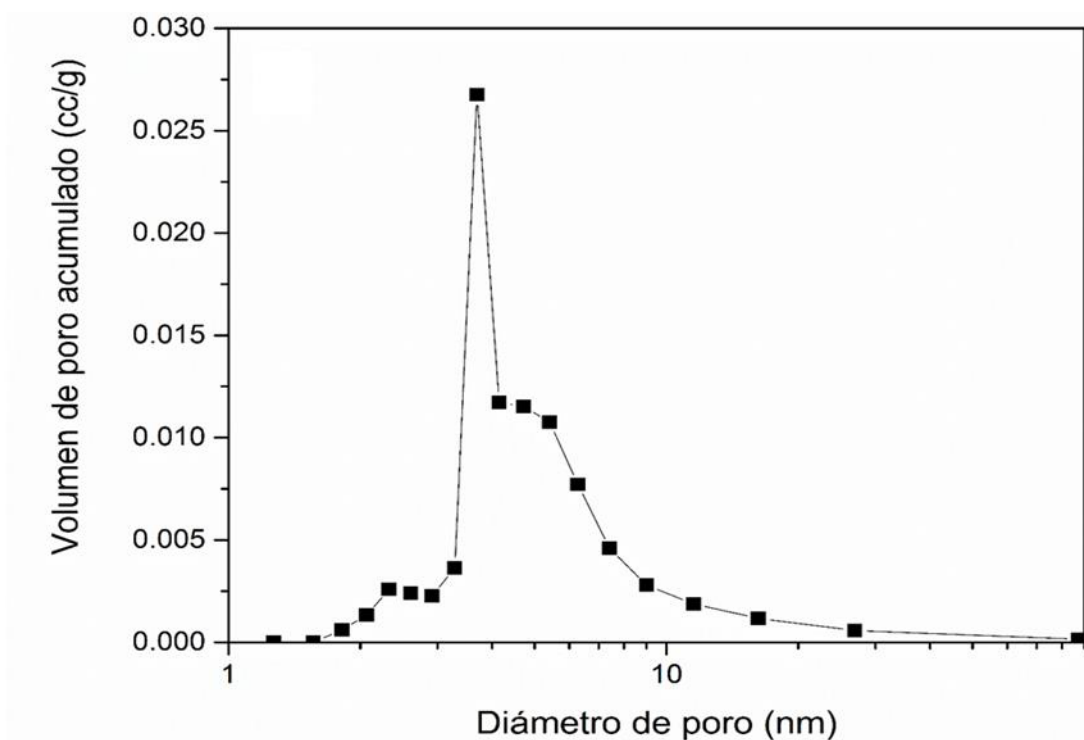


Figura 3.12 Distribución de tamaño de poro de la muestra LFB2

3.5 Microscopia electrónica de barrido

Como se mencionó en el capítulo 3.4, que al tener una alta área superficial se incrementa el contacto interfacial entre el electrodo y el electrolito, por lo tanto se incrementa la oportunidad de la intercalación de los iones litio en la estructura lo que mejora la conductividad iónica. Por otra parte, la influencia del tamaño de partícula y la morfología sobre las propiedades electroquímicas del material catódico están bien documentados [105-108]. Los cátodos formados con nanopartículas producen vía corta de difusión [107, 109], proporcionando una rápida intercalación iónica en la nanoestructura, aumentado así la migración de electrones [109]. Y por lo tanto, un gran número de iones litio se intercalan en el electrodo debido a que la capacidad de carga y conductividad electrónica aumentan [110], resultando en una mejora en la cinética de intercalación [107].

La morfología del LiFeBO_3/C obtenidos por el método Pechini en las relaciones molares de Fe:AC (1:1 y 1:2) calcinadas a 600 °C fueron analizadas por medio de la técnica de microscopia electrónica de barrido. En la figura 3.13 a-b, se muestran las imágenes de las microscopias electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) correspondientes a la fase LFB1, se observan partículas de diferentes tamaños y formas irregulares, dichas partículas presentan un tamaño promedio de alrededor de 362 – 188 nm, y algunas de estas partículas forman pequeños aglomerados. También se puede observar poros de dimensiones irregulares > 50 nm, lo que viene corroborar lo observado a través de la técnica BJH, discutida en el capítulo 3.4 donde nos indica que tenemos mesoporos en nuestra fase.

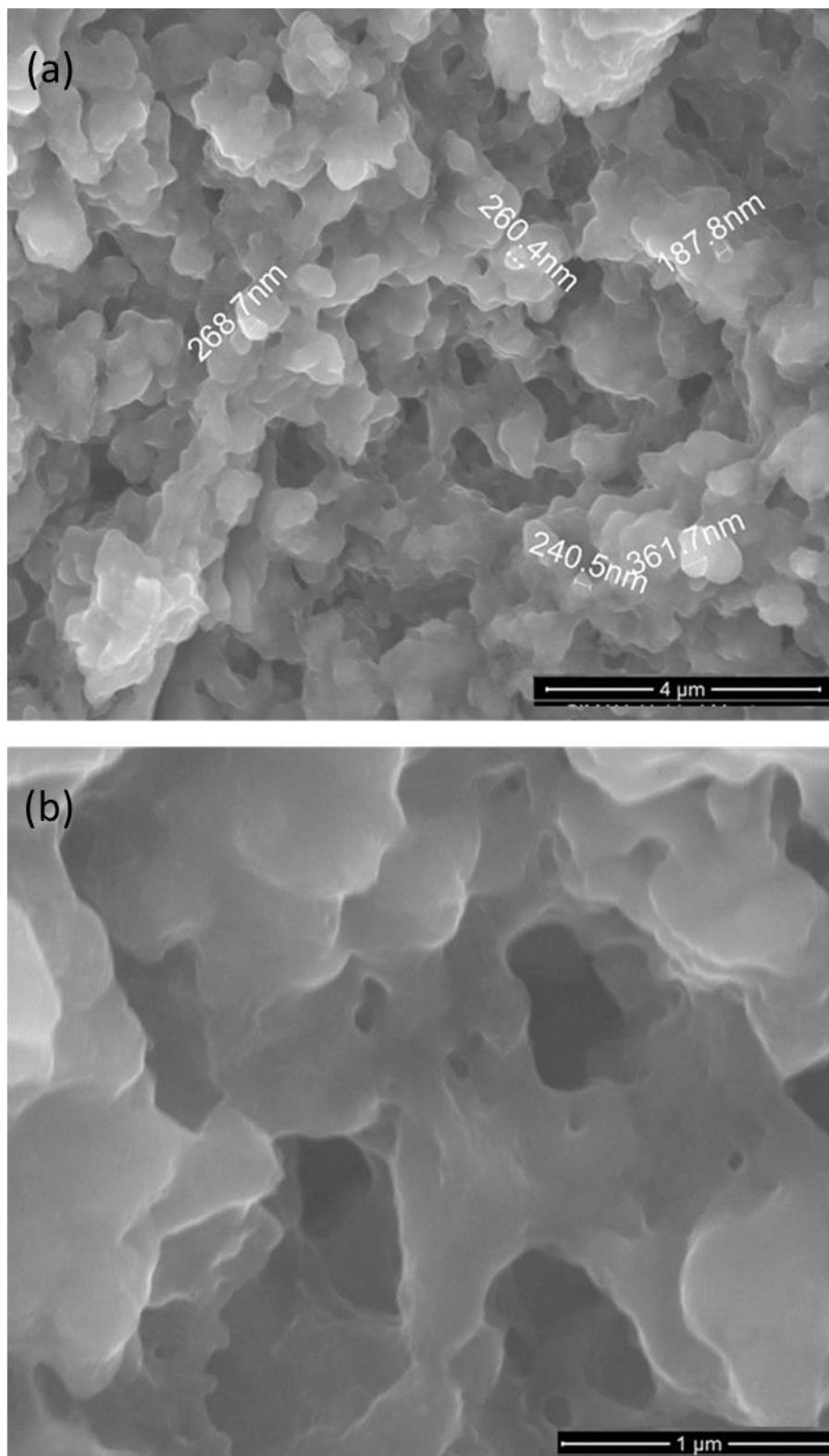


Figura 3.13 Micrografías de SEM a: a) 25,000x, b) 100,000x de la muestra LFB1

Por otro lado la micrografía correspondiente a la fase LFB2 (figura 3.14) nos muestra partículas primarias esféricas aglomeradas, con tamaños de partículas que van desde los 78 y 42 nm. Además se observan tamaños de poros < 50 nm. La porosidad se atribuye a la generación de CO_2 durante la degradación del ácido cítrico durante el proceso de calcinación, esto muy útil para mejorar la difusión de los iones litio en la muestra, esto debe permitir una velocidad de descarga alta y minimizará la distorsión estructural que está relacionada con la caída de la capacidad. Por lo que podemos inferir que nuestros materiales principalmente la fase LFB2 que tiene tamaños de partícula entre 78 y 42 nm tendrá una mejor difusión del ion litio al seno del material activo, lo que facilitará la intercalación cinética del litio, y mejorará la estabilidad del ciclado con menor distorsión estructural del material. Se puede decir entonces que el aumento del área superficial y la disminución del tamaño de partícula y porosidad se deben al incremento del ácido cítrico, según los resultados del análisis textural BET y la microscopia electrónica de barrido.

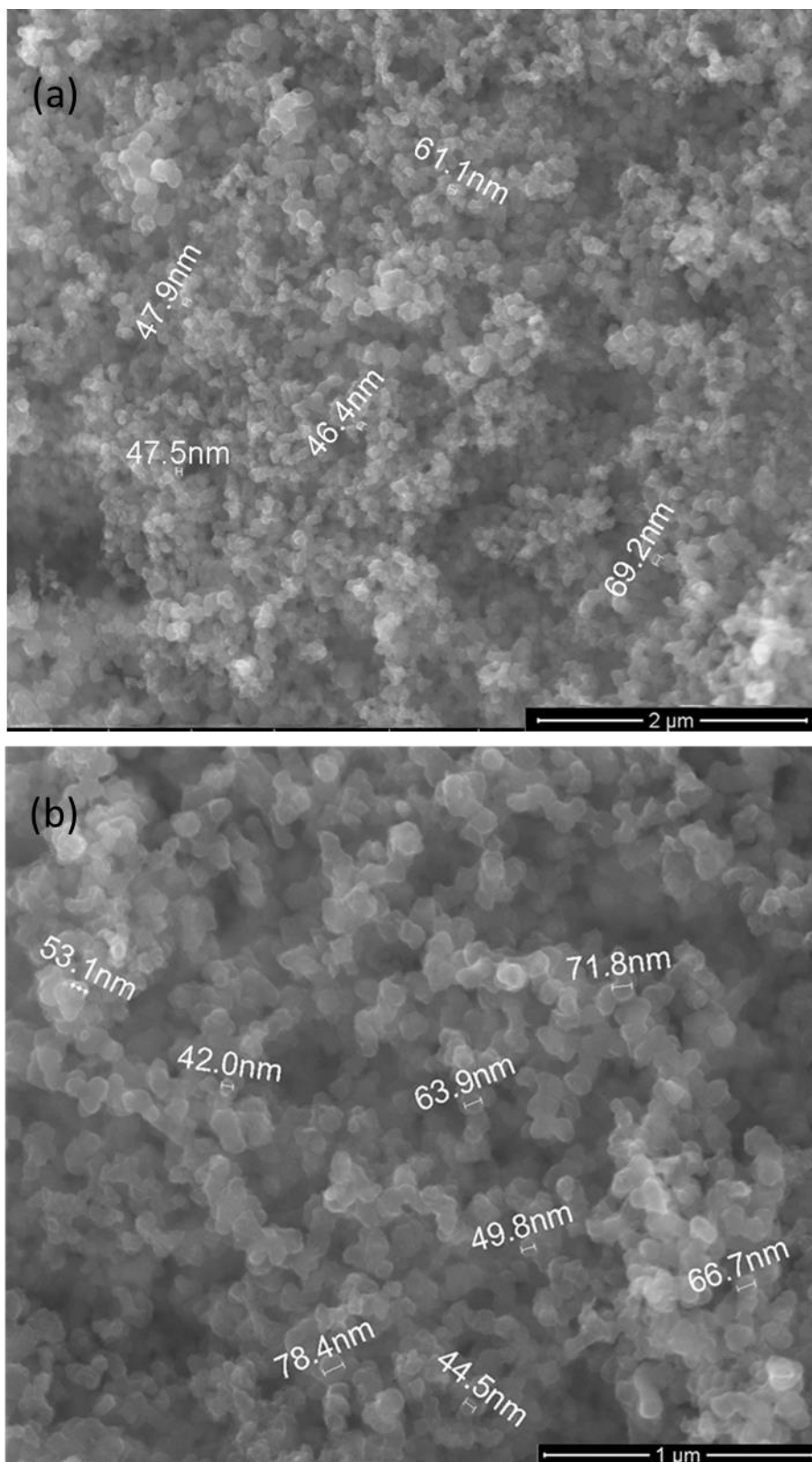


Figura 3.14 Micrografías de SEM a: a) 50,000x, b) 100,000x de la muestra LFB2

En la figura 3.15 se muestra una micrografía del STEM de la fase LFB1 con un tamaño de partícula 73 y 142 nm de formas esféricas recubiertas de carbón. El recubrimiento de carbono es particularmente eficaz para mejorar la conductividad electrónica de los materiales utilizados como cátodo en las baterías de iones de litio [111, 112].

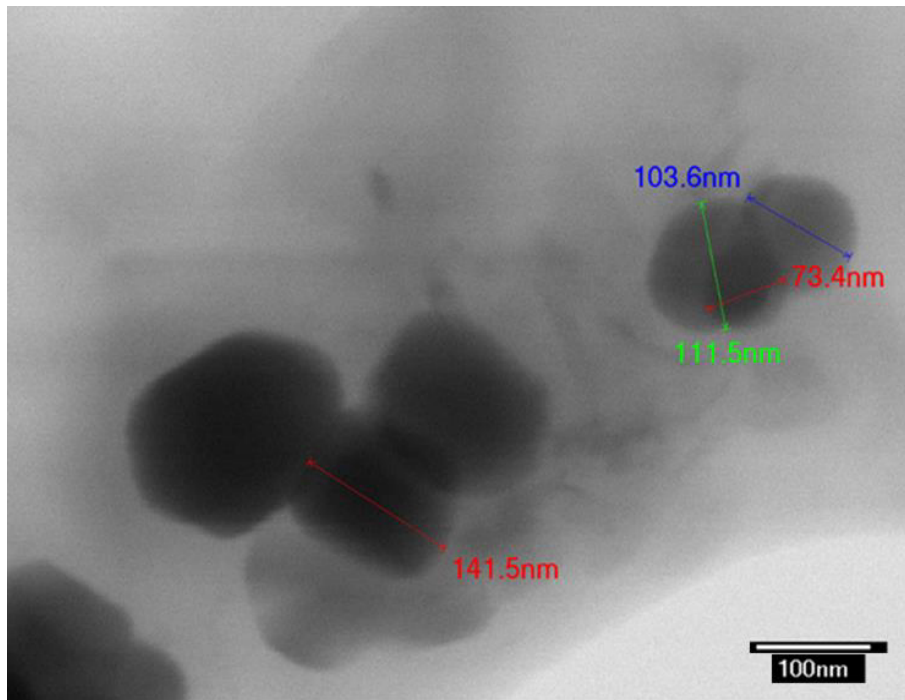


Figura 3.15 Micrografías de STEM a 150,000x de la muestra LFB1

Sin embargo, la formación de aglomerados de las partículas primarias en lugar de partículas primarias solas es beneficioso porque facilita la difusión iónica y electrónica en la reacción electroquímica redox [113]. En la figura 3.16 se muestra la micrografía del STEM del LFB2 en donde se puede observar claramente cúmulos de partículas primarias aglomeradas de dimensiones nanométricas (entre 36 y 18 nm) recubiertas de carbón, el recubrimiento de carbón es importante cuando las partículas son más pequeñas debido a que más partículas por gramo están presentes, así la conductividad eléctrica entre las partículas son mejoradas por el carbón, y el desempeño de la batería se mejora [114, 115].

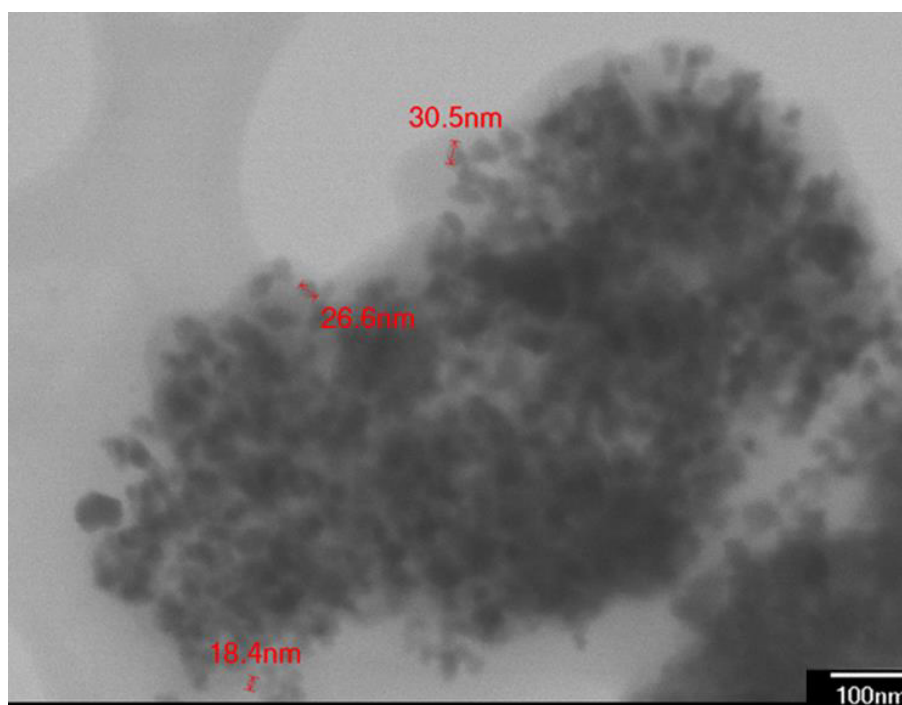


Figura 3.16 Micrografías de STEM a 100,000x de la muestra LFB2

3.6 Pruebas electroquímicas

3.6.1 Análisis de los procesos en el electrodo de inserción

Los análisis de los diagramas potencial-composición (E vs x), corriente-potencial (I vs E) y capacidad incremental-composición ($-dx_j/dE$) se emplearon con el propósito de estudiar y determinar los procesos que suceden en el electrodo de inserción durante la descarga.

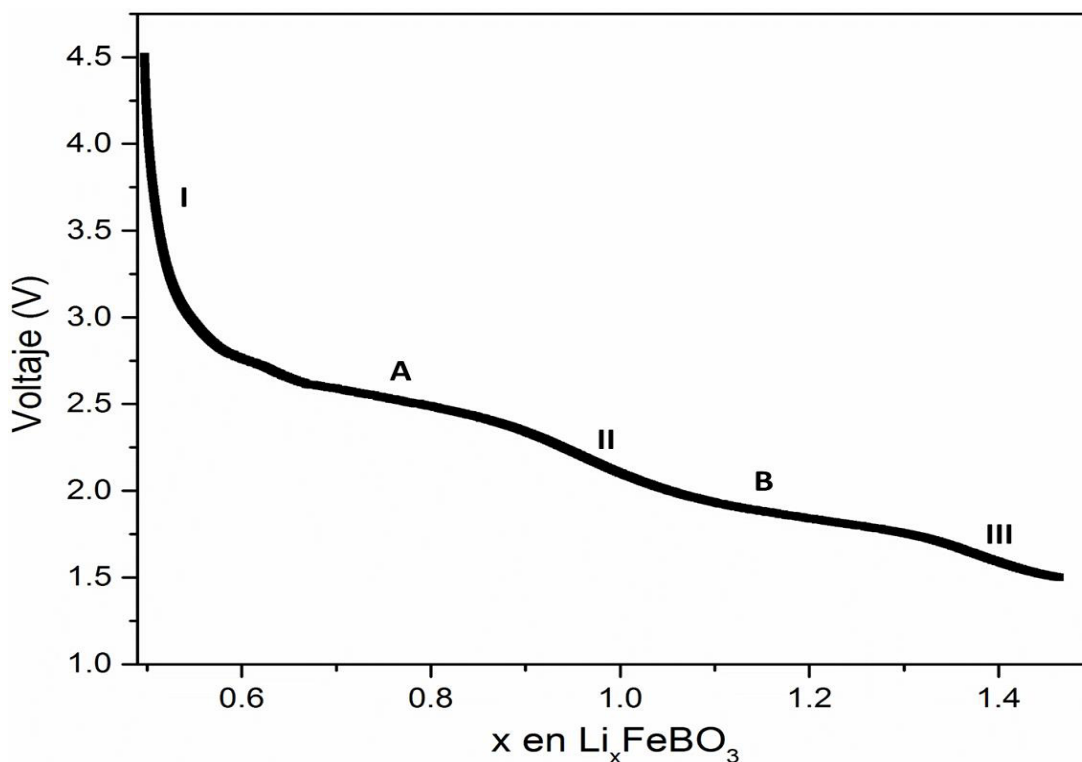


Figura 3.17 Diagrama potencial-composición (E vs x) de LFB1

Para el estudio de potencial-composición (E vs x), se realizó un experimento de carga-descarga de 10 mA g^{-1} en un intervalo de voltaje de 1.5 y 4.5 V. El resultado obtenido se muestra en la figura 3.17, en el cual solo se muestra el primer ciclo de descarga de una celda electroquímica corrida a 10 mA g^{-1} en un intervalo de voltaje de 1.5 y 4.5 V, conteniendo la fase LFB1 como material activo. En el diagrama potencial-composición se puede observar que durante el proceso de inserción de litio durante la descarga en la fase LiFeBO_3/C se lleva a cabo mediante diferentes etapas, las cuales se manifiestan como dos regiones de potencial semiconstante etiquetados como A y B las cuales serán validadas más adelante cuando se discuta los resultados de la capacidad incremental-composición, y tres regiones donde el potencial varía continuamente etiquetados como I, II y III. En las regiones en cual el potencial se mantiene semiconstante $\sim 2.5 \text{ V}$ y $\sim 1.7 \text{ V}$ (A y B respectivamente) transcurre una reacción entre dos fases en ambas regiones [38, 116, 117], una fase rica en litio y una fase pobre en litio, en este proceso la fase rica en litio desplaza a

la fase pobre en litio desde la superficie hasta el interior del cátodo, esto se debe a las interacciones de atracción o repulsión entre los iones litio insertados [118]; y en las regiones en donde el potencial varía continuamente, ocurre una reacción de formación de una solución sólida (una sola fase) entre el material huésped y el material anfitrión [38, 116, 117], esto es debido que durante el proceso inserción de litio en la descarga, el litio se inserta homogéneamente en todo el volumen del material catódico. Por otra parte en el diagrama corriente-potencial que se presenta en la figura 3.18, obtenido durante el primer ciclo de carga-descarga, se muestra la evolución de la densidad de corriente que se produce en un experimento con la técnica de valoración potencioestática intermitente (PITT por sus siglas en inglés) efectuado para la fase LFB1, en donde se aplicó un barrido de potencial de 10 mV cada hora para un intervalo de potencial entre 4.5 y 1.5 V, se puede observar la presencia de dos picos de reducción (etiquetados como A y B) en el proceso de descarga, que coinciden con las dos mesetas de potencial etiquetadas como A y B en la figura 3.17. En el proceso de carga notamos la presencia de dos picos de oxidación (etiquetados como A' y B') lo que corrobora el carácter reversible del proceso. Es importante hacer notar el considerable desplazamiento que hay entre los picos de oxidación con respecto a los que aparecen en la reducción, lo que indica una cinética lenta del proceso de inserción de litio y una transformación bifásica.

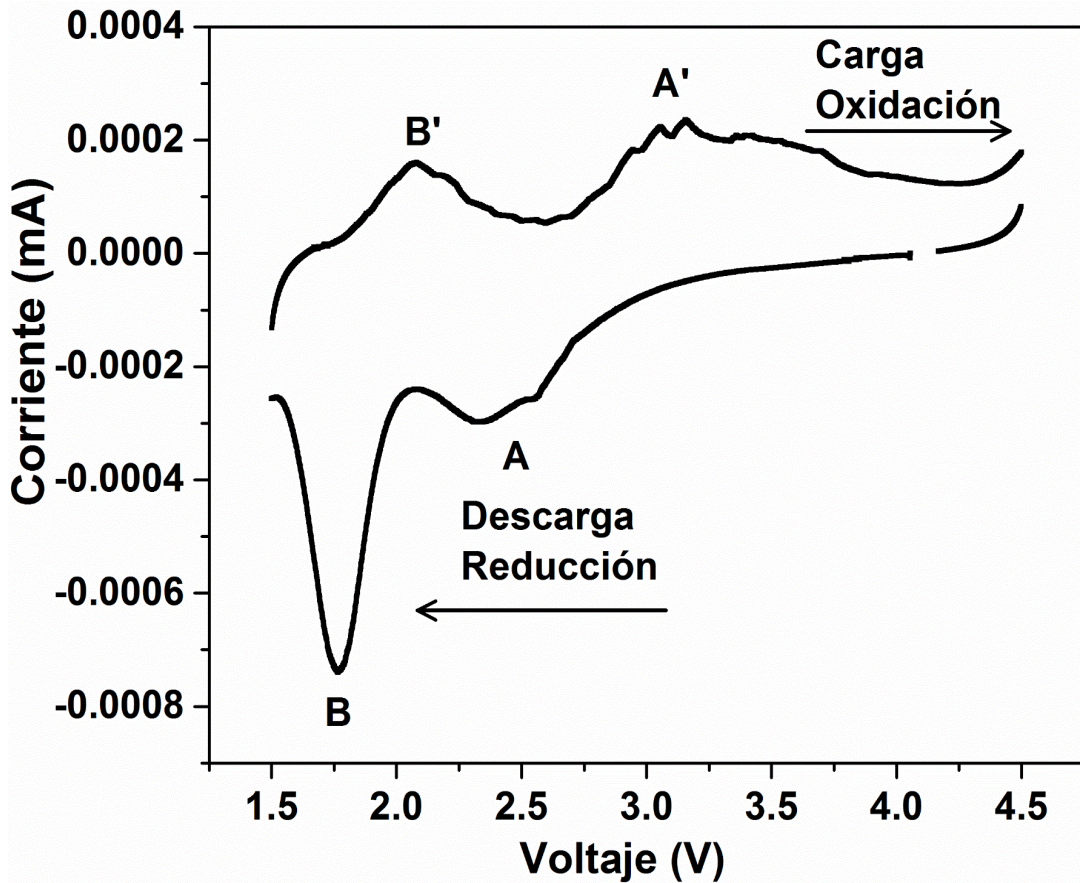


Figura 3.18 Diagrama I vs V obtenido de la carga-descarga de la muestra LFB1

En la figura 3.19 se muestra el gráfico de capacidad incremental ($-dx/dV$) en función del litio contenido en el LiFeBO_3 contra el potencial para Li^0/Li^+ , este gráfico nos aporta información que no se puede ver claramente en el diagrama potencial composición (E vs x), como son los picos anchos (A y B) que abarcan un intervalo de composición, esto se le atribuye a la formación de dos fases (una pobre en litio y otra rica en litio) en tanto que cuando se forma una solución sólida (una sola fase) los picos son agudos.

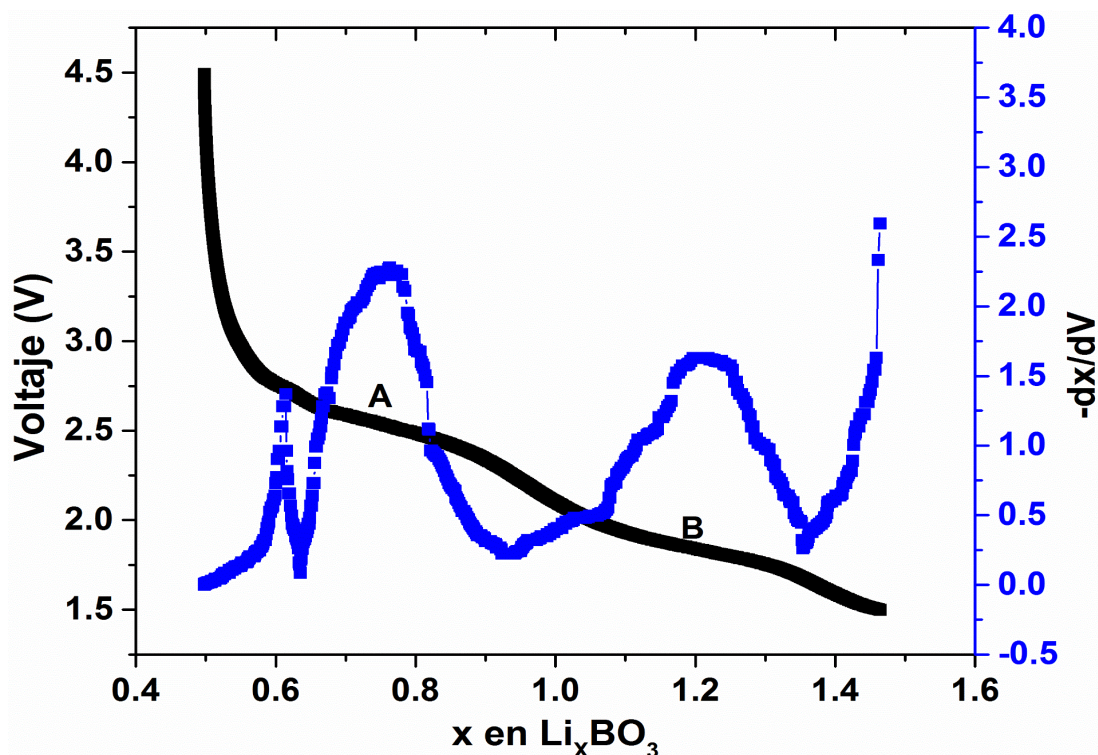


Figura 3.19 Gráfica de la variación de la capacidad incremental en la muestra LFB1

3.6.2 Carga-descarga galvanostática

Para la evaluación del funcionamiento del LiFeBO_3/C como cátodo de batería de ion litio, se realizaron las pruebas galvanostáticas de carga-descarga, estas se llevaron a cabo en un intervalo de potencial de 4.5 y 1.5 V a densidades de corriente constante de 5, 10 y 20 mA g^{-1} para el LiFeBO_3/C preparado con una relación molar de Fe:AC 1:1 tratado a 600°C por 10h (LFB1) y el LiFeBO_3/C preparado con una relación molar de Fe:AC 1:2 tratado a 600°C por 10h (LFB2), además se realizó un experimento con una densidad de corriente de 50 mA g^{-1} para la muestra LFB2. La conformación de la celda electroquímica para evaluar el material como cátodo de batería de ion litio fue la siguiente: $\text{Li}^0//\text{LiPF}_6//\text{LiFeBO}_3\text{-C}$.

Es importante mencionar que con la finalidad de observar el comportamiento de estas baterías, se llevaron a cabo dos tipos de evaluaciones: una consistió en aplicar una densidad de corriente constante e individual a cada batería. Y la otra

consistió en aplicar diferentes valores de corriente a una batería. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

En la figura 3.20 se presenta las curvas de carga-descarga galvanostática de la muestra LFB1 cicladas a 5 mA g^{-1} en un intervalo de potencial de 4.5 y 1.5 V, el material LFB1 exhibe una entrega de capacidad específica de descarga de 213 mAh g^{-1} en el primer ciclo que corresponde al 97 % de la capacidad específica teórica (220 mAh g^{-1}), lo cual nos indica que solo se desintercalaron 0.97 iones de litio, es decir solo se quedaron sin desintercalar 0.03 iones Li, en la segunda descarga nos suministra una capacidad de descarga de 208 mAh g^{-1} , esta descarga es retenida durante ocho ciclos y después decae a 201 mAh g^{-1} como se muestra en la figura 3.21, en donde podemos observar que después del ciclo nueve la capacidad de descarga va cayendo hasta alcanzar una capacidad de descarga de 169 mAh g^{-1} en el ciclo 48, lo que significa que tiene una retención de descarga del 79% de la capacidad real entregada hasta el ciclo 48. Bajo estas mismas condiciones de densidad de descarga, Shou-Hang Bo y colaboradores [119], reportaron una primera descarga de 200 mAhg^{-1} y una segunda y novena descarga de 190 y 50 mAhg^{-1} respectivamente en un intervalo de potencial de 4.7 y 1.3 V, por otro lado Y.Z. Dong y su equipo de trabajo [77], obtuvieron una capacidad de descarga inicial de aproximadamente 158.3 mAh g^{-1} y 116 mAh g^{-1} en la décima descarga entre 4.8 y 1 V, es importante mencionar que los materiales obtenidos por estos grupos de trabajo fueron sintetizados por el método de cerámico tradicional (reacción por estado sólido) y recubierto con carbono. Otro método de síntesis utilizados para este compuesto fue el de auto-combustión, realizado por el grupo de trabajo de L. Tao [120], obteniendo la fase recubierta de carbón, ellos reportaron una primera descarga de 176 mA g^{-1} en un intervalo de potencial entre 4.3 y 1.5 V.

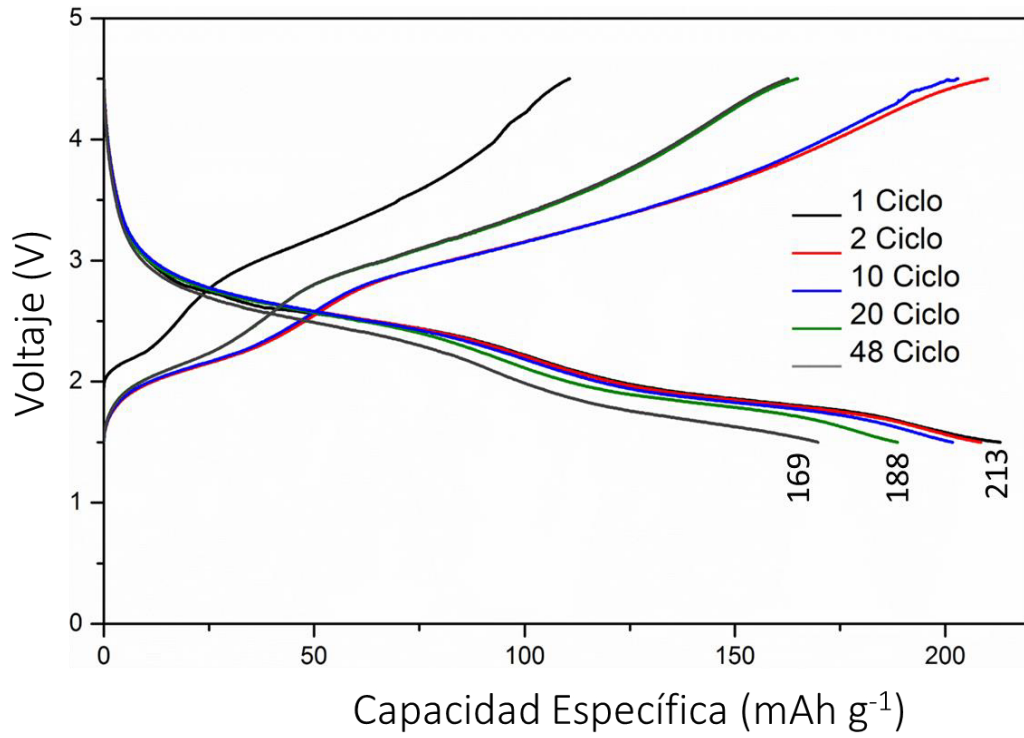


Figura 3.20 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB1, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 5 mA g⁻¹

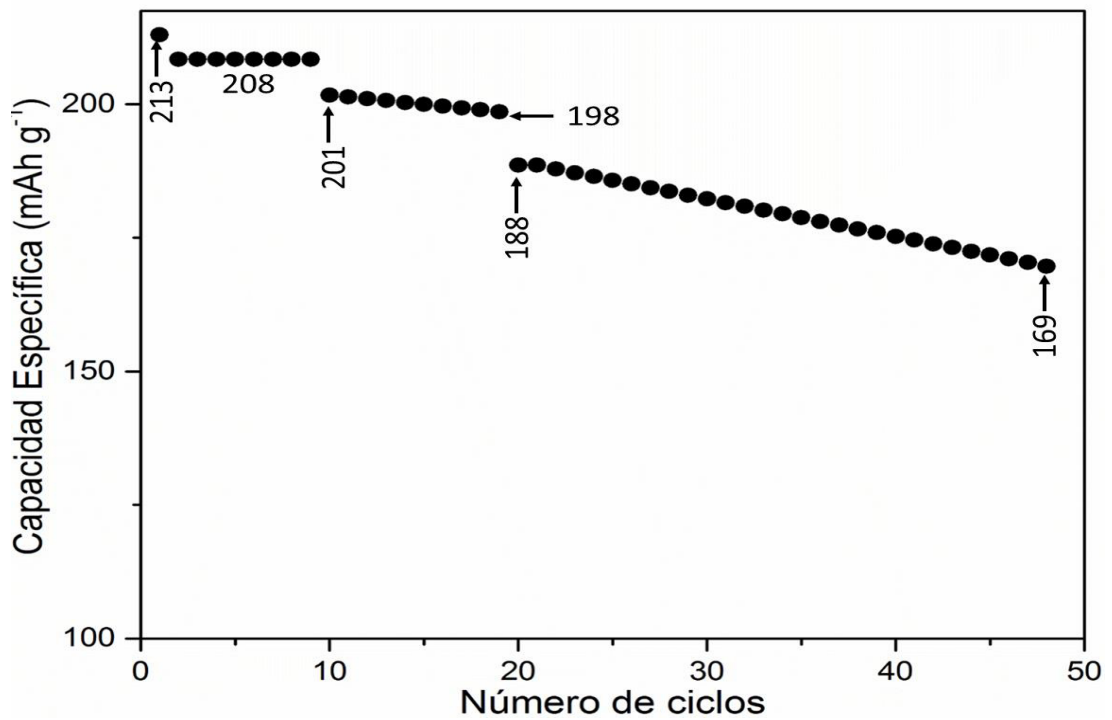


Figura 3.21 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB1, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 5 mA g⁻¹

En las figuras 3.22 y 3.23 se presentan las gráficas de los ciclos de capacidad específica de carga-descarga vs voltaje y el gráfico de capacidad específica de descarga vs número ciclos de la muestra LFB1, corridas a una densidad de corriente de 10 mA g^{-1} entre 4.5 y 1.5 V. En la primera figura se muestra una primera capacidad de descarga de 213 mAh g^{-1} y en el ciclo 36 se observa una capacidad de descarga de 170 mAh g^{-1} lo que indica que tiene una retención de descarga de aproximadamente un 80%. En la figura 3.23 se puede observar claramente, como la capacidad específica de descarga tiene una caída gradual, en el segundo ciclo se presenta una capacidad de descarga de 210 mAh g^{-1} que representa un 99% de retención de descarga real, en los ciclos 10, 20 y 36 se observa que la celda entrega una capacidad de descarga de 204, 193 y 170 mAhg^{-1} respectivamente, lo que representa un 96, 90 y 80% de retención respectivamente. Trabajos realizados en condiciones similares de descargas fueron presentados por los grupos de A. Yamada, L. Tao y V. Aravindan [80, 120, 121], en donde los primeros dos grupos sintetizaron la fase por el método de reacción en estado sólido y el tercero por el método de auto-combustión, en ambos métodos se obtuvieron los materiales recubiertos con carbón, una descarga inicial de 93 mAh g^{-1} ciclada entre 4.8 y 1.25 V fue reportada por V. Aravindan y colaboradores [121], observándose que después del ciclo 15 exhibió un comportamiento estable de 53 mAhg^{-1} durante 40 ciclos, por otra parte, A. Yamada y colaboradores [80], publicaron que alcanzaron una primer descarga de 200 mAh g^{-1} en el primer ciclo y 198 mAh g^{-1} en el segundo manteniendo esta capacidad durante 20 ciclos en un intervalo de voltaje entre 4.5 y 1.5 V. Así mismo L. Tao y colaboradores [120], reportaron una primera descarga de 210 mA g^{-1} en un intervalo de potencial de 4.5 y 2 V, cayendo a 130 mA g^{-1} en el quinto ciclo reteniendo esta descarga hasta el ciclo 50.

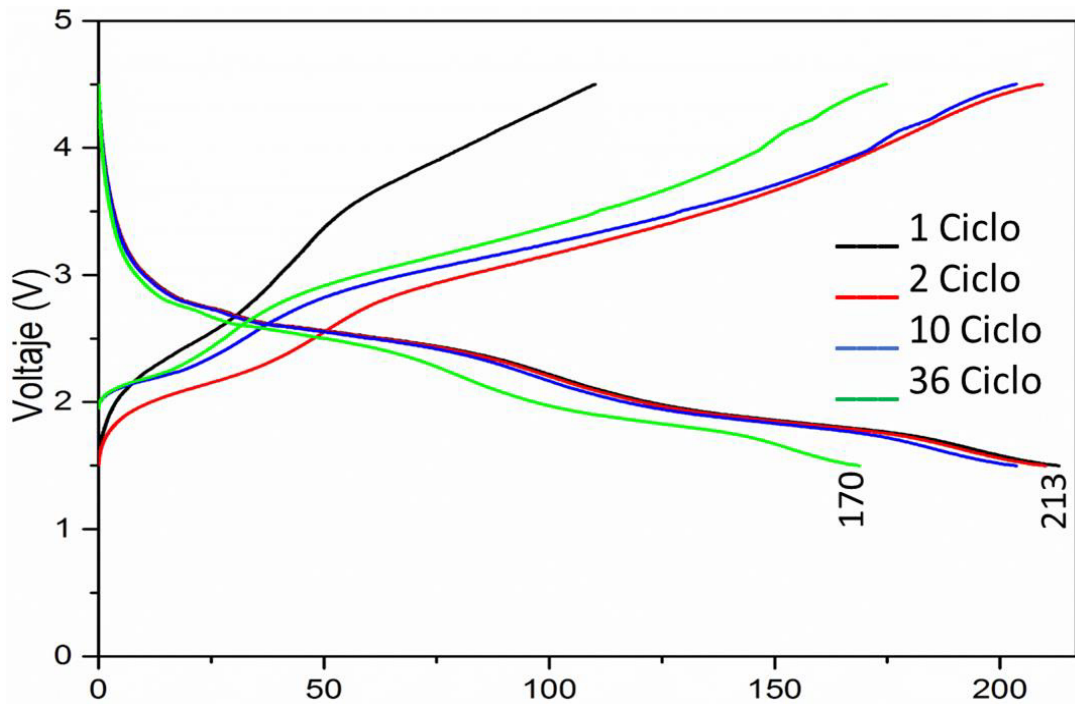


Figura 3.22 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB1, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 10 mA g⁻¹

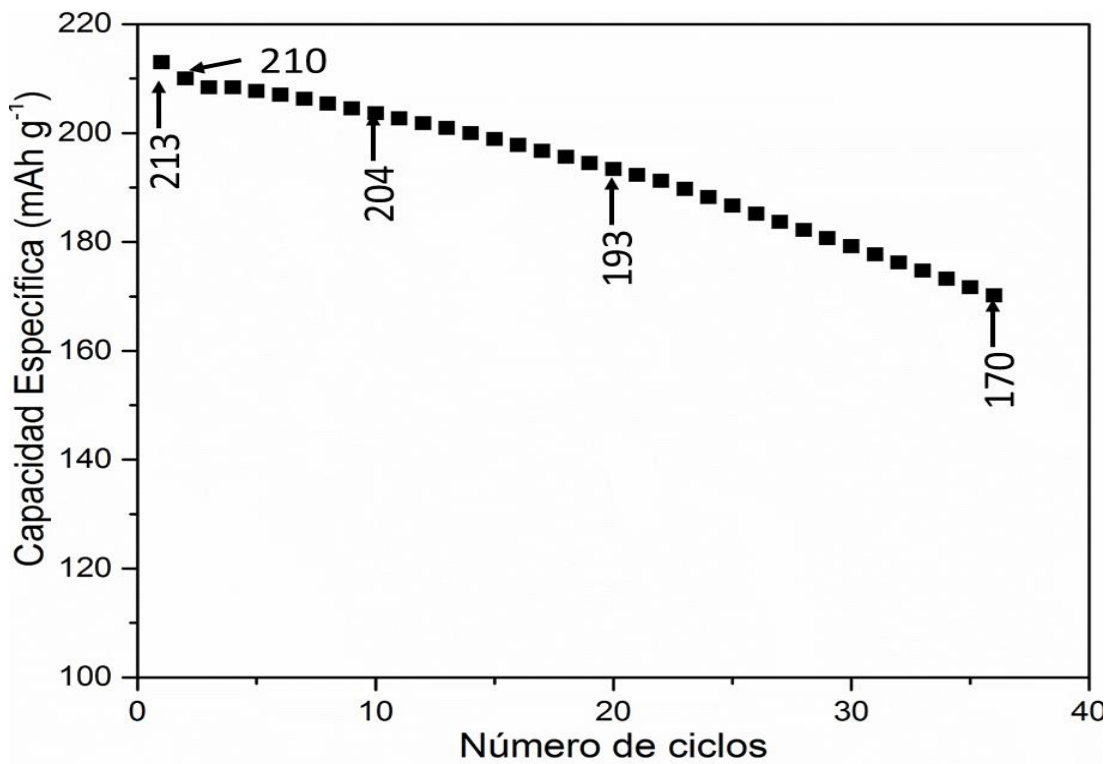


Figura 3.23 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB1, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 10 mA g⁻¹

Los resultados obtenidos de la corrida llevada a cabo a 20 mA g^{-1} entre 4.5 y 1.5 V de la muestra LFB1, se presentan en las figuras 3.24 y 3.25 en donde podemos observar que en la figura 3.24 se muestra una primera capacidad de descarga de 202 mAh g^{-1} y en el ciclo 23 una capacidad de descarga de 161 mAh g^{-1} , lo que indica que tiene una retención de descarga de aproximadamente un 80%. En la figura 3.25 se puede observar claramente como la capacidad específica de descarga tiene una caída gradual, hasta llegar a una capacidad de descarga de 178 mAh g^{-1} manteniéndose constante desde el ciclo ocho hasta el ciclo doce, a partir de ahí tiene una caída constante hasta alcanzar una capacidad de descarga de 161 mAh g^{-1} en el ciclo 23, en donde tiene una retención de capacidad de aproximadamente el 80%. Es conveniente mencionar que a esta densidad de corriente no se encuentra reportada en la literatura para este compuesto.

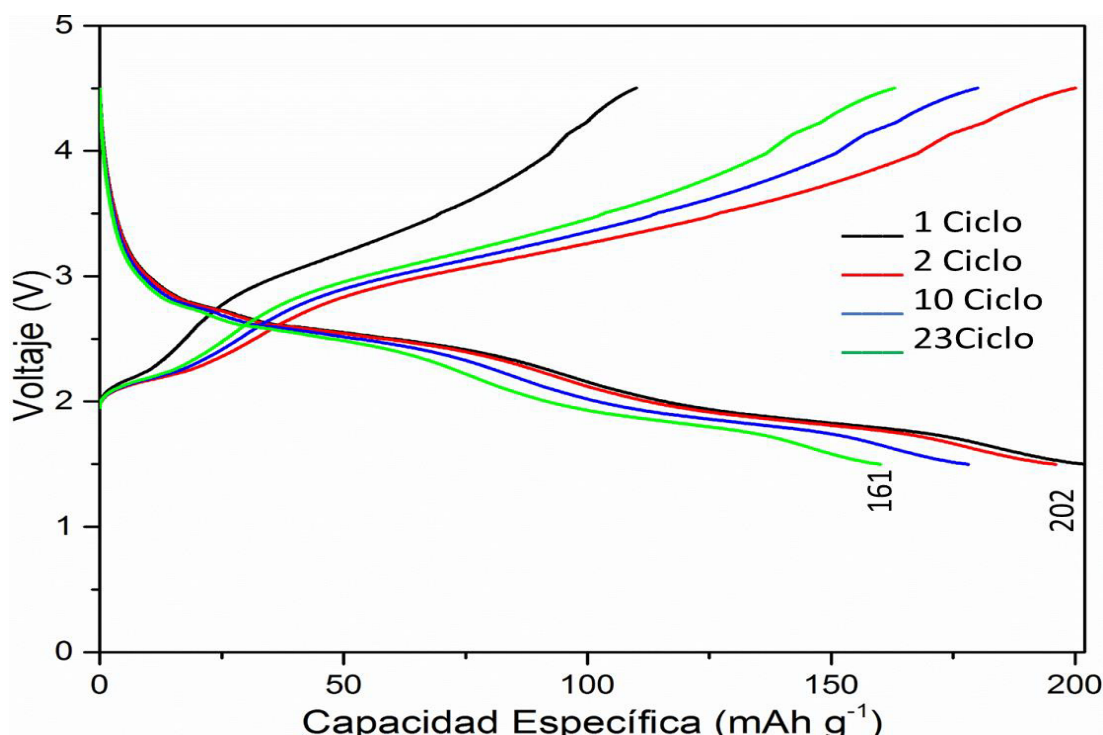


Figura 3.24 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB1, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 20 mA g^{-1}

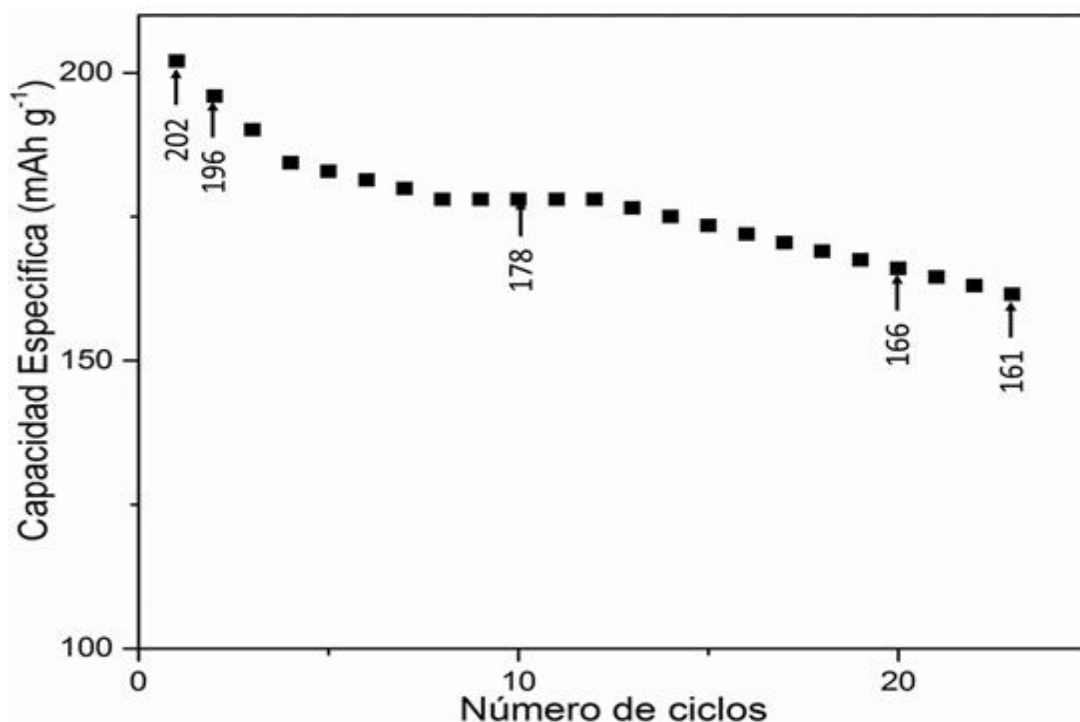


Figura 3.25 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB1, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 20 mA g⁻¹

La constante evolución tecnológica de dispositivos electrónicos (laptop, teléfonos celulares Ipad, etc.) y carros eléctricos así como su rápida difusión han creado una demanda cada vez mayor de baterías, estos dispositivos son sometidos constantemente a cambios de aplicaciones, es decir la batería es sometida a diferentes demandas de densidad corriente eléctrica. Con el fin de poder observar el comportamiento de la batería, al aplicársele diferentes densidades de corriente durante su trabajo, se realizó el siguiente estudio, que a continuación se muestra. En la figura 3.26 y 3.27 se muestra el comportamiento de carga-descarga del primer y vigésimo y ciclo del compuesto LFB1, en el intervalo de voltaje de 4.5 y 1.5 en la celda $\text{Li}^0/\text{LiPF}_6/\text{LiFeBO}_3\text{-C}$ a diferentes densidades de corriente. Esta prueba se realizó de la siguiente manera, se inició con una densidad de corriente de 5 mA g⁻¹ y después la densidad de corriente se cambió a 10 mA g⁻¹ y posteriormente a 20 mA g⁻¹ y por último se regresó a 5 mA g⁻¹ en secuencias de 20, 20, 20 y 10 ciclos respectivamente. Las capacidades iniciales de descargas correspondientes a las

densidades de corriente 5, 10 y 20 mA g⁻¹ se muestran en la figura 3.26 cuyos valores son de 213, 180 y 107 mAh g⁻¹, respectivamente. Por otro lado los valores obtenidos del veinteavo ciclo se presentan en la figura 3.27 en donde se observan capacidades de descarga de 188, 180 y 80 mAh g⁻¹ para las densidades de corriente de 5, 10 y 20 mA g⁻¹ respectivamente.

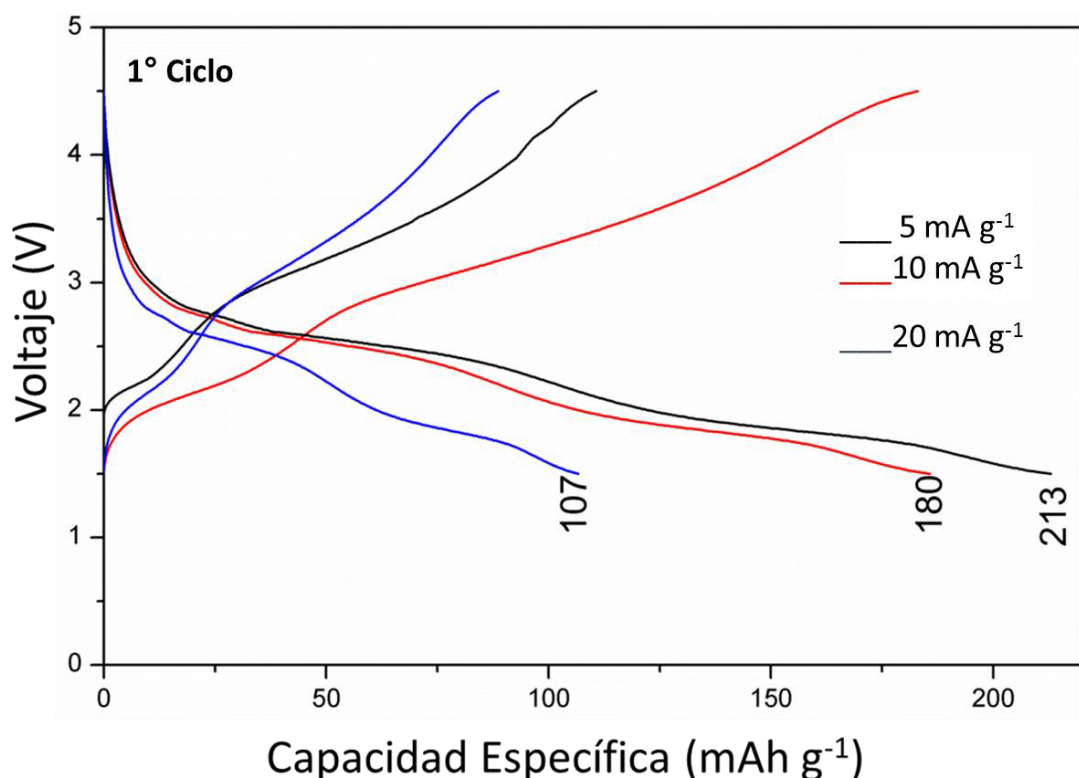


Figura 3.26 Gráficos del primer ciclo de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB1 entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente

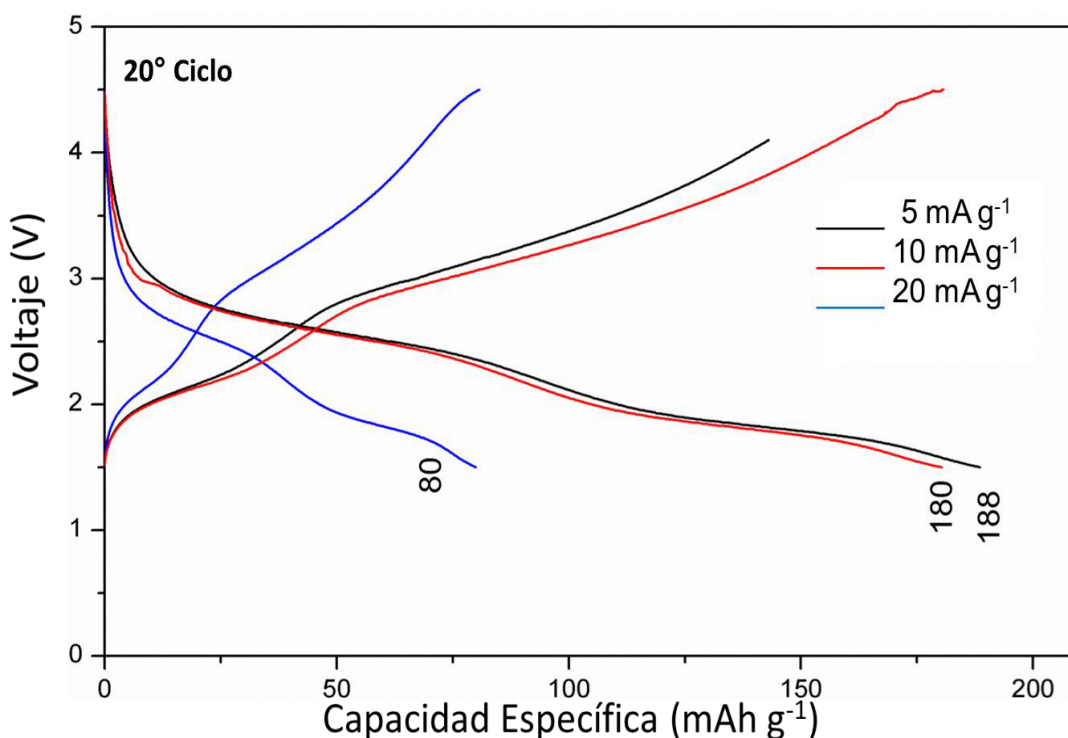


Figura 3.27 Gráficos del veinteavo ciclo de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB1 entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente

En la figura 3.28 se presenta los resultados obtenidos de la capacidad específica de descarga contra números de ciclos de la muestra LFB1 a diferentes densidades de corriente en el intervalo de voltaje de 4.5 – 1.5 V. En el primer ciclo que fue corrido a 5 mA g⁻¹ se observa una capacidad de descarga de 213 mAh g⁻¹, teniendo una ligera caída a 208 mA h g⁻¹ en el segundo ciclo, manteniéndose constante hasta el ciclo 10, una segunda caída es observada en el ciclo 11 arrojando un valor de descarga de 201 mAh g⁻¹, y esta continua decreciendo dando un valor de descarga de 188 mAh g⁻¹ hasta el ciclo 20. Posteriormente la densidad de corriente fue incrementada a 10 mA g⁻¹, en donde se puede ver que a partir del ciclo 22 la capacidad específica se mantiene constante hasta el ciclo 40 que es donde se hace el cambio de densidad de corriente. Cuando la densidad de corriente fue aumentada a 20 mA g⁻¹ en el ciclo 40 la capacidad específica de descarga decrece hasta 108 mAh g⁻¹ lo que equivale a una retención de capacidad real entregada de

aproximadamente el 57%, conforme avanza los ciclos la capacidad va decayendo hasta alcanzar una capacidad de descarga de 80 mAh g^{-1} esto corresponde a una pérdida de capacidad de aproximadamente el 58%, mientras que cuando la velocidad de corriente se regresa a la densidad de corriente de 5 mA g^{-1} la capacidad específica de descarga retorna a 180 mAh g^{-1} teniendo aproximadamente un 44% de recuperación, cayendo hasta 170 mAh g^{-1} en el ciclo 70. Tomando en cuenta la capacidad específica inicial podemos decir que nuestra batería sometida a estas condiciones de trabajo tiene una capacidad de retención de 80%.

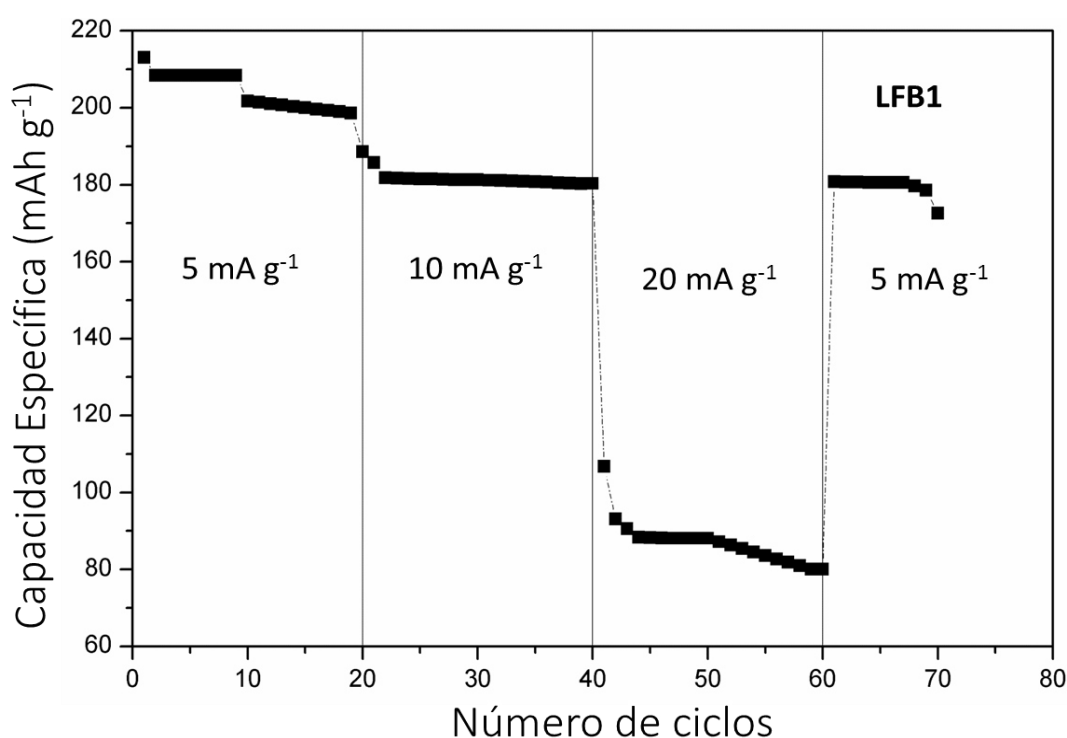


Figura 3.28 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs números de ciclos de la muestra LFB1 a diferentes densidades de corriente en el intervalo de voltaje de 4.5 – 1.5 V.

En la figura 3.29 se presenta las curvas de carga-descarga galvanostática de la muestra LFB2 medida a 5 mA g^{-1} en un intervalo de potencial de 4.5 y 1.5 V, el material LFB2 exhibe una entrega de capacidad específica de descarga de 213 mAh g^{-1} en el primer ciclo que corresponde al 97 % de la capacidad específica teórica (220 mAh g^{-1}), lo cual nos indica que solo se desintercalaron 0.97

iones de litio, en la segunda descarga nos suministra una capacidad de descarga de 210 mAh g^{-1} , esta descarga es retenida durante 20 ciclos y después decae a 208 mAh g^{-1} conservando esta capacidad de descarga durante nueve ciclos, como se muestra en la figura 3.30, en donde podemos observar que después de este ciclo la capacidad de descarga va cayendo hasta alcanzar una capacidad de descarga de 170 mAh g^{-1} en el ciclo 147, lo que significa que tiene una retención de descarga de aproximadamente el 80% de la capacidad real entregada hasta el ciclo 147.

De acuerdo a estos resultados y comparándolos con los de la muestra LFB1, podemos observar que la capacidad de descarga inicial son iguales (213 mAh g^{-1}) y la segunda capacidad de descarga se asemejan, sin embargo la muestra LFB1 solo la mantiene hasta el ciclo 9, mientras que la muestra LFB2 la retiene durante 20 ciclos. En la tabla 3-3 se muestra un resumen de la capacidad retenida por las muestras LFB1 y LFB2 cicladas a 5 mA g^{-1} , donde se compara los valores obtenidos en este trabajo con los publicados. En esta tabla se puede observar que la retención de la capacidad específica de descarga para las muestras LFB1 y LFB2 es del 79% y 80 % respectivamente, superiores al 73% de retención reportada por Y.Z. Dong y colaboradores [77] en 10 ciclos y al 25% obtenida por Shou-Hang Bo y colaboradores [119] en 9 ciclos. Además podemos observar que las muestras LFB1 y LFB2 entrega una capacidad inicial de descarga de 213 mAh g^{-1} (C_0) y la reportada por Shou-Hang Bo [119] 200 mAh g^{-1} . Por otra parte, al comparar las fases LFB1 y LFB2, podemos observar que la capacidad específica de descarga para mantener una retención de capacidad del 80% es de 170 mAh g^{-1} (C_i), donde claramente se ve que la muestra LFB1 solo retiene el 79% de capacidad por 48 ciclos mientras que la muestra LFB2 tiene una retención de capacidad del 80% durante 147 ciclos, es decir aproximadamente 300% más de ciclos. Dicho

brevemente la muestra LFB2 tiene un mejor rendimiento electroquímico que la muestra LFB1.

Tabla 3-3 Comparación de retención de capacidad ciclada a 5 mA g⁻¹

C ₀ (mAh g ⁻¹)	C _f (mAh g ⁻¹)	Número de ciclos	% de carga retenida C _f /C ₀	Autores(ref)
213	169	48	80	Tesis(LFB1)
213	170	147	80	Tesis (LFB2)
200	50	9	25	Shou-Hang Bo (119)
158.3	116	10	73	Y.Z. Dong (77)

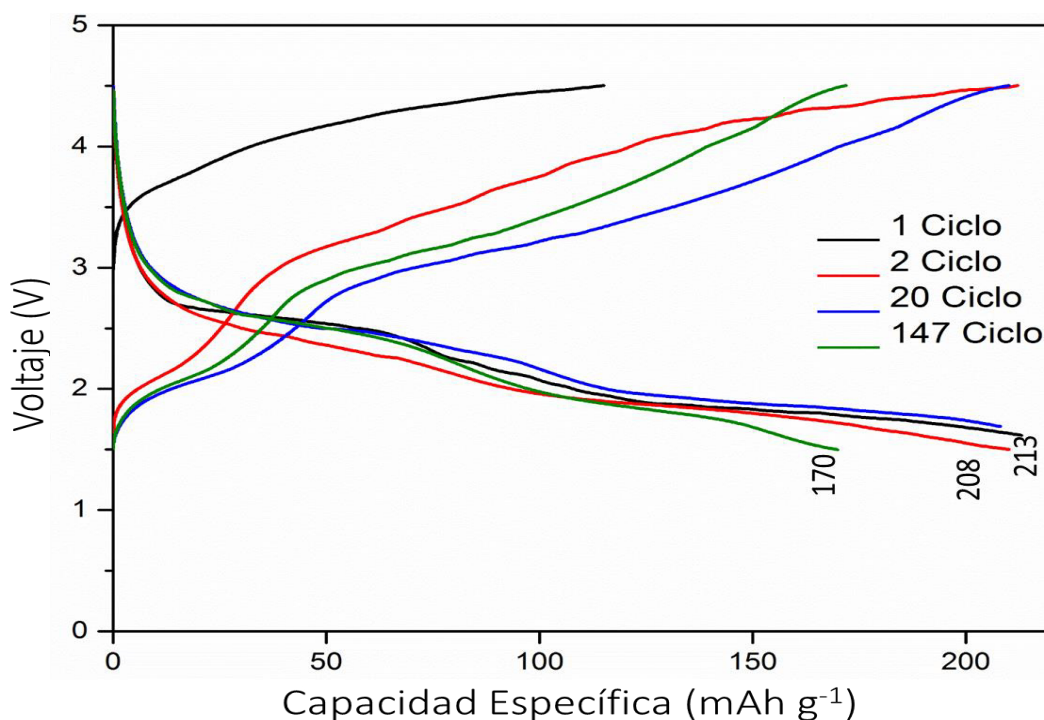
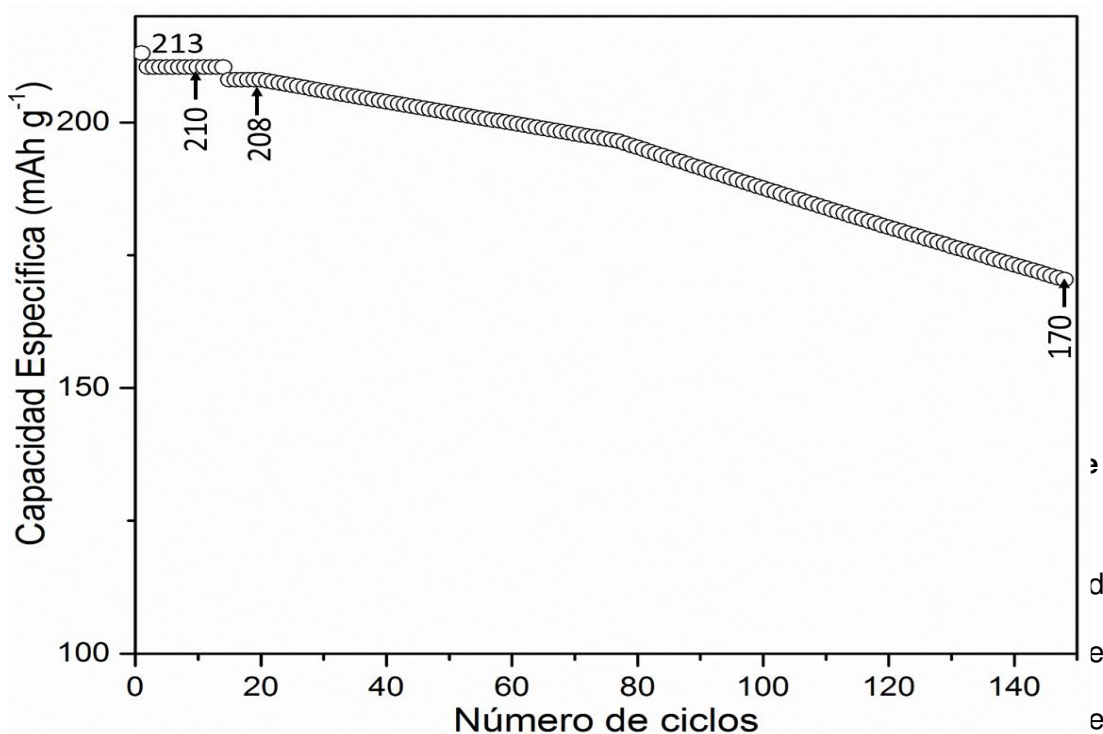


Figura 3.29 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 5 mA g⁻¹



corriente de 10 mA g⁻¹ entre 4.5 y 1.5 V. En la figura 3.31 se muestra una primera capacidad de descarga de 213 mAh g⁻¹ y en el ciclo 119 se observa una capacidad de descarga de 170 mAh g⁻¹ lo que indica que tiene una retención de descarga de aproximadamente un 80%. En la figura 3.32 se puede observar claramente como la capacidad específica de descarga tiene una caída gradual, hasta llegar al ciclo 11 en donde la celda suministra una capacidad específica de 205 mAh g⁻¹ que representa un 96% de retención de descarga real, reteniendo esta descarga hasta el ciclo 22, a partir de este ciclo la capacidad va decayendo como se muestra en la figura 3.32.

Conforme a estos resultados y confrontándolos con los de la muestra LFB1, se puede observar que ambas tienen una capacidad específica de descarga inicial de (213 mAh g⁻¹) y se puede ver claramente la capacidad de descarga en la muestra LFB1 va decreciendo y no retiene las capacidades de descarga conforma avanzan los ciclos, mientras que la muestra LFB2 retiene una capacidad de descarga de 205 mAh g⁻¹ durante 11 ciclos, lo que nos indica que la muestra LFB2 bajo

estas condiciones de trabajo tiene un mejor rendimiento que la muestra LFB1, además también tiene una mejor ciclo de vida ya que la muestra LFB1 retiene el 80% de su capacidad durante 36 ciclos mientras que la muestra LFB2 lo hace durante 119 ciclos, es decir que tiene una mejora de ciclo de vida de aproximadamente un 300%, resultado semejante al obtenido a 5 mAh g^{-1} .

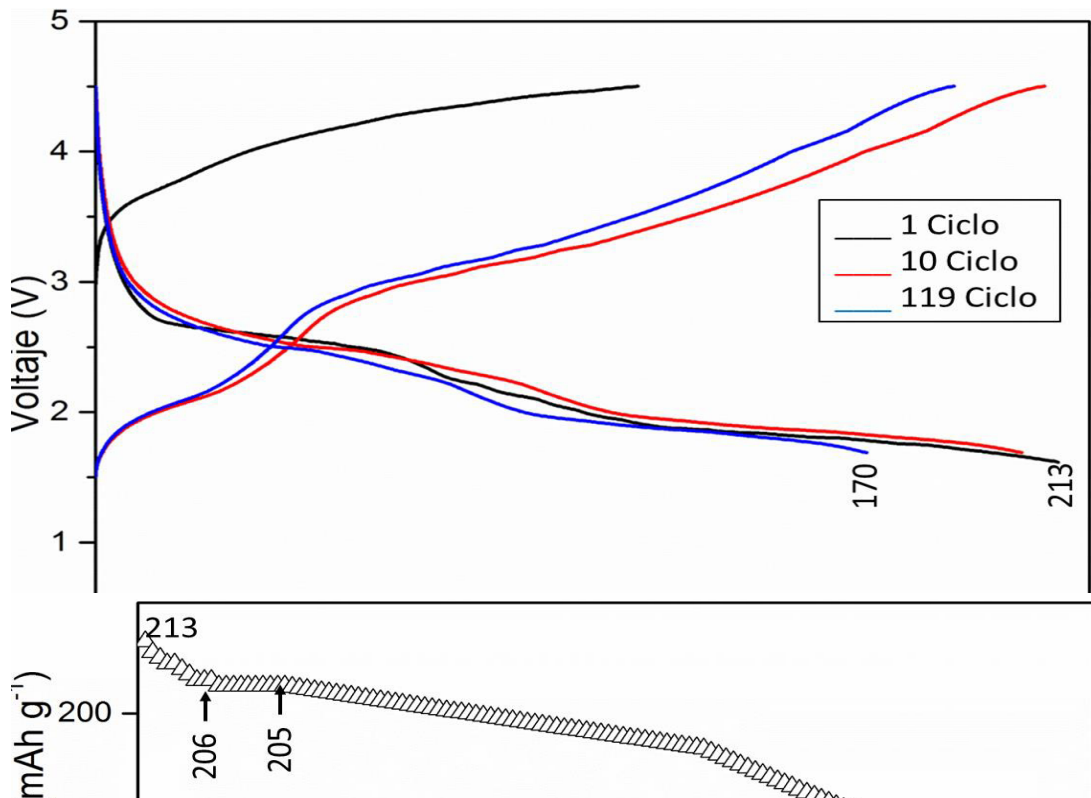


Figura 3.31 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 10 mA g^{-1}

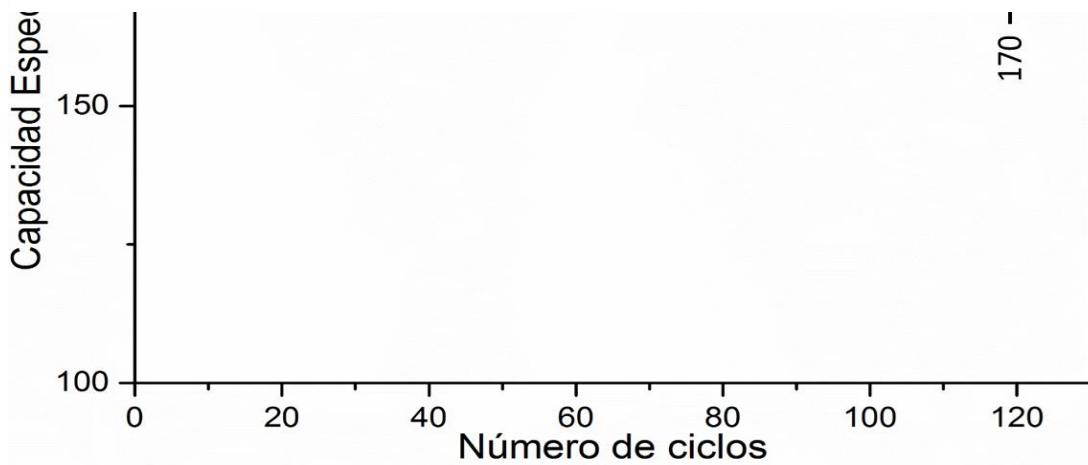


Figura 3.32 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 10 mA g^{-1}

En la tabla 3-4 se muestra un resumen de la capacidad retenida por las muestras LFB1 y LFB2 cicladas a 10 mA g^{-1} , donde se compara los valores obtenidos en este trabajo con los publicados. En esta tabla se puede observar que la retención de la capacidad específica de descarga para las muestras LFB1 y LFB2 es del 80%, superiores al 62% de de capacidad retenida reportada por L. Tao y colaboradores [120] en 50 ciclos y al 57% obtenida por V. Aranvida y colaboradores [121] en 40 ciclos. Además podemos observar que A. Yamada y colaboradores [80] obtuvieron un 99% de retención de capacidad mayor a la que se obtuvo en este trabajo, sin embargo cabe mencionar que ellos obtuvieron una capacidad de descarga inicial de 200 mAh g^{-1} y una capacidad de descarga de 198 mAh g^{-1} en el ciclo 20 lo que le da un 99 % de retención. En cambio, nosotros obtuvimos en este trabajo en la muestra LFB2 una capacidad de descarga inicial de 213 mAh g^{-1} y 170 mAh g^{-1} en el ciclo 119 para obtener una retención de capacidad del 80%.

Tabla 3-4 Comparación de porcentaje de retención de capacidad ciclada a 10 mA g^{-1}

C_0 (mAh g^{-1})	C_f (mAh g^{-1})	Número de ciclos	% de carga retenida C_f/C_0	Autores(ref)
213	170	36	80	Tesis(LFB1)
213	170	119	80	Tesis (LFB2)
210	130	50	62	L. Tao (120)
93	53	40	57	V. Aranvida (121)
200	198	20	99	A. Yamada (80)

Los resultados obtenidos de la corrida llevada a cabo a 20 mA g^{-1} entre 4.5 y 1.5 V de la muestra LFB2, se presentan en las figuras 3.33 y 3.34 en donde podemos observar que en la figura 3.33 se muestra una primera capacidad de descarga de 210 mAh g^{-1} que representa un 95% de la capacidad teórica y en el ciclo 78 una capacidad de descarga de 168 mAh g^{-1} , lo que indica que tiene una retención de descarga de aproximadamente un 80%. En la figura 3.34 se puede observar claramente como la capacidad específica de descarga tiene una caída gradual, hasta llegar a una capacidad de descarga de 168 mAh g^{-1} , se puede observar pocos ciclos de retención de capacidad de descarga durante este intervalo de descarga. Este comportamiento se asemeja al de la muestra LFB1 en donde se observa que la capacidad de descarga disminuye en forma constante, solo que la muestra LFB2 retiene el 80% de su capacidad de descarga en 78 ciclos mientras que la muestra LFB1 lo hace en 23 ciclos, lo que nos indica que la fase LFB2 solo tuvo una mejora de ciclo de vida del 29%.

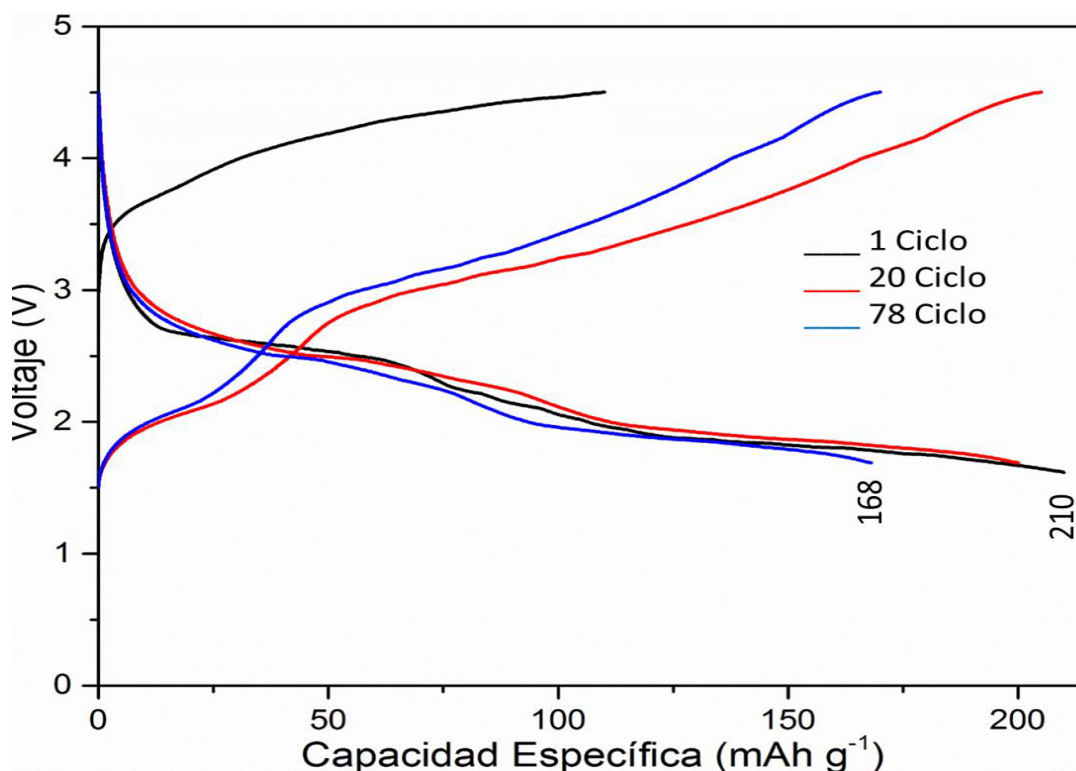


Figura 3.33 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 20 mA g^{-1}

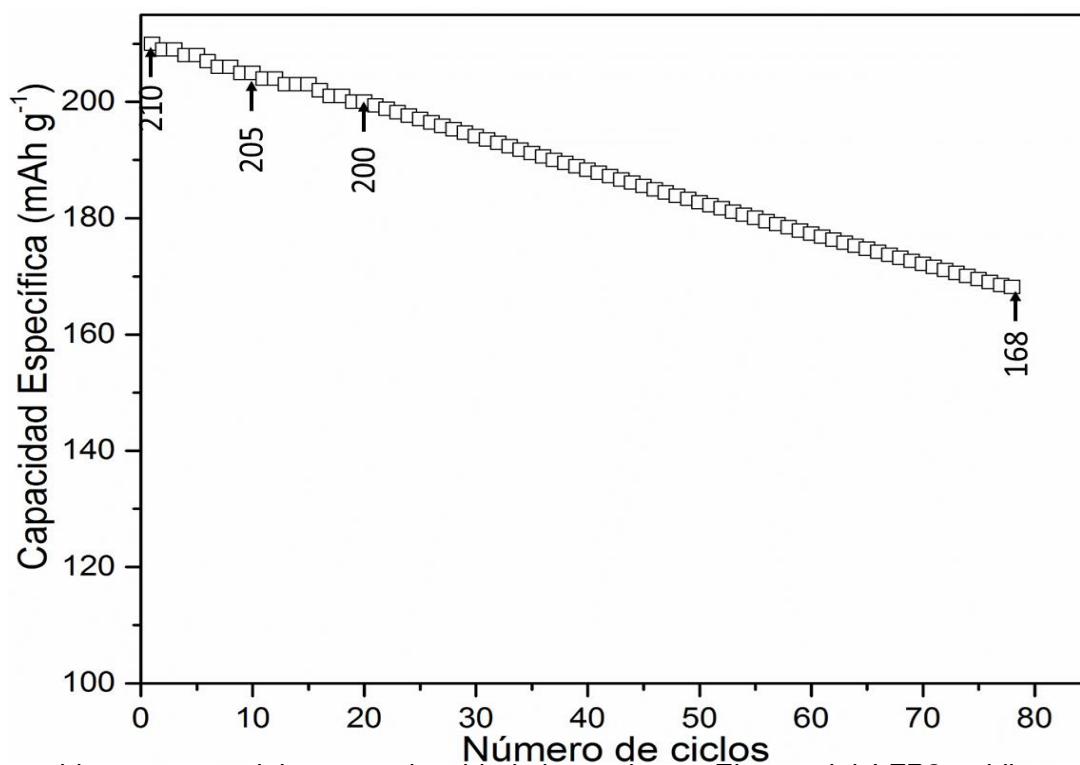


Figura 3.34 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 20 mA g⁻¹

corresponde al 90 % de la capacidad específica teórica (220 mAh g⁻¹), lo cual nos indica que solo se desintercalaron 0.9 iones de litio, en la décima descarga nos suministra una capacidad de descarga de 178 mAh g⁻¹, como se muestra en la figura 3.36, en donde podemos observar que la capacidad de descarga va decreciendo hasta alcanzar una capacidad de descarga de 158 mAh g⁻¹ en el ciclo 18, lo que significa que tiene una retención de descarga del 80% de la capacidad real entregada hasta el ciclo 18. Y.Z. Dong y colaboradores [77], reportaron solamente una primera descarga de 123 mAhg⁻¹ entre 4.8 y 1 V. De manera que podemos inferir que nuestros resultados se han mejorado en un 38 % de acuerdo a lo reportado por Y.Z. Dong y colaboradores.

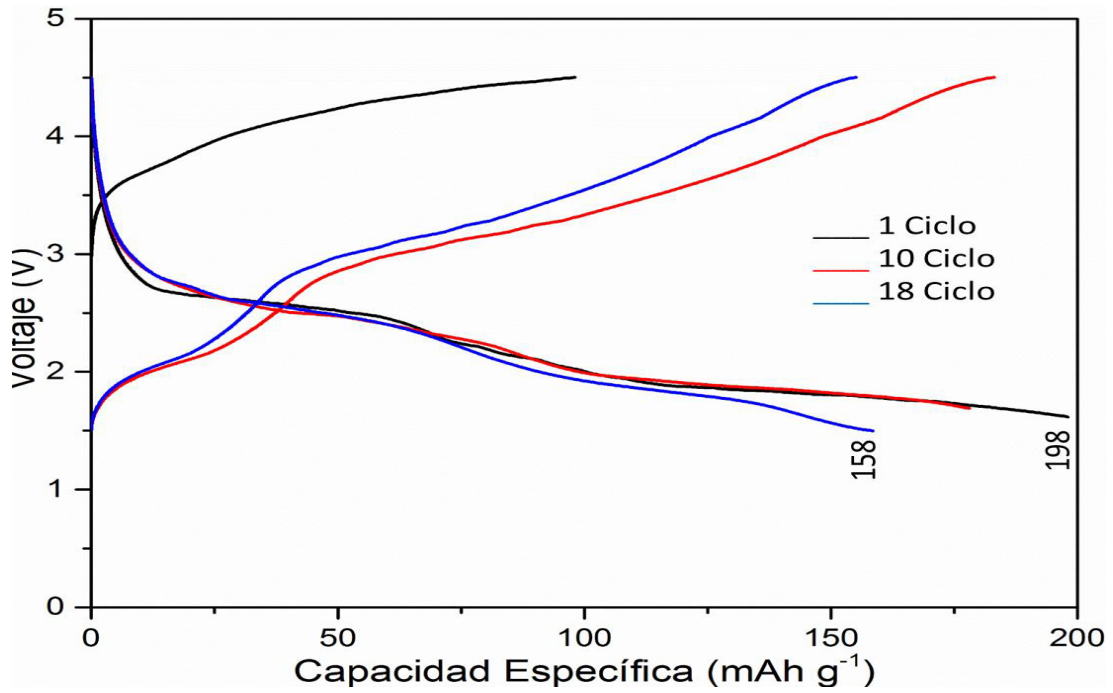


Figura 3.35 Gráfica de los ciclos de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 50 mA g⁻¹

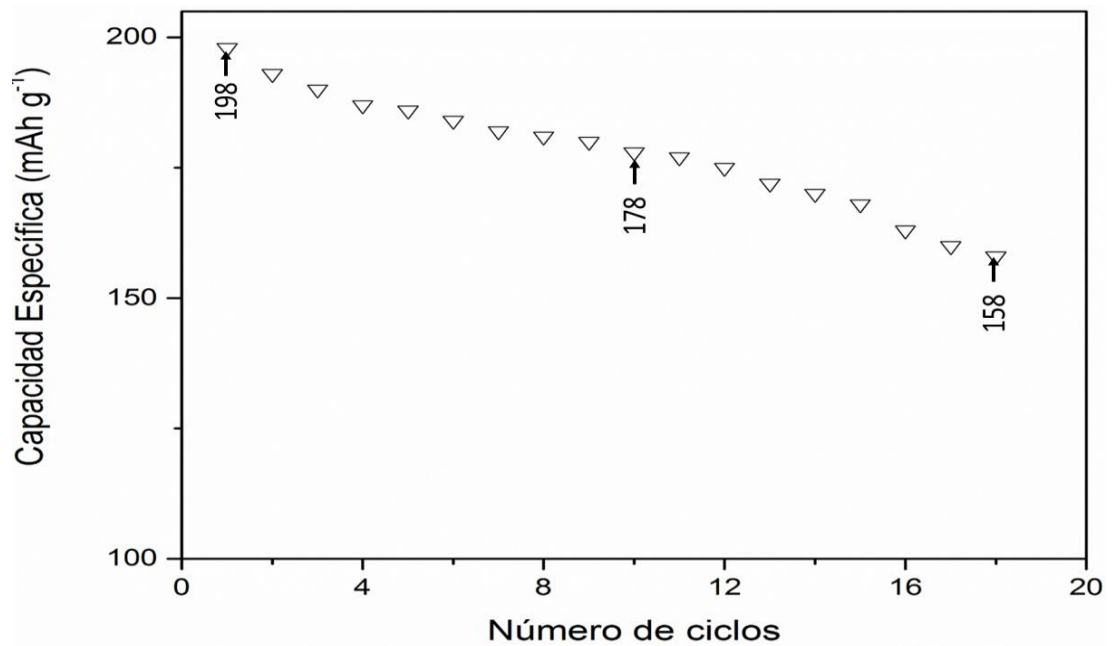


Figura 3.36 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs al número de ciclos de la muestra LFB2, ciclada entre 4.7 y 1.5 V a una densidad de corriente de 50 mA g⁻¹

primer y vigésimo ciclo del compuesto LFB2, en el intervalo de voltaje de 4.5 y 1.5 en la celda Li//LiPF₆//LiFeBO₃-C a diferentes densidades de corriente. Esta prueba

se realizó de la siguiente manera, se inició con una densidad de corriente de 5 mA g^{-1} y después la densidad de corriente se cambió a 10 mA g^{-1} enseguida a 20 mA g^{-1} posteriormente 50 mA g^{-1} y por último se regresó a 5 mA g^{-1} en secuencias de 20, 20, 20 y 10 ciclos respectivamente. Las capacidades iniciales de descargas correspondientes a las densidades de corriente 5 , 10 , 20 y 50 mA g^{-1} se muestran en la figura 3.37 cuyos valores son de 213, 203, 193 y 147 mAh g^{-1} , respectivamente. Por otro lado los valores obtenidos del veinteavo ciclo se presentan en la figura 3.38 en donde se observan capacidades de descarga de 208, 194, 184 y 90 mAh g^{-1} para las densidades de corriente de 5 , 10 , 2 y 50 mA g^{-1} respectivamente.

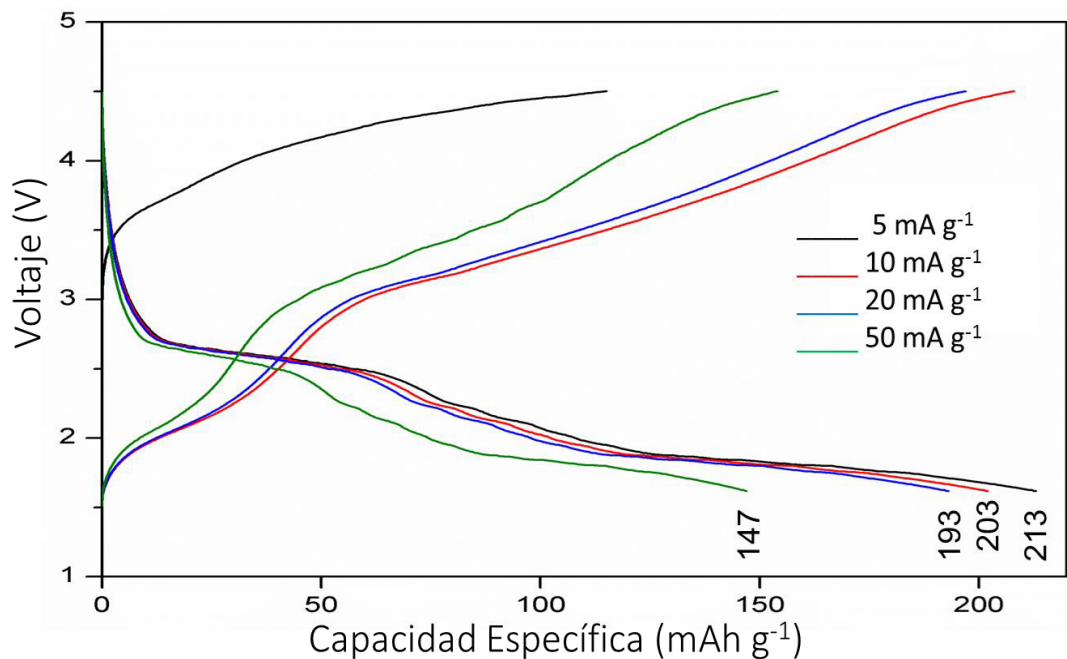


Figura 3.37 Gráficos del primer ciclo de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB2 entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente

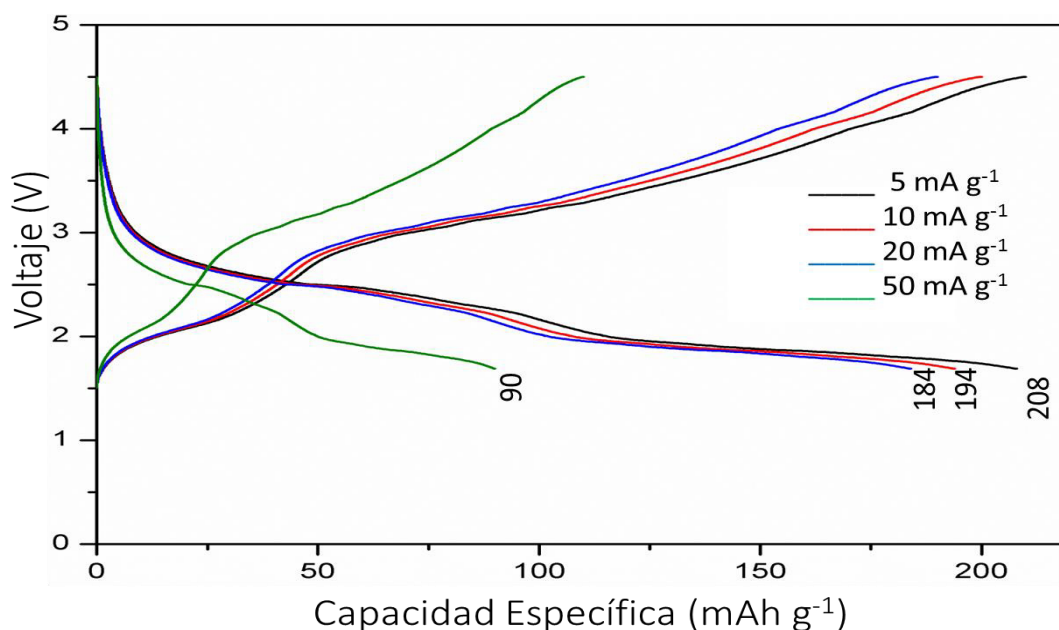


Figura 3.38 Gráficos del veintavo ciclo de carga-descarga (galvanostático) de la muestra LFB2 entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente

En la figura 3.39 se presenta los resultados obtenidos de la capacidad específica de descarga contra números de ciclos de la muestra LFB2 a diferentes densidades de corriente en el intervalo de voltaje de 4.5 – 1.5 V. En el primer ciclo que fue corrido a 5 mA g^{-1} se observa una capacidad de descarga de 213 mAh g^{-1} , teniendo una ligera caída a 208 mA h g^{-1} en el segundo ciclo, manteniéndose constante hasta el ciclo 20. Posteriormente la densidad de corriente fue incrementada a 10 mA g^{-1} , en donde se puede ver que la capacidad específica de la primer descarga es de 203 mA g^{-1} , observándose que va decreciendo hasta una capacidad específica de 194 mAh g^{-1} reteniendo esta capacidad hasta el ciclo 40, que es donde se hace el cambio de densidad de corriente. Cuando la densidad de corriente fue aumentada a 20 mA g^{-1} se puede observar como la capacidad específica va decreciendo en forma gradual hasta una capacidad de 184 mA h g^{-1} , enseguida se le aplica una densidad de corriente de 50 mA g^{-1} en donde se puede observar que la capacidad de descarga cae abruptamente a 147 mAh g^{-1} , lo que significa que se tuvo una pérdida de capacidad de aproximadamente del 20%, al continuar aplicando esta

densidad de corriente la capacidad continuo disminuyendo de tal manera que en el ciclo 80 la celda suministraba 90 mAh g^{-1} , lo que equivale a una retención de capacidad de aproximadamente un 40%, mientras que cuando la densidad de corriente se regresa a 5 mA g^{-1} la capacidad específica de descarga retorna a 183 mAh g^{-1} , cayendo hasta 143 mAh g^{-1} en el ciclo 90. Tomando en cuenta la capacidad específica inicial podemos decir que nuestra batería sometida a estas condiciones de trabajo tiene una capacidad de retención de 67%.

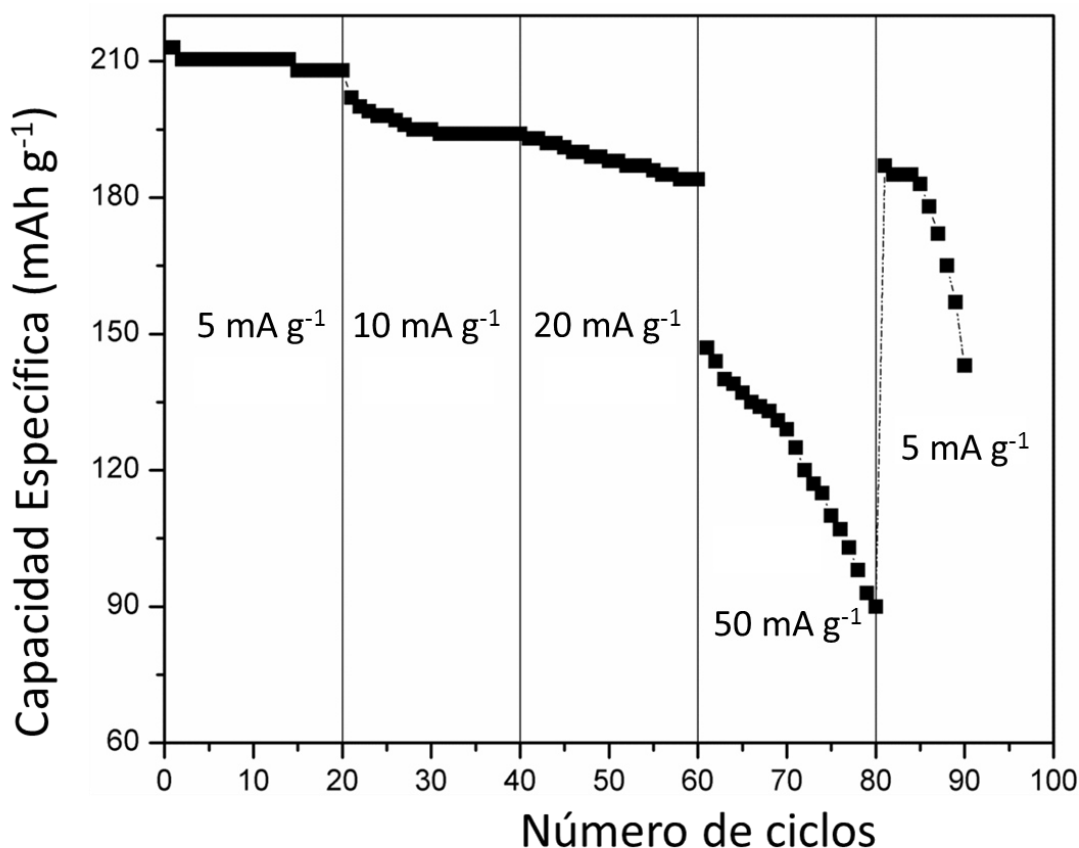


Figura 3.39 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs número de ciclos del LFB2, ciclada entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente.

En la figura 40 se muestra, el gráfico comparativo de la capacidad específica de descarga contra el número de ciclos de las muestras LFB1 y LFB2, cicladas entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente. Con esta gráfica podemos sintetizar lo mencionado hasta aquí, en donde claramente se observa que la

muestra LFB2 tiene una mejor retención de descarga, que es lo que cualquier dispositivo electrónico requiere para un buen funcionamiento. Esta mejora en el rendimiento se lo atribuimos a que la muestra LFB2 tiene una área superficial aproximadamente siete veces mayor que la muestra LFB1, lo que permitió una mejor impregnación y contacto entre el cátodo y el electrólito, lo cual favoreció el acceso de los iones litios al seno del material catódico, esto permitió un excelente rendimiento electroquímico, una alta capacidad específica de descarga y retención de capacidad. Además la obtención de aglomerados de partículas primarias nanométricas embebidas en una matriz de carbono amorfo beneficio al material LFB2, ya que acortó la distancia de transporte del ion litio, lo que permitió tener una rápida intercalación del ion litio desde la interface del electrodo-electrolito al seno del electrodo, por lo tanto aumentó la migración de electrones obteniendo así una mayor capacidad específica de descarga. Definitivamente el método Pechini es una técnica viable para sintetizar materiales para ser usados como cátodos en baterías de ion litio, ya que se obtiene materiales de tamaños nanométrico y porosos, además recubiertos de carbono que nos sirve para mejorar la conductividad electrónica.

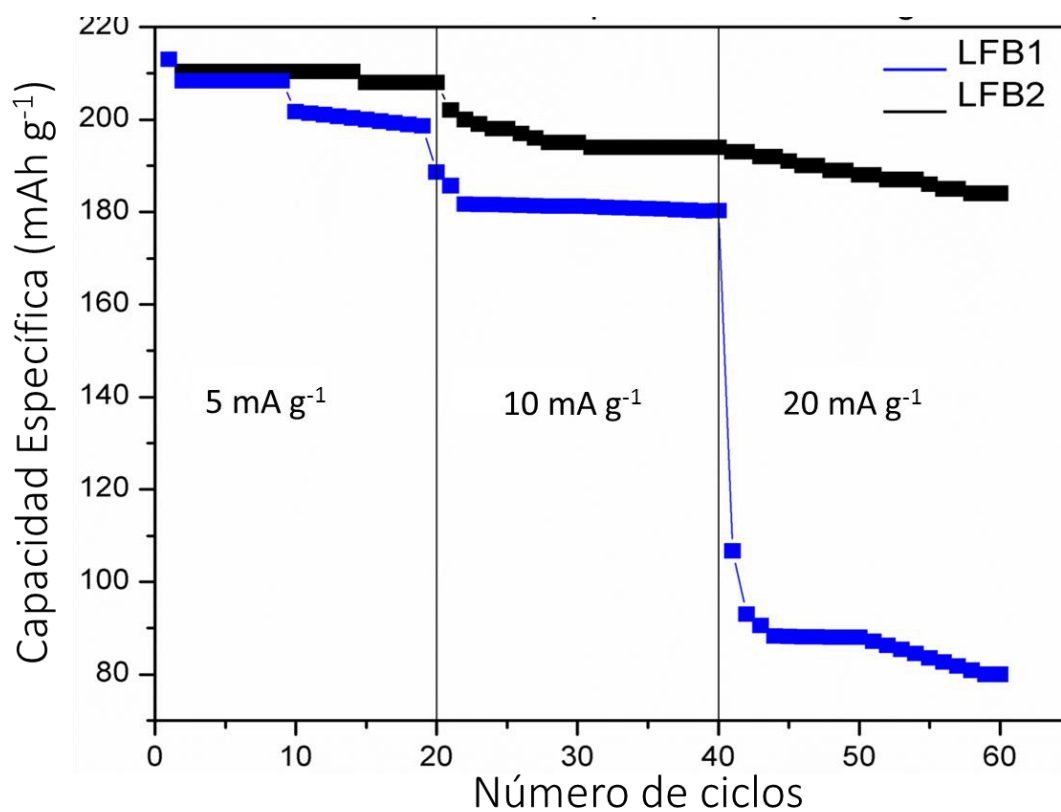


Figura 3.40 Gráfica de la capacidad específica de descarga vs número de ciclos de las muestras LFB1 y LFB2, ciclada entre 4.5 y 1.5 V a diferentes densidades de corriente.

CAPÍTULO 4

4. Conclusiones y Recomendaciones

4.1 Conclusiones

Empleando como método de síntesis el método Pechini, se logró establecer que las condiciones de síntesis para obtener la fase LiFeBO_3/C , fueron una relación molar de hierro: ácido cítrico de 1:1 y 1:2, en un intervalo de temperatura de calcinación entre 550 y 600 °C durante 10 h.

Se obtuvieron materiales mesoporos, con áreas superficiales de 5 y 36 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para la fase sintetizada con una relación molar de Fe:AC 1:1(LFB1) y 1:2 (LFB2) respectivamente. Además en la muestra LFB1 presentó una microestructura formada por partículas de tamaños y forma irregulares con tamaños entre 362–188 nm, en cambio la muestra LFB2 presentó partículas primarias esféricas aglomeradas, con tamaños de partículas que van desde los 42 hasta los 78 nm embebidas en una matriz de carbono amorfo. Por lo que podemos concluir que con el método Pechini se logró obtener materiales con altas áreas superficiales y alta porosidad, así mismo, se logró establecer que a mayor cantidad de ácido cítrico se obtienen materiales con mayor área superficial y mayor porosidad, esto se puede atribuir a la mayor generación de CO_2 en la degradación del ácido cítrico durante el proceso de calcinación. Además de que el carbón residual no permitió que crecieran las partículas dando como resultado un material de tamaño nanométrico.

Las pruebas electroquímicas del LiFeBO_3/C nos mostró que la fase sintetizada con una relación molar Fe:AC 1:2 fue la que mejor resultado dio. Se obtuvieron valores de 213 mAh g^{-1} de capacidad específica de descarga (97% de la teórica), corridas a densidades de corriente de 5 y 10 mA g^{-1} y una capacidad específica de descarga

de 198 mAh g^{-1} correspondiente al 90% de la capacidad teórica corrida a 50 mA g^{-1} , se obtuvieron capacidades de retención de aproximadamente del 80% en el ciclo 147 y 119 cicladas a 5 y 10 mA g^{-1} respectivamente. De donde se puede inferir que debido a su mayor área superficial se incrementó el contacto interfacial entre el electrodo y el electrolito, favoreciendo la intercalación de los iones litio en la estructura favoreciendo la conductividad iónica. Asimismo la estructura mesoporosa, permitió una fácil infiltración del electrolito en los poros lo que beneficio el rendimiento electroquímico del electrodo. Por otra parte, el tamaño nanométrico del material proporcionó una rápida intercalación iónica en la nanoestructura, aumentado así la migración de electrones y por lo tanto, un gran número de iones litio se intercalaron en el electrodo incrementando la capacidad de carga y conductividad electrónica, además el carbón residual que sirvió como matriz mejoró el contacto entre las partículas con lo cual se benefició la conductividad electrónica del material.

Así pues, podemos deducir que con el método Pechini se pudo sintetizar la fase LiFeBO_3/C , con alta área superficial, alta porosidad y de tamaño nanométrico embebido en una matriz de carbono, lo que permitió un excelente rendimiento electroquímico, una alta capacidad específica y una mayor retención de capacidad.

4.2 Recomendaciones

El compuesto LiFeBO_3/C es un buen candidato para usarlo como batería de ion litio, y el carbón juega un papel muy importante en su comportamiento electroquímico, por lo que se debe de considerar usar como método de síntesis el hidrotérmal o solvotérmal para formar morfología core-shell.

5. Referencias bibliográficas

1. Pongratz, J. and K. Caldeira, *Attribution of atmospheric CO₂ and temperature increases to regions: importance of preindustrial land use change*. Environmental Research Letters, 2012. **7**(3): p. 1-8.
2. Jos G.J. Olivier, G.J.-M., Jeroen A.H.W. Peters, *Trends in global CO₂ emissions*. Annual Energy Outlook 2012, 2012: p. 10-11.
3. Verma, P., P. Maire, and P. Novák, *A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(22): p. 6332-6341.
4. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 359-367.
5. Scrosati, W.A.v.S.a.B., *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Kluwer Academic Publisher, 2002.
6. T. Minami, M.T., M. Wakihara C. Iwakura, and S. Kohjiya, I. Tanaka, *Solid State Ionics for Batteries*. Springer-Verlag Tokyo, 2005.
7. Haifeng Wang, Y.-I.J., Biying Huang, Donald R. Sadoway, and Yet-Ming Chiang, *TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO₂ Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(2): p. 473-480.
8. Amatucci, G.G., J.M. Tarascon, and L.C. Klein, *Cobalt dissolution in LiCoO₂-based non-aqueous rechargeable batteries*. Solid State Ionics, 1996. **83**(1-2): p. 167-173.
9. Venkatraman, S. and A. Manthiram, *Synthesis and Characterization of P3-Type CoO₂- δ* . Chemistry of Materials, 2002. **14**(9): p. 3907-3912.
10. Aurbach, D., et al., *On the capacity fading of LiCoO₂ intercalation electrodes: the effect of cycling, storage, temperature, and surface film forming additives*. Electrochimica Acta, 2002. **47**(27): p. 4291-4306.
11. Takei, K., et al., *Performance of large-scale secondary lithium batteries for electric vehicles and home-use load-leveling systems*. Journal of Power Sources, 2003. **119-121**(0): p. 887-892.
12. Horiba, T., et al., *Manganese-based lithium batteries for hybrid electric vehicle applications*. Journal of Power Sources, 2003. **119-121**(0): p. 893-896.
13. Pistoia, G.-A.N.a.G., *Lithium batteries: Science and Technology*. Springer Miami, 2009.
14. Winter, M. and R.J. Brodd, *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?* Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4245-4270.
15. Goriparti, S., et al., *Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2014. **257**(0): p. 421-443.
16. Yazami, R. and P. Touzain, *A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators*. Journal of Power Sources, 1983. **9**(3): p. 365-371.
17. Yang, S., et al., *Nanographene-Constructed Hollow Carbon Spheres and Their Favorable Electroactivity with Respect to Lithium Storage*. Advanced Materials, 2010. **22**(7): p. 838-842.

18. Guo, P., H. Song, and X. Chen, *Hollow graphene oxide spheres self-assembled by W/O emulsion*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(23): p. 4867-4874.
19. Yi, T.-F., et al., *Enhanced electrochemical performance of a novel Li₄Ti₅O₁₂ composite as anode material for lithium-ion battery in a broad voltage window*. Ceramics International, 2015. **41**(2, Part A): p. 2336-2341.
20. Cui, L.-F., et al., *Carbon–Silicon Core–Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries*. Nano Letters, 2009. **9**(9): p. 3370-3374.
21. Park, M.-H., et al., *Silicon Nanotube Battery Anodes*. Nano Letters, 2009. **9**(11): p. 3844-3847.
22. Graetz, J., et al., *Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003. **6**(9): p. A194-A197.
23. Graetz, J., et al., *Nanocrystalline and Thin Film Germanium Electrodes with High Lithium Capacity and High Rate Capabilities*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(5): p. A698-A702.
24. Lou, X.W., et al., *Template-Free Synthesis of SnO₂ Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity*. Advanced Materials, 2006. **18**(17): p. 2325-2329.
25. Huang, J.Y., et al., *In Situ Observation of the Electrochemical Lithiation of a Single SnO₂ Nanowire Electrode*. Science, 2010. **330**(6010): p. 1515-1520.
26. Wang, D., et al., *Self-Assembled TiO₂–Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion*. ACS Nano, 2009. **3**(4): p. 907-914.
27. Wakihara, M., *Recent developments in lithium ion batteries*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2001. **33**(4): p. 109-134.
28. Serrano, E., G. Rus, and J. García-Martínez, *Nanotechnology for sustainable energy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(9): p. 2373-2384.
29. Delmas, C., et al., *Lithium batteries: a new tool in solid state chemistry*. International Journal of Inorganic Materials, 1999. **1**(1): p. 11-19.
30. Allen J. Bard, L.R.F., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2001.
31. David Linden, T.R., Thomas Reddy, *Handbook of Batteries*. McGraw-Hill, 2001.
32. Yamada, Y., et al., *Correlation between Charge–Discharge Behavior of Graphite and Solvation Structure of the Lithium Ion in Propylene Carbonate-Containing Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(20): p. 8948-8953.
33. Zhang, H.-L., et al., *New Insight into the Interaction between Propylene Carbonate-Based Electrolytes and Graphite Anode Material for Lithium Ion Batteries*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(12): p. 4740-4748.
34. Angenendt, K. and P. Johansson, *Ionic Liquid Based Lithium Battery Electrolytes: Charge Carriers and Interactions Derived by Density Functional Theory Calculations*. The Journal of Physical Chemistry B, 2011. **115**(24): p. 7808-7813.
35. Ménétrier, M., C. Delmas, and A. Levasseur, *On the behavior of intercalation compounds in solid state batteries*. Materials Science and Engineering: B, 1992. **15**(1): p. 101-104.
36. Xu, K., *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4303-4418.

37. Kim, J.B.G.a.Y., *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chem. Mater., 2010(22): p. 587-603.
38. Whittingham, M.S., *Lithium Batteries and Cathode Materials*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4271-4302.
39. Kharton, V.V., *Solid State Electrochemistry I: Fundamentals, Materials and their Applications*. Wiley-VCH Verlag, 2009: p. 133-136.
40. Weppner, W. and R.A. Huggins, *Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li₃Sb*. Journal of The Electrochemical Society, 1977. **124**(10): p. 1569-1578.
41. Wen, C.J., et al., *Thermodynamic and Mass Transport Properties of "LiAl"* Journal of The Electrochemical Society, 1979. **126**(12): p. 2258-2266.
42. Whittingham, M.S., *Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry*. Science, 1976(192): p. 1126.
43. Chianelli, M.S.W.a.R.R., *Layered compounds and intercalation chemistry: An example of chemistry and diffusion in solids*. J. Chem. Educ., 1980(57): p. 569.
44. Holleck, G.L. and J.R. Driscoll, *Transition metal sulfides as cathodes for secondary lithium batteries—II. titanium sulfides*. Electrochimica Acta, 1977. **22**(6): p. 647-655.
45. Thompson, A.H., *Electron-Electron Scattering in Ti₂S*. Physical Review Letters, 1975. **35**(26): p. 1786-1789.
46. Whittingham, M.S., *The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions*. Journal of The Electrochemical Society, 1976. **123**(3): p. 315-320.
47. Delmas, C., et al., *The Li_xV₂O₅ system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation*. Solid State Ionics, 1994. **69**(3-4): p. 257-264.
48. Walk, C.R. and N. Margalit, *δ-LiV₂O₅ as a positive electrode material for lithium-ion cells*. Journal of Power Sources, 1997. **68**(2): p. 723-725.
49. Aurbach, D., et al., *The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li_xMO_y Host Materials (M = Ni, Mn)*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(4): p. 1322-1331.
50. Andersson, A.M., et al., *Surface Characterization of Electrodes from High Power Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(10): p. A1358-A1369.
51. Chebiam, R.V., F. Prado, and A. Manthiram, *Structural Instability of Delithiated Li_{1-x}Ni_{1-y}Co_yO₂ Cathodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(1): p. A49-A53.
52. Ammundsen, B., et al., *Formation and Structural Properties of Layered LiMnO₂ Cathode Materials*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(11): p. 4078-4082.
53. Padhi, A.K., et al., *Mapping of Transition Metal Redox Energies in Phosphates with NASICON Structure by Lithium Intercalation*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(8): p. 2581-2586.
54. 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.

55. Chung, S.-Y., J.T. Bloking, and Y.-M. Chiang, *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes*. *Nat Mater*, 2002. **1**(2): p. 123-128.
56. Yamada, A., S.C. Chung, and K. Hinokuma *Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001. **148**(3): p. A224-A229.
57. Andersson, A.S., et al., *Thermal Stability of LiFePO₄ -Based Cathodes*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000. **3**(2): p. 66-68.
58. Dong, Y.Z., et al., *Electrochemical properties of single-phase LiFePO₄ synthesized using LiF as Li precursor and hydrogen and carbon gel as reducing agents*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010. **14**(1): p. 131-137.
59. Muraliganth, T., A.V. Murugan, and A. Manthiram, *Nanoscale networking of LiFePO₄nanorods synthesized by a microwave-solvothermal route with carbon nanotubes for lithium ion batteries*. *Journal of Materials Chemistry*, 2008. **18**(46): p. 5661-5668.
60. Kim, D.-H. and J. Kim, *Synthesis of LiFePO₄ Nanoparticles in Polyol Medium and Their Electrochemical Properties*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006. **9**(9): p. A439-A442.
61. Vadivel Murugan, A., T. Muraliganth, and A. Manthiram, *Rapid microwave-solvothermal synthesis of phospho-olivine nanorods and their coating with a mixed conducting polymer for lithium ion batteries*. *Electrochemistry Communications*, 2008. **10**(6): p. 903-906.
62. Saravanan, K., et al., *Storage performance of LiFePO₄ nanoplates*. *Journal of Materials Chemistry*, 2009. **19**(5): p. 605-610.
63. Yang, S., et al., *Morphology-controlled solvothermal synthesis of LiFePO₄ as a cathode material for lithium-ion batteries*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(37): p. 8086-8091.
64. Gong, H., et al., *Solvothermal synthesis of LiFePO₄/C nanopolyhedrons and microellipsoids and their performance in lithium-ion batteries*. *Materials Letters*, 2012. **66**(1): p. 374-376.
65. Dominko, R., et al., *Wired Porous Cathode Materials: A Novel Concept for Synthesis of LiFePO₄*. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**(12): p. 2960-2969.
66. Hsu, K.-F., S.-Y. Tsay, and B.-J. Hwang, *Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO₄ cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route*. *Journal of Materials Chemistry*, 2004. **14**(17): p. 2690-2695.
67. Göktepe, H., et al., *Improved of cathode performance of LiFePO₄/C composite using different carboxylic acids as carbon sources for lithium-ion batteries*. *Ionics*, 2010. **16**(3): p. 203-208.
68. Lin, Y., J. Wu, and W. Chen, *Enhanced electrochemical performance of LiFePO₄/C prepared by sol-gel synthesis with dry ball-milling*. *Ionics*, 2013. **19**(2): p. 227-234.
69. Dimesso, L., et al., *Investigation on 3-dimensional carbon foams/LiFePO₄ composites as function of the annealing time under inert atmosphere*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(9): p. 3777-3782.
70. Dimesso, L., et al., *Synthesis and characterization of three-dimensional carbon foams-LiFePO₄ composites*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(16): p. 6729-6734.

71. Park, S., et al., *The distinct role of transition metal doping for LiFePO₄ cathode material*. Metals and Materials International, 2011. **17**(5): p. 729-732.
72. Kim, H.-S., et al., *Synthesis and electrochemical performance of LiM_xFe_{x-1}PO₄/C cathode material for lithium secondary batteries*. Metals and Materials International, 2011. **17**(5): p. 817-821.
73. Yuan, W., et al., *Synthesis of high performance Li₃V₂(PO₄)₃/C cathode material by ultrasonic-assisted sol-gel method*. Ionics, 2012. **18**(3): p. 329-335.
74. Wang, J., et al., *Comparative investigations of LiVPO₄F/C and Li₃V₂(PO₄)₃/C synthesized in similar soft chemical route*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013. **17**(1): p. 1-8.
75. V. Legagneur, Y.A., A. Mosbah, R. Portal, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, D.Guyomard and Y. Piffard, *LiMBO (M=Mn, Fe, Co): synthesis, crystal structure and lithium deinsertion / insertion properties*. Solid State Ionics 2001. **139**: p. 37-46.
76. Y.Z. Dong, Y.M.Z., P. Fu, H. Zhou and X.M. Hou, *Phase relations of Li₂O-FeO-B₂O₃ ternary system and electrochemical properties of LiFeBO₃ compound*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **461**: p. 585-590.
77. Y.Z. Dong, Y.M.Z., Z.D. Shi, X.N. An, P. Fu and L. Chen, *The structure and electrochemical performance of LiFeBO₃ as a novel Li-battery cathode material*. Electrochimica Acta 2008. **53**: p. 2339-2345.
78. L. Chen, Y.Z., X. An, J. Liu, Y. Dong, Y. Chen and Q. Kuang, *Structure and electrochemical properties of LiMnBO₃ as a new cathode material for lithium-ion batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **494**: p. 415-419.
79. J.C. Kim, C.J.M., B. Kang, G. Hautier, A. Jain and G. Ceder, *Synthesis and Electrochemical Properties of Monoclinic LiMnBO₃ as a Li Intercalation Material*. Journal of the Electrochemical Society 2011. **158**: p. A309-A315.
80. A. Yamada, N.I., Y. Harada, S.i. Nishimura, Y. Koyama, I. Tanaka, *Lithium Iron Borates as High-Capacity Battery Electrodes*. Advanced Materials 2010. **22**: p. 3583-3587.
81. Pechini, P.M., *U.S. Patent, 3,330,697, 1967*.
82. Lin, J., et al., *Multiform Oxide Optical Materials via the Versatile Pechini-Type Sol-Gel Process: Synthesis and Characteristics*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(16): p. 5835-5845.
83. Thompson, M.S. and G.H. Wiseman, *Synthesis and microstructure of gel-derived varistor precursor powders*. Ceramics International, 1989. **15**(5): p. 281-288.
84. Tsay, J.-d. and T.-t. Fang, *Effects of Molar Ratio of Citric Acid to Cations and of pH Value on the Formation and Thermal-Decomposition Behavior of Barium Titanium Citrate*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(6): p. 1409-1415.
85. Quinelato, A.L., et al., *Synthesis and sintering of ZrO₂-CeO₂ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(15): p. 3825-3830.
86. Haines, J., *Thermal Methods of Analysis: Principles Applications and Problems*. Blackie Academic and Professional, London, 1995.

87. Wu, X.-L., et al., *LiFePO₄ Nanoparticles Embedded in a Nanoporous Carbon Matrix: Superior Cathode Material for Electrochemical Energy-Storage Devices*. *Advanced Materials*, 2009. **21**(25-26): p. 2710-2714.
88. Lowell S., S.J., Thomas M. and Thommes M. , *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Science Business Media New York, 2004.
89. Srivastava, N., T. Shripathi, and P.C. Srivastava, *Core level X-ray photoelectron spectroscopy study of exchange coupled Fe/NiO bilayer interfaced with Si substrate (Fe/NiO–nSi structure)*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2013. **191**(0): p. 20-26.
90. Jinga, C., et al., *Characterization of BaMg_{1/3}(Ta_{1-x}Nb_x)_{2/3}O₃ ceramics obtained by a modified Pechini method*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. **497**(1–2): p. 239-243.
91. da Conceição, L., N.F.P. Ribeiro, and M.M.V.M. Souza, *Synthesis of La_{1-x}Sr_xMnO₃ powders by polymerizable complex method: Evaluation of structural, morphological and electrical properties*. *Ceramics International*, 2011. **37**(7): p. 2229-2236.
92. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. JOHN WILEY & SONS, 2001.
93. Rama Rao, G.V., et al., *Synthesis of YBa₂Cu₃O₇ through different gel routes*. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995. **217**(2): p. 200-208.
94. Y. Ochoa, Y.O., M. Vargas, J. E. Rodríguez Páez, *Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini*. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*., 2009. **3**: p. 931-937.
95. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, New York, 1978.
96. Bruce, P.G., B. Scrosati, and J.-M. Tarascon, *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. **47**(16): p. 2930-2946.
97. Mukherjee, R., et al., *Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries*. *Nano Energy*, 2012. **1**(4): p. 518-533.
98. Kushnir, D. and B.A. Sandén, *Multi-level energy analysis of emerging technologies: a case study in new materials for lithium ion batteries*. *Journal of Cleaner Production*, 2011. **19**(13): p. 1405-1416.
99. Sing, K.E., D.; Haul, R.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. , *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. *Pure Appl. Chem.* , 1985. **57**(4): p. 603-619.
100. Cho, J., *Porous Si anode materials for lithium rechargeable batteries*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(20): p. 4009-4014.
101. Zhao, C., et al., *Sulfur-infiltrated porous carbon microspheres with controllable multi-modal pore size distribution for high energy lithium-sulfur batteries*. *Nanoscale*, 2014. **6**(2): p. 882-888.
102. Fu, Y., et al., *Hierarchical porous Li₄Mn₅O₁₂ nano/micro structure as superior cathode materials for Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2014. **261**(0): p. 306-310.
103. Zhu, X., et al., *Porous LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ microspheres with different pore conditions: Preparation and application as cathode materials for lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2014. **261**(0): p. 93-100.

104. Qin, G., Q. Ma, and C. Wang, *A porous C/LiFePO₄/multiwalled carbon nanotubes cathode material for Lithium ion batteries*. *Electrochimica Acta*, 2014. **115**: p. 407-415.
105. Ottaviani, M., et al., *The electrochromic characteristics of titanium oxide thin film electrodes*. *Solid State Ionics*, 1986. **20**(3): p. 197-202.
106. Kim, J. and A. Manthiram, *A manganese oxyiodide cathode for rechargeable lithium batteries*. *Nature*, 1997. **390**(6657): p. 265-267.
107. Lucas, P. and C.A. Angell, *Synthesis and Diagnostic Electrochemistry of Nanocrystalline Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ Powders of Controlled Li Content*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000. **147**(12): p. 4459-4463.
108. Kang, S.-H., J.B. Goodenough, and L.K. Rabenberg *Nanocrystalline Lithium Manganese Oxide Spinel Cathode for Rechargeable Lithium Batteries*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001. **4**(5): p. A49-A51.
109. Bueno, P.R. and E.R. Leite, *Nanostructured Li Ion Insertion Electrodes. 1. Discussion on Fast Transport and Short Path for Ion Diffusion*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(34): p. 8868-8877.
110. Bueno, P.R., et al., *Nanostructured Li Ion Insertion Electrodes. 2. Tin Dioxide Nanocrystalline Layers and Discussion on "Nanoscale Effect"*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(34): p. 8878-8883.
111. Wang, J., et al., *Size-dependent surface phase change of lithium iron phosphate during carbon coating*. *Nat Commun*, 2014. **5**.
112. Abouimrane, A., M. Armand, and N. Ravet, *Carbon Nano-Painting: Application to non-Phosphate Oxyanions, eg Borates*.
113. Zaghbi, K., et al., *LiFePO₄: From molten ingot to nanoparticles with high-rate performance in Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(24): p. 8280-8288.
114. Ravet, N., et al., *Electroactivity of natural and synthetic triphylite*. *Journal of Power Sources*, 2001. **97-98**: p. 503-507.
115. Bewlay, S.L., et al., *Conductivity improvements to spray-produced LiFePO₄ by addition of a carbon source*. *Materials Letters*, 2004. **58**(11): p. 1788-1791.
116. Cristian, J.a.S., Z., *Materials for lithium batteries*. Kluwer, Boston, 2000.
117. Christian Julien, G.A.N., *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*. Kluwer, Boston, 1994.
118. Bruce, P.J., *Solid State Electrochemistry*. Cambridge University Press, 1995.
119. Bo, S.-H., et al., *Degradation and (de)lithiation processes in the high capacity battery material LiFeBO₃*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(18): p. 8799-8809.
120. Tao, L., et al., *Preparation, structure and electrochemistry of LiFeBO₃: a cathode material for Li-ion batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(7): p. 2060-2070.
121. Aravindan, V. and M. Umadevi, *Synthesis and characterization of novel LiFeBO₃/C cathodes for lithium batteries*. *Ionics*, 2012. **18**(1-2): p. 27-30.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

M.C. Víctor Jesús Gallegos Sánchez

Candidato para el grado de

Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

TESIS: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN, PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS DE LiFeBO_3 /C, COMO CÁTODO PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE ION-LITIO.

Víctor Jesús Gallegos Sánche nació en Paraiso, Tabasco el 25 de diciembre de 1965, hijo de Victor Manuel Gallegos Alamilla y Rosa Sánchez Figueroa. Es egresado de la Facultad de Ciencia Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, con el grado de Ingeniero Químico en 1994 y Maestro en Ciencias Con orientación en Ingenieria Cerámica en el año de 1998. Actualmente labora en la UTE Generala Mariano Escobedo como maestro por asignatura.