



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Posgrado en Ciencias
(Ingeniería Química)**

“Análisis comparativo del efecto del método de síntesis de NMC (111) en sus propiedades electroquímicas en baterías de Ion de Li.”

Tesis que presenta:

Eduardo Luciano Jiménez Cabañas

Matrícula:

2223803210

Correo:

eduardoiq45@gmail.com

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Director de tesis:

Dr. Guadalupe Ramos Sánchez

Jurado:

Presidente: Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes

Secretaria: Dra. Paulina Mercedes Gonzalez Puente

Vocal: Dr. José Jarib Alcaraz Espinoza

Iztapalapa, Ciudad de México, 24 de Julio de 2025.

Agradecimientos

Agradecimientos a la Universidad Autónoma Metropolitana (Unidad Iztapalapa), por la oportunidad de llevar mi formación en la Licenciatura y Maestría. Al CONAHCYT por la beca otorgada durante la maestría **CVU:1256047** y al apoyo recibido por **CONAHCyT FORDECyT-PRONACES/1560340/2020**, Apoyos **LNC 2023-123** y Ciencia de Frontera **2023 CF-2023-G-918**.

A los miembros del comité evaluador, Dr. Hugo Ávila (UAM-I), Dra. Paulina Mercedes (CICATA-IPN) y Dr. José Jarib (UAM-I), por dedicar su tiempo a la revisión de este escrito y por sus valiosas aportaciones para mejorarlo.

Al Dr. Guadalupe Ramos Sánchez, por compartir su tiempo, conocimientos y por su paciencia a lo largo de todo proceso académico.

Al Dr. Orlando Ugalde, gracias por el apoyo durante el desarrollo en este proyecto y en compartir su experiencia en cada etapa del proceso.

Al M. en C. Brando Alexis, por su apoyo incondicional a lo largo de este proyecto y por la amistad que me ha ofrecido en el camino.

A la Ing. Química Wendy Jazmín y al Dr. José Jarib, quienes siempre me motivaron a seguir adelante y a no rendirme, incluso cuando las circunstancias no eran favorables. Gracias por ayudarme a ver las situaciones difíciles como retos y no como obstáculos, desde los tiempos del proyecto terminal.

A mis amig@s y compañeros: Adri, Ángel, Alexis, Arturo (Arturrr), Mari, Carlos (chino), Dr. Alfonzo, Dr. Jarib, Dr. Orlando, Dr. Harry, Dr. Osiris, Dr. Ignacio, Luciano, Dani, Francisco, Selene, Diana, Lalo, Nora, así como a mis colegas de la UAM-I. Gracias por acompañarme en este proceso. Y una sincera disculpa a quienes no mencioné, pero que también formaron parte importante de este camino.

¡Gracias!



Resumen

El incremento en la demanda de baterías de Ion-Li (LIB) ha intensificado la investigación sobre sus componentes, particularmente el cátodo, debido a su impacto crítico en el rendimiento, costo y vida útil de estas baterías. Entre los materiales catódicos, el NMC(111) destaca por su estructura laminar y su capacidad en ofrecer una alta densidad energética y estabilidad térmica. Sin embargo, para obtener el cátodo se requiere de obtener el material catódico (material activo) a partir del método de síntesis. Pero presenta desafíos, ya que el método de síntesis en estado sólido, hidrotermal o coprecipitación, influye directamente en sus propiedades del material y su desempeño electroquímico. A pesar de su importancia, existe una falta de estudios comparativos estandarizados que analicen estos métodos bajo condiciones controladas, lo que dificulta la identificación de relaciones claras entre las propiedades del material y el desempeño electroquímico.

Esta investigación tuvo como objetivo comparar los tres métodos de síntesis en estado sólido, hidrotermal y coprecipitación para la obtención de NMC, estableciendo parámetros fijos (900°C durante 18 horas en el tratamiento térmico y utilizando hidróxido de amonio como agente precipitante) y evaluando su impacto en la cristalinidad, morfología, composición química y comportamiento electroquímico.

Los resultados demostraron diferencias significativas entre los métodos: estado sólido produjo partículas irregulares con baja cristalinidad ($\text{LiNi}_{0.24}\text{Mn}_{0.53}\text{Co}_{0.27}\text{O}_2$) y un rendimiento electroquímico limitado; el método hidrotermal mejoró la cristalinidad pero modificó la composición ($\text{LiNi}_{0.24}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.41}\text{O}_2$), logrando una mayor retención de carga después de 27 ciclos, aunque con una capacidad inferior a la esperada; finalmente, el método de síntesis por coprecipitación genera la composición $\text{LiNi}_{0.32}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, con alta cristalinidad y partículas más pequeñas, lo que generó una mejor capacidad de carga/descarga, aunque con una retención de carga/descarga inferior en comparación con el material por hidrotermal.

Palabras clave: Método de síntesis, fase, desorden catiónico, cristalinidad, morfología, composición química, capacidad específica, retención de carga y eficiencia coulombica.

Índice

Agradecimientos	3
Resumen	4
Introducción.....	10
Capítulo 1	13
1.1 Marco teórico.....	13
1.1.1 Baterías de Ion-Li (LIB).....	13
1.2 Estado del arte	14
1.2.1 Materiales catódicos	14
1.2.2 Estructura cristalina del NMC	17
1.2.3 Métodos de síntesis.....	19
Capítulo 2	25
2.1 Definición del problema	25
2.2 Hipótesis	25
2.3 Objetivos.....	26
2.3.1 Objetivo general	26
2.3.2 Objetivos particulares	26
Capítulo 3	27
3.1 Método de síntesis en estado sólido	29
3.2 Método de síntesis hidrotermal	31
3.3 Método de síntesis por coprecipitación	33
3.4 Preparación del material catódico.....	35
3.5 Metodología del ensamble.....	37
Capítulo 4	39
4.1 Caracterización por difracción de rayos X (XRD)	40
4.2 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	44
4.3 Caracterización electroquímica	48
4.3.1 Perfil de carga/descarga	48
4.3.2 Perfil de diferencial de capacidad (dQ/dV)	52
4.3.3 Retención de carga/descarga.....	54
4.3.4 Eficiencia coulombica	57

Capítulo 5	59
5.1 Conclusiones.....	59
Apéndice	61
Bibliografía.....	62
Anexos	68
A.1 Planos cristalográficos del NMC	68
A.2 Bibliografía.....	69
A.3 Disponibilidad de equipos	72
A.4 Técnicas de caracterización	74
A.5 Cambios de parámetros del método síntesis en estado sólido	75
A.6 Resultados de difracción de rayos X : Influencia de los parámetros del método de síntesis en estado sólido.....	76
A.7 Resultados de difracción de rayos X : Influencia de los parámetros del método de síntesis hidrotermal.....	80
A.8 Tamaño de cristalita y distancia interplanar	83
A.9 Perfil de dQ/dV del primer ciclo	84
A.10 Conceptos	87
A.11 Composición de EDS.....	89
A.12 Resultados de los materiales catódicos con respecto a la espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	91

Lista de Figuras

Figura I. I Proyección de los tipos de transporte de cero emisiones en México para el 2038. El gráfico fue elaborado con base en la referencia [1].	10
Figura 1. 1 Proceso de carga/descarga de una batería de Ion-Li [3], [4].	13
Figura 1. 2 Estructura laminar del NMC. Donde los átomos de oxígeno están representados en rojo, los átomos de litio en verde y los metales de transición en azul, gris y rosa. (Imagen ilustrada con Vesta)	17
Figura 3. 1 Desarrollo experimental para el proyecto	27
Figura 3. 2 Método de síntesis en estado sólido mediante dos vías en forma de polvo (color naranja) y de pastilla (color rojo).	29
Figura 3. 3 Método de síntesis por hidrotermal.	31
Figura 3. 4 Método de síntesis por coprecipitación.	34
Figura 3. 5 Preparación del material catódico.	35
Figura 3. 6 Semi-celda tipo combi (EL-CELL).	37
Figura 4. 1 Diagrama del orden de los resultados experimentales.	39
Figura 4. 2 Difracción de rayos X de los materiales obtenidos mediante el método de síntesis en: estado sólido, hidrotermal, coprecipitación y comercial.	40
Figura 4. 3 Micrografías del LiNiMnCoO ₂ obtenidas mediante el método de síntesis por a) estado sólido, b) hidrotermal y c) coprecipitación, con aumentos de (x300, x400). Después del tratamiento térmico a 900 °C durante 18 horas	44
Figura 4. 4 Micrografías del LiNiMnCoO ₂ obtenidas mediante la síntesis por: a) estado sólido, b) hidrotermal y c) coprecipitación, con aumentos de (x1200, x1500). Después del tratamiento térmico a 900 °C durante 18 horas.	45
Figura 4. 5 Micrografías del LiNiMnCoO ₂ obtenidas mediante síntesis por el método por a) estado sólido, b) hidrotermal y coprecipitación, con aumentos de (x5000). Tratamiento térmico a 900 °C durante 18 horas.	46
Figura 4. 6 Comparación del comportamiento de OCV en materiales NMC sintetizados por el método de síntesis en estado sólido, hidrotermal y coprecipitación.	48
Figura 4. 7 Perfiles de carga/descarga del material catódico NMC obtenido por el método de síntesis en: a) estado sólido, b) hidrotermal, c) coprecipitación y d) comercial en el sistema Li ⁺ 1M LiPF ₆ (EC:DMC:EMC) (Material activo-C45-PVDF:80:10:10 wt %) a C/10 a 25 °C en una ventana de 2.8 - 4.25 V.	50
Figura 4. 8 Perfiles de dQ/dV del material catódico NMC obtenido por el método de síntesis a) estado sólido, b) hidrotermal, c) coprecipitación y d) comercial en el sistema Li ⁺ 1M LiPF ₆ (EC:DMC:EMC) (Material activo-C45-PVDF:80:10:10 wt %) a C/10 a 25 °C en una ventana de 2.8 - 4.25 V.	52
Figura 4. 9 Perfil de porcentaje de retención de carga del material catódico NMC obtenido por el método de síntesis en estado sólido (rojo), hidrotermal (verde), coprecipitación (azul) y comercial en el sistema (negro) Li ⁺ 1M LiPF ₆ (EC:DMC:EMC) (Material activo-C45-PVDF:80:10:10 wt %) a C/10 a 25 °C.	54

Figura 4. 10 Perfil de porcentaje de retención de descarga del material catódico NMC obtenido por el método de síntesis en estado sólido (rojo), hidrotermal (verde), coprecipitación (azul) y comercial en el sistema (negro) Li° 1M LiPF_6 (EC:DMC:EMC) (Material activo-C45-PVDF:80:10:10 wt %) a C/10 a 25 °C.....	55
Figura 4. 11 Eficiencia coulombica del material catódico NMC obtenido por el método de síntesis en estado sólido (rojo), hidrotermal (verde), coprecipitación (azul) y comercial en el sistema (negro) Li° 1M LiPF_6 (EC:DMC:EMC) (Material activo-C45-PVDF:80:10:10 wt %) a C/10 a 25 °C.....	57
Figura A. 1 Planos cristalográfico del material del NMC.	68
Figura A. 2 Estrategia de ajuste de parámetros de tiempo y temperatura para el método de síntesis en estado sólido.....	75
Figura A. 3 Efecto del polvo y pastilla por el método de síntesis en estado sólido.	77
Figura A. 4 Difractogramas de los materiales obtenidos por el método de síntesis en estado sólido, variando temperatura y tiempo del tratamiento térmico.....	78
Figura A. 5 Difracción de rayos X del material catódico obtenido mediante la síntesis en estado sólido, cambiando solo el precursor de cobalto.	79
Figura A. 6 Difracción de rayos X (XRD) del material catódico NMC, con dos tipos de agentes quelantes a) urea e b)hidróxido de amonio.....	80
Figura A. 7 Micrografías del material NMC sintetizado mediante el método de síntesis hidrotermal utilizando urea como agente quelante. Con aumentos de x 550, x 2700 y x5000.	82
Figura A. 8 Perfil de dQ/dV del primer ciclo correspondiente al material obtenido por el método de síntesis por estado sólido.	85
Figura A. 9 Perfil de dQ/dV del primer ciclo correspondiente al material obtenido por el método de síntesis hidrotermal.....	85
Figura A. 10 Perfil de dQ/dV del primer ciclo correspondiente al material obtenido por el método de síntesis coprecipitación.....	86
Figura A. 11 Perfil de dQ/dV del primer ciclo correspondiente al material comercial.....	86
Figura A. 12 Patrones de EDS del material NMC sintetizado mediante el método de síntesis en estado sólido.	89
Figura A. 13 Patrones de EDS del material NMC sintetizado mediante el método de síntesis hidrotermal.....	89
Figura A. 14 Patrones de EDS del material NMC sintetizado mediante el método de síntesis hidrotermal (urea).	89
Figura A. 15 Patrones de EDS del material NMC sintetizado mediante el método de síntesis por coprecipitación.	90
Figura A. 16 Perfil de OCV en materiales NMC sintetizado por el método de síntesis hidrotermal (urea).....	92

Lista de Tablas

Tabla 1. 1 Ventana de potencial y capacidad específica de los materiales catódicos [15] (x,y,z representan la proporción de cada metal).	15
Tabla 1. 2 Características de cada elemento del NMC, retomado de [27].	16
Tabla 1. 3 Planos cristalinos del material NMC y sus características [19], [30], [31], [32], [33].	18
Tabla 1. 4 Las ventajas y desventajas de los métodos de síntesis [28],[35],[36].	19
Tabla 1. 5 Efecto de los parámetros de cada método de síntesis en estado sólido, hidrotermal y coprecipitación [33], [36], [37], [18].	20
Tabla 1. 6 Parámetros del método de síntesis en a) estado sólido , b) hidrotermal y por c) coprecipitación.....	22
Tabla 1. 7 Parámetros en la preparación del slurry del método de síntesis en a) estado sólido, b) hidrotermal y c) coprecipitación	24
Tabla 4. 1 Resultados experimentales de las correlaciones de intensidades obtenidas mediante el método de síntesis en: estado sólido , hidrotermal y coprecipitación.....	42
Tabla 4. 2 Composición química del material catódico obtenido por el método de síntesis en estado sólido, hidrotermal y coprecipitación.....	47
Tabla A. 1 Parámetros empleados en el método de síntesis en estado sólido.....	69
Tabla A. 2 Parámetros empleados en el método síntesis hidrotermal.	70
Tabla A. 3 Parámetros empleados en el método de síntesis por coprecipitación.	71
Tabla A. 4 Equipos utilizados durante el desarrollo experimental.	72
Tabla A. 5 Técnicas de caracterización para el material sintetizado	74
Tabla A. 6 Resultados experimentales de las correlaciones de intensidades del difractograma del método de síntesis en estado sólido	79
Tabla A. 7 Resultados experimentales de las correlaciones de intensidades.....	81
Tabla A. 8 Composición química del NMC hidrotermal usando urea como agente quelante	82
Tabla A. 9 Distancia interplanar (A°) de los materiales catódicos.	83
Tabla A. 10 Tamaño de cristalita (nm) para cada material catódico.....	84
Tabla A. 11 Intensidades de los picos anódico y catódico durante el primer ciclo	86

Introducción

El sector automotriz ocupa el segundo lugar en el consumo de combustibles fósiles, con una participación del 32.52 % a nivel mundial y 38.87 % a nivel nacional, lo que ha generado interés en desarrollar tecnologías con menor impacto ambiental, por ejemplo, el automóvil eléctrico [1]. La industria del transporte eléctrico a nivel mundial ha experimentado un crecimiento sostenido en los últimos años; se ha reportado que para el año 2025, se comercialicen cerca de 10 millones de vehículos eléctricos y para el año 2040 las ventas superen los 65 millones, implicando un incremento de 6.5 veces [2].

Tan solo en México, un estudio llevado por la Secretaría de Energía (SENER) analizó la transición del transporte eléctrico en los próximos años. En el año 2016 se registraron aproximadamente 200,000 unidades en el país; sin embargo, las proyecciones para el año 2038 estiman que el número de unidades podría alcanzar los 6.4 millones de unidades acumuladas, en las diversas categorías que se ilustra en la Figura I. I [1].

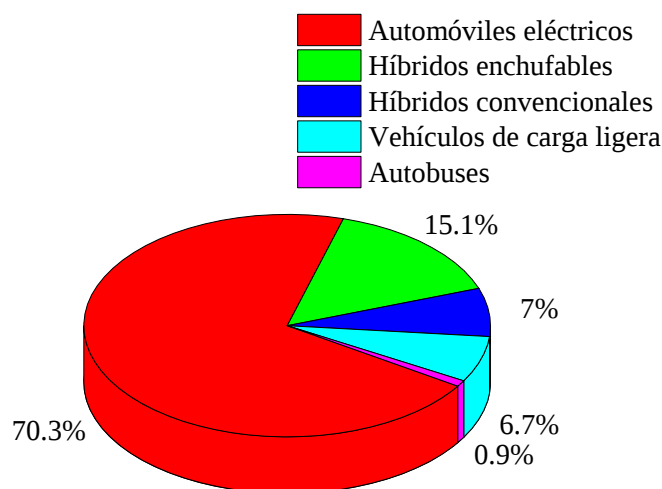


Figura I. I Proyección de los tipos de transporte de cero emisiones en México para el 2038. El gráfico fue elaborado con base en la referencia [1].

Debido al incremento en la demanda de baterías de Ion-Li (LIB), ha impulsado la investigación de sus componentes, particularmente el cátodo, debido a su contribución en el desempeño de la batería. Este componente no solo determina la capacidad de almacenamiento de energía, sino que influye en el costo total de la batería, la vida útil (ciclabilidad), etc. Entre los materiales catódicos se encuentra el NMC (111), cuyas propiedades tiene una estructura laminar y su composición tiene un equilibrio entre la densidad energética, ciclabilidad, estabilidad térmica y un costo competitivo.

Para obtener el cátodo, se requiere principalmente de dos etapas, la primera es obtener el material activo mediante algún método de síntesis, por ejemplo, en : estado sólido, hidrotermal o coprecipitación y la segunda etapa consiste en preparar el material activo para ser transformado en un cátodo.

- ✦ La primera etapa, implica el desafío en la selección del método de síntesis y en comparar los distintos métodos de síntesis mediante los resultados reportados como la cristalinidad, morfología y composición química. Sin embargo, la comparación entre los métodos de síntesis enfrenta desafíos debido a la variabilidad de los parámetros reportados, por ejemplo: el tipo de precursores (óxidos, sulfatos, hidróxidos, nitratos), así como cambios en la temperatura y tiempo en el tratamiento térmico, el tipo de agente precipitante, la relación de concentraciones, etc.
- ✦ La segunda etapa, implica el desafío en las variaciones en la preparación del material catódico. Además, expone la omisión de datos durante el desarrollo experimental y presenta diferencias durante su evaluación electroquímica. Durante ambas etapas, en ocasiones se observan limitaciones, ya que algunos estudios se enfocan únicamente en la parte del material, dejando de lado el desempeño electroquímico, o bien, solo reportan algunas técnicas de caracterización, dependiendo del interés del autor en lo que desea destacar.

Este trabajo tiene como objetivo en determinar el efecto de tres métodos de síntesis (estado sólido, hidrotermal y coprecipitación) en materiales de NMC (111), la cual se evaluó tres aspectos clave la fase cristalina, morfología, composición química y el impacto en el desempeño electroquímico.

Para analizar su impacto en el material catódico, se implementó técnicas como: difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS). Y para la evaluación del desempeño electroquímico, se realizaron pruebas galvanostáticos, perfiles dQ/dV , eficiencia coulombica y retención de capacidad. Los resultados de esta investigación proporcionarán criterios fundamentales en la comparación de los métodos de síntesis.

Capítulo 1

1.1 Marco teórico

1.1.1 Baterías de Ion-Li (LIB)

El funcionamiento de las baterías de Ion-Li, se basa en reacciones reversibles de óxido-reducción en los electrodos.

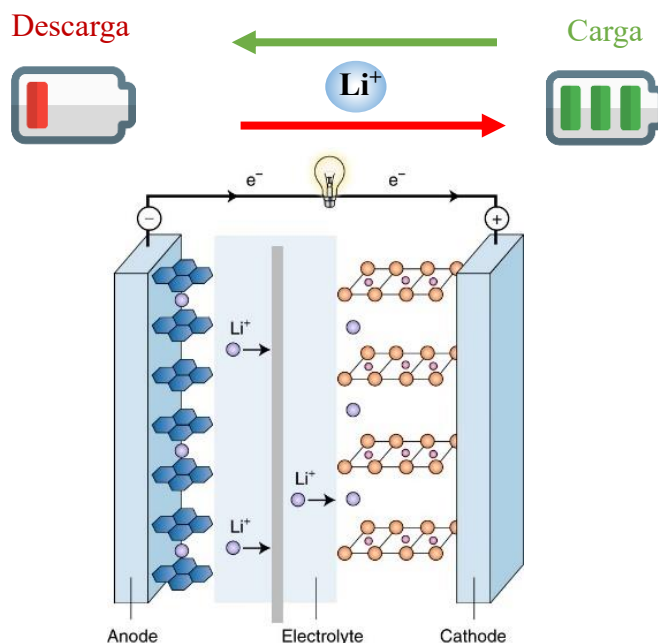
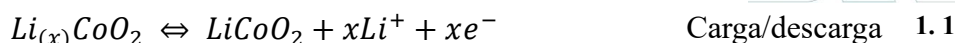


Figura 1. 1 Proceso de carga/descarga de una batería de Ion-Li [3], [4].

Como se muestra en la **Figura 1. 1**, el sistema se compone por cuatro componentes importantes: i) un ánodo compuesto de grafito (C_6) depositado sobre un colector de corriente de cobre, la cual se encarga de aceptar o liberar los iones de litio y electrones, durante su funcionamiento, ii) un cátodo constituido por materiales catódicos (por ejemplo: $LiCoO_2$, $LiNi_xMn_yCo_zO_2$, $LiNi_xAl_yCo_zO_2$, etc.) depositados sobre un colector de corriente de aluminio, los materiales catódicos presentan una estructura cristalina que permite la intercalación/desintercalación de los iones Li^+ . Este proceso también está ligado con el cambio del estado de oxidación de los metales de transición. Tomando, como ejemplo el $LiCoO_2$, una de las primeras baterías comercializadas por SONY (1991) [5], [6], la reacción puede presentarse mediante la ecuación (1.1):



Donde el cobalto (Co) experimenta un cambio en el estado de oxidación de Co^{+3} a Co^{+4} durante el proceso de carga/descarga, iii) un separador de fibra de vidrio ubicado entre ambos electrodos, cuya función es evitar el cortocircuito y permitir el paso iónico Li^+ y el iv) un electrolito conformado por una sal de litio ($LiPF_6$) en solventes orgánicos, que permitirá la movilidad de los iones de litio entre los electrodos [7], [8].

1.2 Estado del arte

1.2.1 Materiales catódicos

El cátodo es un componente clave en el almacenamiento de energía y su desempeño influye directamente en el funcionamiento de la batería. En las baterías de Ion-Li (LIB) marcaron un avance significativo al proporcionar una densidad de energía superior, que varía entre 100 y 250 Wh/kg, además de ofrecer un número mayor de ciclos de carga/descarga y tiempo de carga más rápidos. Sin embargo, el desempeño de las baterías depende en gran medida de los materiales empleados en el cátodo [9], [10], [11].

Dentro de la categoría de las LIB (**Tabla 1. 1**), los materiales catódicos más comunes se encuentran el litio-ferrofosfato (LFP), conocido por su buena estabilidad térmica y ciclabilidad. Sin embargo, su ventana de potencial de operación se restringe entre 2.0 a 3.7 V, lo cual puede limitar su densidad energética [12].

En contraste, las baterías tipo óxido de níquel-cobalto-aluminio de litio (NCA) y óxido de níquel-manganeso-cobalto de litio (NMC) operan en una ventana de potencial más amplia, aproximadamente de 3.0 a 4.2 V, lo que les confiere una mejor capacidad de almacenamiento de energía por unidad de peso del material catódico. Los materiales anteriores presentan mejores propiedades debido a su estructura cristalina en capas (óxido laminar), esta disposición bidimensional favorece la difusión de los iones de litio (Li^+) a través de la red cristalina [13]. A pesar de que las baterías NCA presentan una mayor capacidad de almacenamiento debido a la alta concentración de níquel en su estructura, han reportado que las baterías NMC ofrecen ventajas equilibradas entre la estabilidad cíclica y seguridad [14], [15], [16].

Tabla 1. 1 Ventana de potencial y capacidad específica de los materiales catódicos [15] (x,y,z representan la proporción de cada metal).

Material catódico	Abreviatura	Potencial (V)	Capacidad específica experimental (mAhg ⁻¹)
LiFePO ₄	LFP	2.0 -3.7	150-160
LiNi _x Co _y Al _z O ₂	NCA	2.5-4.2	200-220
LiNi _x Mn _y Co _z O ₂	NMC	2.5-4.2	160-200

Los óxidos de níquel-manganeso-cobalto de litio (NMC) se expresan mediante la estequiométrica característica de LiNi_xMnCoO₂ donde “x”, “y” y “z” representan las proporciones de níquel, manganeso y cobalto, respectivamente. Esta composición varía en materiales como el NMC (111), NMC (532), NMC (622) y NMC (811). En particular, han reportado que el aumento en la proporción de níquel lo asocian con un aumento en la capacidad específica, debido a la participación del níquel (Ni²⁺/Ni⁴⁺) en los procesos de carga/descarga. Pero presentan desafíos el cátodo como la estabilidad estructural, reacciones parasitarias con el electrolito, formación de rocas en la superficie, mezcla catiónica y disolución de los metales [17][18][13][19]. Lo anterior implica la necesidad de establecer condiciones más rigurosas durante el proceso de síntesis y el manejo del material catódico, dado que han reportado que la interacción del material catódico rico en níquel con el dióxido de carbono y la humedad ambiental podría generar impurezas superficiales, generando el carbonato de litio e hidróxido de litio, lo que podría comprometer su comportamiento electroquímico [20] [21].

En el caso del material catódico NMC (111), la proporción de cada metal es del 33%, lo que permite alcanzar una capacidad específica en el rango de 140-150 mAhg⁻¹, dentro de una ventana de potencial de 2.8V a 4.2 V [12], [22].

En la **Tabla 1. 2** se muestra cual el rol específico de cada metal en el desempeño electroquímico: el níquel podría participar en la capacidad de almacenamiento [22], [23], el manganeso podría contribuir a la estabilidad química, lo que contribuiría en prevenir la alta degradación durante los ciclos [24], [25] y por último el cobalto podría contribuir en la estabilidad estructural y la conductividad eléctrica, lo que mejora la transferencia de electrones durante el proceso de carga/descarga [26], [27], [28].

Tales características hacen que el NMC (111) ofrecen un equilibrio entre estabilidad estructural, rendimiento electroquímico y costo, convirtiéndolo en un sistema ideal para estudiar el efecto del método de síntesis. Además, el NMC (111) presenta una menor sensibilidad a las condiciones ambientales durante la preparación del material catódico, en comparación con materiales con mayor proporción de níquel.

Tabla 1. 2 Características de cada elemento del NMC, retomado de [27].

Características	Orden descendente
Estabilidad química	$Mn > Ni > Co$
Estabilidad estructural	$Co > Ni > Mn$
Conductividad eléctrica	$Co > Ni > Mn$
Abundancia	$Mn > Ni > Co$
Menor huella ambiental	$Mn > Ni > Co$

1.2.2 Estructura cristalina del NMC

En lo que respecta la estructura del NMC, se caracteriza por tener una red cristalina de tipo laminar, en la cual los átomos de níquel, manganeso y cobalto están organizados en capas superpuestas. Entre dichas láminas se encuentran los iones de litio (Li^+), que se desplazan durante los ciclos de carga y descarga, permitiendo el almacenar y liberar energía, como se ilustra en la **Figura 1. 2** [4], [27], [29].

La estructura laminar, posee las siguientes características:

- ☐ Proporciona una densidad volumétrica de energía elevada debido a la difusión de los iones de litio.
- ☐ Permite alcanzar una alta capacidad máxima, debido a la facilidad de extracción y reinsertión de los iones de litio (Li^+) en la estructura cristalina.

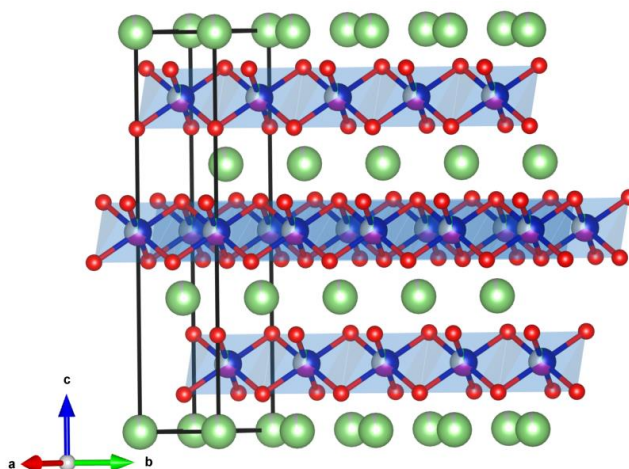


Figura 1. 2 Estructura laminar del NMC. Donde los átomos de oxígeno están representados en **rojo**, los átomos de litio en **verde** y los metales de transición en **azul**, **gris** y **rosa**. (Imagen ilustrada con Vesta)

Además, la red cristalina (**Figura 1. 2**) pertenece al grupo espacial R-3m, que corresponde a una celda hexagonal con parámetros cristalográficos definidos por $a=b \neq c$ y ángulos de $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ [19]. Este grupo espacial, la notación indica una estructura romboédrica, donde el número (3) representa una rotación de 120° y la letra (m) señala la presencia de un plano espejo.

Mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD), se obtiene un patrón de difracción de rayos X, donde cada pico representa la reflexión de cada de los planos cristalográficos (hkl). En la **Tabla 1. 3** se muestran los planos cristalinos del NMC, junto con la intensidad relativa de cada pico y sus características. En el **Anexo 1** se muestra visualmente los planos cristalográficos del NMC.

Tabla 1. 3 Planos cristalinos del material NMC y sus características [19], [30], [31], [32], [33].

Planos (h k l)	Intensidad del pico (Alto/Mediano/Bajo)	Características
(003)	Alto	☑ Cuando la relación $\frac{I_{(003)}}{I_{(104)}} > 1.2$, lo asocian con un buen ordenamiento laminar y la disminución de la mezcla catiónica entre los iones Li^+ y Ni^{2+} [34].
(104)	Mediano	
(101)	Mediano-Bajo	☑ Una relación menor $\frac{I_{(006)}+I_{(102)}}{I_{(101)}}$ indica un buen ordenamiento de las capas de ion de litio [34].
(006)	Bajo	☑ La fusión de los picos $I_{(006)}$ y $I_{(102)}$, puede indicar la fase espinela. ☑ La formación de los dobletes $I_{(006)}$ y $I_{(102)}$ puede indicar buena cristalinidad.
(102)	Mediano	
(105)	Bajo	☑ No hay reporte en la literatura.
(107)	Bajo	☑ No hay reporte en la literatura.
(108)	Bajo	☑ El aumento de la relación $\frac{I_{(108)}}{I_{(110)}}$, está asociado con la disminución del parámetro (a) de la celda. ☑ La formación de los picos $I_{(108)}$ y $I_{(110)}$, indica una estructura hexagonal ordenada.
(110)	Bajo	

1.2.3 Métodos de síntesis

El material NMC puede obtenerse mediante el método de síntesis en estado sólido, hidrotermal y coprecipitación. Cada método presenta diferentes niveles de complejidad, reproducibilidad, costo de proceso y capacidad de escalabilidad industrial, etc. En la **Tabla 1. 4** se muestra las ventajas y desventajas, por ejemplo: el método en estado sólido se caracteriza por su simplicidad y bajo costo de operación, aunque requiere un alto consumo de energía generando un impacto en la calidad del material sintetizado. El método de síntesis hidrotermal, en cambio favorece la formación de materiales con alta cristalinidad y tamaños de partículas más uniformes, aunque existen retos asociados al escalamiento. En comparación con el método de síntesis por coprecipitación reportan un control en la mezcla a nivel atómico y en la morfología del material, pero requiere un control riguroso en los parámetros durante la formación de los productos intermediarios (precipitado) y además los tiempos de precipitación son largos.

Tabla 1. 4 Las ventajas y desventajas de los métodos de síntesis [28],[35],[36].

Método de síntesis	Ventajas	Desventajas
Estado sólido	❖ Proceso simple. ❖ Bajo costo de operación.	❖ Tiempo largo de molienda. ❖ Consumo alto de energía calorífica. ❖ Facilidad en mezclar impurezas.
Hidrotermal	❖ Tiempo corto de reacción. ❖ Tamaño de partícula. ❖ Aumento en la cristalinidad.	❖ Proceso de escalamiento es complicado. ❖ Tiempos largos de operación en la autoclave. ❖ Depende del rendimiento de la autoclave.
Coprecipitación	❖ Control en la morfología. ❖ Mezcla homogénea a escala atómica [18].	❖ Tiempo largo durante la precipitación. ❖ Produce concentraciones locales. ❖ Impurezas durante la precipitación.

Se puede identificar ciertas ventajas y desventajas en los diferentes métodos de síntesis, las cuales están estrechamente relacionadas con los parámetros específicos de cada uno. En la **Tabla 1. 5**, se presentan los parámetros clave de cada método y su efecto sobre las características del material. Es posible observar que dichos parámetros influyen directamente en las propiedades fisicoquímicas del material y en el desempeño electroquímico.

Un factor común en los tres métodos de síntesis es la influencia del tiempo y temperatura durante el tratamiento térmico, ya que ambos parámetros desempeñan un papel clave en la formación de la estructura cristalina. Por otro lado, en los métodos hidrotermal y por coprecipitación, el tipo de agente precipitante utilizado puede afectar significativamente la morfología, el tamaño de partícula y la distribución atómica dentro de la estructura cristalina.

Tabla 1. 5 Efecto de los parámetros de cada método de síntesis en estado sólido, hidrotermal y coprecipitación [33], [36], [37], [18].

Método de síntesis	Parámetros	Efecto
Estado sólido	Tiempo de sinterización.	❖ Disminuye la mezcla catiónica. ❖ Facilita la formación ordenada de la estructura hexagonal.
	Temperatura de sinterización.	❖ Influye en la cristalinidad del material.
	Tiempo de mezclado.	❖ Podría generar un mejor contacto entre las partículas.
	Frecuencia mecánica.	❖ Disminuye el tamaño de la partícula.
Hidrotermal	Tiempo en la autoclave.	❖ Tiempos prolongados podría aumentar la cantidad del precipitado.
	Secado/Enjuague.	❖ Elimina las impurezas.
	Temperatura en la autoclave.	❖ Afecta en la nucleación y el crecimiento del material. ❖ Evita la formación de fases secundarias.
	Agente quelante.	❖ Formación de complejos
Coprecipitación	Temperatura en el reactor.	❖ Impacta en el crecimiento de las partículas. ❖ A temperaturas no adecuadas, forma fases no deseadas en la fase cristalina.
	pH.	❖ Controla la nucleación y el crecimiento de las partículas. ❖ En el rango de pH 11.0–11.2, produce el crecimiento de partículas de manera uniforme y de forma esférica.
	Agente precipitante.	❖ Modifica la morfología y el tamaño de la partícula
	Agitación.	❖ Uniformidad de granos y tiene una aglomeración homogénea.
	Atmosfera en la precipitación.	❖ Evita la formación de las impurezas.
	Tiempo de agitación.	❖ Evita la formación de aglomeraciones irregulares.

Podemos notar la existencia de cambios en los parámetros involucrados en cada método de síntesis para formar el NMC. Esto plantea diversas interrogantes sobre el impacto verdadero de cada método de síntesis al momento de compararlos, debido a que existen diferencias en los precursores, el agente quelante, tiempos de precipitación, temperatura durante el tratamiento térmico, etc. Por ello, resulta crucial realizar una comparación entre los métodos de síntesis, ya que permite identificar cómo las diferencias en los parámetros afectan las propiedades estructurales, morfológicas, composición química y el desempeño electroquímico de los materiales. Además, facilita la identificación de los beneficios, limitaciones y desafíos de cada método de síntesis, contribuyendo al desarrollo de procedimientos reproducibles y confiables.

En este contexto, la **Tabla 1. 6** resume los cambios de parámetros de cada método de síntesis para obtener el material NMC (111). Por el método de síntesis en estado sólido (**Tabla 1. 6 a**), se observa el tiempo de molienda que ronda de 2 a 3 horas, además podemos notar que en ciertos artículos no reportan este parámetro. En la etapa del tratamiento térmico, se tiene dos aspectos clave: la primera es que ninguno de los artículos consultados especifica en su metodología experimental si la síntesis se realizó en forma de polvo o pastilla y la segunda es el tratamiento térmico la cual se divide en dos tratamientos que ronda una temperatura entre 350°C a 500°C durante 5 a 10 horas y 700°C a 1000 °C en un tiempo de 4 a 24 horas.

Para el método de síntesis por hidrotermal (**Tabla 1. 6**) presenta una cantidad mayor de parámetros, desde el tipo de agentes quelantes (hidróxido de amonio, bicarbonato de amonio y etilenglicol), el tipo de sales metálicas (sulfatos, nitratos, oxalatos, hidróxidos). Además, se tiene diferencias en las concentraciones molares de las sales metálicas que van de 1.0 M a 2.0 M y en las concentraciones en el agente quelante que ronda de 2.0 M a 3.5 M. Por otro lado, se tiene las condiciones de operación de la autoclave, en la **Tabla 1. 6** se observa temperaturas de 160°C a 200°C dentro intervalos de tiempo de 10 a 24 horas. Asimismo, se observan cambios en los parámetros del tratamiento térmico, en la cual rondan de 400°C durante 10 horas, mientras que otros omiten esta fase. En cuanto en la segunda etapa, varía entre 400°C a 900°C, con tiempos que oscilan entre 4 y 12 horas afectando las características del material final.

Para el método de síntesis de coprecipitación (**Tabla 1. 6 c**), se observa una variación en las concentraciones de las sales metálicas que ronda de 0.6 M a 2.0 M, además se tiene la variación de concentraciones del agente precipitante de 0.36 M a 10 M y de igual manera se aprecia cambios en la concentración del ajustador de pH, las cuales oscilan entre 2.0 M hasta los 4.0 M. Respecto al tratamiento térmico, la literatura reporta dos etapas: una primera calcinación entre 480 °C y 500°C durante 5 horas y la segunda etapa con temperaturas entre 700°C y 1000°C con tiempos de 12 a 24 horas.

Los tres métodos de síntesis muestran diferencias significativas tanto en sus parámetros de operación como en las condiciones del tratamiento térmico. Estas variaciones podrían influir directamente en las propiedades del material y su comportamiento electroquímico, lo que a su vez representa una oportunidad para establecer correlaciones entre propiedades y su desempeño electroquímico.

Ref.	Año	Tiempo de molienda (h)	Tratamiento térmico	
			Primera etapa (°C/h)	Segunda etapa (°C/h)
[56]	2001	-	-	1000/12
[57]	2007	3	120/12	700/12
				800/12
				900/12
				950/12
[30]	2015	2	350/4	500/12
				850/12
				900/12
				950/12
[58]	2020	-	500/1	800/12

Ref.	Año	Agente quelante	Disolvente	Concentración (M)	Autoclave (°C/hr)	Tratamiento térmico	
						Primera etapa (°C/hr)	Segunda etapa (°C/hr)
[59]	2009	NH ₄ OH	H ₂ O	1:2	160/20	-	850/4
						-	850/6
						-	850/8
						-	850/10
[60]	2008	NaOH	H ₂ O	2:3.5	170/4 días	-	400/5
						-	800/5
[61]	2015	Oxalato de sodio	H ₂ O	1:3	140/10	-	900/12
					150/10		
					160/10		
					170/10		
					140/10		
					150/10		
					160/10		
					170/10		
[62]	2013	Bicarbonato de amonio	Etilenglicol	-	200/20	400/10	900/12

Ref.	Año	Agente precipitante (M)	Metales (M)	Estabilizador de pH (M)	Reactor (°C/hr)	Tratamiento térmico	
						Primera etapa (°C/hr)	Segunda etapa (°C/hr)
[63]	2008	0.36 M NH ₄ OH	2 M	2 M NaOH	40/24	500/5	700/12
							900/12
							1000/12
[64]	2006	0.4 M NH ₄ OH	2 M	2 M NaOH	50/24	480/5	850/12
[67]	2009	0.24 M NH ₄ OH	2 M	2 M Na ₂ CO ₃	40/12	500/5	850/12
[68]	2017	10 M NH ₄ OH	2M	4 M NaOH	52/-	-	850/12

Tabla 1. 6 Parámetros del método de síntesis en a) estado sólido , b) hidrotermal y por c) coprecipitación

La obtención del material catódico mediante el método de síntesis representa la primera etapa del proceso. Para evaluar su desempeño electroquímico, se requiere procesarlo para fabricar un electrodo mediante la preparación de un slurry. Esta suspensión este compuesto por el material catódico, un aglomerante polimérico y un conductor electrónico como carbón Super P o C-45. En la **Tabla 1. 7** se comparan, para los tres métodos de síntesis, las diferencias en: i) las proporciones del slurry, i) la ventana de potencial, iii) C-rate, iv) la capacidad específica durante el primer ciclo y v) la retención de carga.

En la **Tabla 1.7** se comparan diversos estudios que evalúan el desempeño electroquímico del material NMC sintetizado por los métodos de estado sólido, hidrotermal y coprecipitación. Se observan diferencias en las proporciones utilizadas en el slurry, compuesto por el material activo, un aglomerante y un conductor electrónico, lo cual puede influir significativamente en la capacidad específica.

En cuanto a la ventana de potencial, todos los métodos presentan rangos similares, entre 2.5 y 4.5 V. El C-rate varía según el estudio; en algunos casos no se reporta, mientras que en otros se emplean valores entre 0.1 C y 0.2 C. La capacidad de descarga durante el primer ciclo muestra una amplia dispersión, con valores que oscilan entre 110 y 170 mAh·g⁻¹, dependiendo del método y las condiciones específicas de prueba.

En cuanto a la retención de carga, varios estudios reportan valores superiores al 80 %; sin embargo, el número de ciclos evaluados varía considerablemente, desde 20 hasta 500 ciclos, y en algunos casos no se proporciona esta información. Estas diferencias reflejan cómo tanto el método de síntesis como las condiciones de evaluación pueden impactar significativamente en el rendimiento electroquímico del material.

Composición del slurry (MA C PVDF)	Ventana de potencial (V)	C-rate	Primera descarga (mAhg ⁻¹)	Retención de carga (%)
88:6:6 (MA AB PVDF)	2.5 - 4.2	-	150 (30°C)	-
75:15:10 (MA AB PVDF)	3.0-4.3	0.1	146	-
			146	-
			162	93.7 (20)
85:8:7 (MA CSP PVDF)	2.6 - 4.5	0.1	159	81.3 (20)
			110	-
			138	-
92.5: 5:1.51.5 (MA PVDF AB KB6)	2.7- 4.25	0.1	147	-
			137	-
92.5: 5:1.51.5 (MA PVDF AB KB6)	2.7- 4.25	0.1	45	-
			45	-

Composición del slurry (MA C PVDF)	Ventana de potencial (V)	C-rate (C)	Primera descarga (mAhg ⁻¹)	Retención de carga (%)
85:10:5 (MA AB PVDF)	2.8 - 4.5	0.2	148	85.9 (40)
			170	97.9 (40)
			160	92.5 (40)
			118	93.8 (40)
-	2.5 - 4.3	0.2	112	98.2 (30)
	2.5 - 4.6	0.2	180	92.3 (30)
80:10:10 (MA AB PVDF)	2.5 - 4.2	0.1	115	97.3 (100)
			145	89.9(100)
			145	93.4 (100)
			130	82.3(100)
	2.5 - 4.5		140	66.3 (100)
			170	76.8 (100)
			180	86.5 (100)
			160	59.3(100)
70:15:15 (MA AB&CSP PVDF)	2.5 - 4.5	0.1	170	-

Composición del slurry (MA C PVDF)	Ventana de potencial (V)	C-rate (C)	Primera descarga (mAhg ⁻¹)	Retención de carga (%)
80:10:10 (MA CN PVDF)	2.8-4.3	0.1	150	80(100)
			158	93.3(100)
			149	90.6 (100)
75:15:10 (MA CN PTFE)	3-4.3	0.1	160	88.2 (30)
80:10:10 (MA CN PVDF)	2.8.-4.3	0.1	155	93.5 (50)
80:10:10 (MA CN PVDF)	2.7-4.3	0.2	165(2)	-

Tabla 1. 7 Parámetros en la preparación del slurry del método de síntesis en a) estado sólido, b) hidrotérmico y c) coprecipitación

Capítulo 2

Planteamiento del Problema, Hipótesis y Objetivos

2.1 Definición del problema

En los últimos años, la demanda de baterías de Ion-Li (LIB) ha crecido exponencialmente, con proyecciones que indican un aumento continuo en los siguientes años [38], [39], [40], [41]. Uno de los componentes fundamentales de las LIB es el cátodo, cuyo rendimiento depende de las características de los materiales que lo componen ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$).

Las propiedades físicas, químicas y electroquímicas de los materiales catódicos están fuertemente influenciadas tanto por el método de síntesis empleado como por la variación de los parámetros experimentales durante el proceso de síntesis; sin embargo, aún persisten deficiencias en la comprensión de cómo las metodologías afectan el desempeño de los materiales catódicos, hablando en términos de capacidad de carga, eficiencia coulombica, retención de carga/descarga y sobre todo, como podrían ser la pieza clave en el control del proceso de síntesis para su posible escalamiento. Por lo tanto, es crucial evaluar el impacto de los métodos de síntesis en las propiedades de los materiales catódicos y su rendimiento, asegurando un control preciso de los parámetros de síntesis y realizando comparaciones bajo las mismas condiciones.

2.2 Hipótesis

Mediante la comparación de los materiales catódico tipo NMC obtenidos de los tres diferentes métodos de síntesis (estado sólido, hidrotermal y coprecipitación), se anticipa revelar diferencias fundamentales en la estructura cristalina, morfología y composición química, que a su vez podrían ser clave para establecer correlaciones precisas entre la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales, como la capacidad específica, eficiencia coulombica y retención de carga/descarga.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Determinar el efecto del método de síntesis en estado sólido, hidrotermal y por coprecipitación en las propiedades estructurales, morfológicas, composición química y el desempeño electroquímico del material catódico NMC (111).

2.3.2 Objetivos particulares

- Determinar las modificaciones estructurales en materiales catódicos tipo NMC atribuidas a los tres diferentes métodos de síntesis.
- Determinar el efecto del método de síntesis en la composición de materiales tipo NMC y sus propiedades morfológicas.
- Determinar la importancia de los factores estructurales y morfológicos en las propiedades electroquímicas en el material catódico.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

Para cumplir con los objetivos, se estableció un plan de trabajo como se muestra en la **Figura 3. 1**. La información sobre la disponibilidad de equipos y técnicas de caracterización que se utilizaron durante el desarrollo experimental, se especifican en el **Anexo 3** y **Anexo 4**.

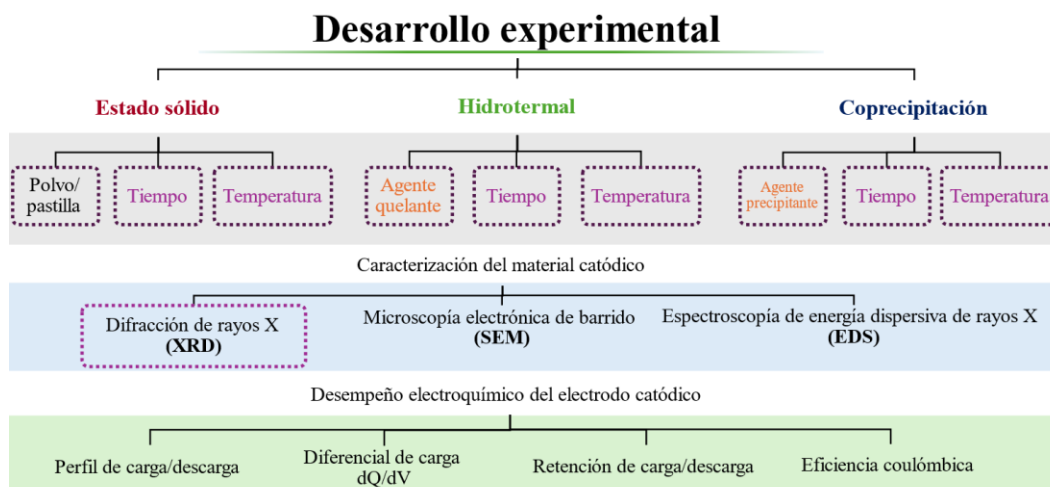


Figura 3. 1 Desarrollo experimental para el proyecto

La metodología se desarrolló de manera sistemática:

En primer lugar, se evaluó el impacto del método en estado sólido, tanto en forma de polvo como en pastilla, luego se evaluó por medio de difracción de rayos X (XRD). Y con base al mejor resultado, se ajustó el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico hasta obtener una fase lo mayor posiblemente pura.

Las mejores condiciones del tratamiento térmico del método de síntesis en estado sólido se fijaron para el método de síntesis hidrotermal y por coprecipitación, garantizado así la consistencia en los parámetros durante el tratamiento térmico.

Para el método de síntesis hidrotermal se evaluaron dos agentes quelantes distintos. Tras una caracterización inicial mediante difracción de rayos X (XRD), se seleccionó el agente que mostró una mejor formación de fase cristalina, el cual se utilizó posteriormente en el método de síntesis por coprecipitación.

Posteriormente, los materiales obtenidos mediante cada método de síntesis se analizan en detalle mediante microscopia de energía electrónica de barrido (SEM) con el fin de observar su morfología y el tamaño de partícula, mientras en la espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se utilizó para determinar la composición química. Finalmente, los materiales catódicos se someten al mismo proceso de preparación del slurry y se caracterizaron electroquímicamente bajo condiciones de operación controladas, lo que podría permitir establecer correlaciones entre sus propiedades estructurales y su desempeño electroquímico.

En las siguientes secciones se presenta, en primer lugar, el desarrollo experimental de cada uno de los métodos de síntesis: estado sólido, hidrotermal y coprecipitación. Posteriormente, se describe el procedimiento experimental para la preparación del material catódico y el ensamblaje de la celda.

3.1 Método de síntesis en estado sólido

El primer método de síntesis se muestra en la **Figura 3. 2**. Los precursores se usan de forma estequiométricas: el óxido de níquel (NiO , Sigma Aldrich, pureza 99%), el óxido de manganeso (MnO , Sigma Aldrich, pureza 99%), el hidróxido de cobalto (Co(OH)_2 , Sigma Aldrich, pureza 95%). Sin embargo, en el caso del óxido de litio (Li_2O , Sigma Aldrich, pureza 97%) se añade un exceso del 20%, con el fin de compensar la sublimación del litio durante el tratamiento térmico [29].

El desarrollo experimental (**Figura 3. 2**) inicia con la mezcla de los precursores en un mortero de ágata durante 10 minutos, lo que permite lograr una distribución de los reactivos. Posteriormente, se somete a un segundo proceso de molienda utilizando el molino de bolas (Ball Milling) (FRITSCH-pulverisette 23) durante 15 minutos a una frecuencia de 25 s^{-1} , con el objetivo de disminuir el tamaño de partícula [42].

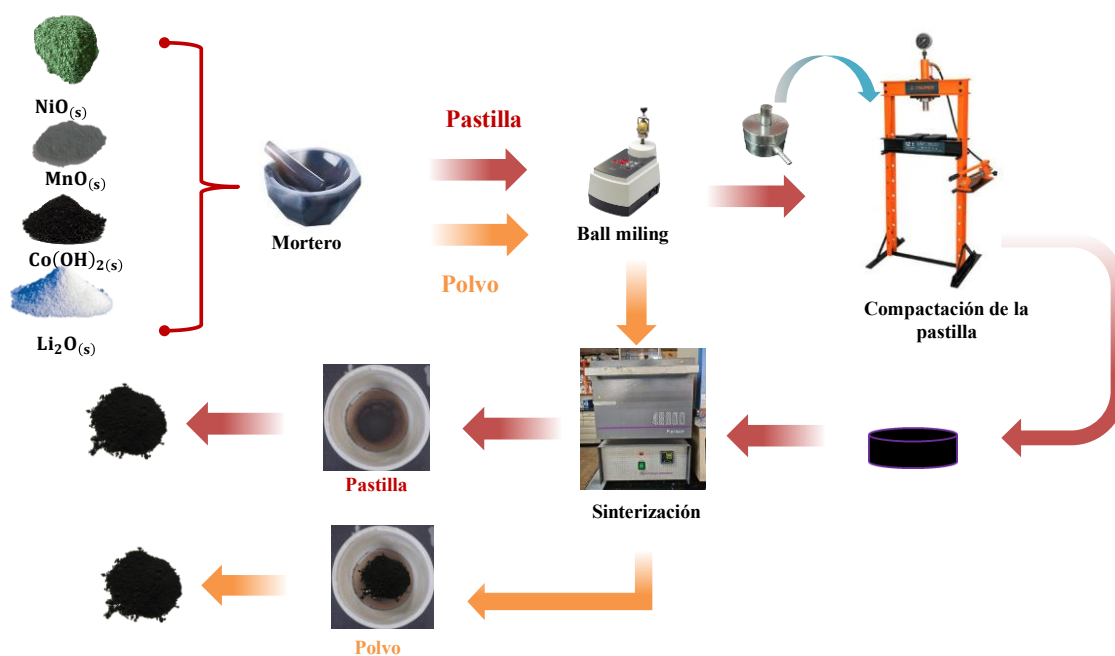


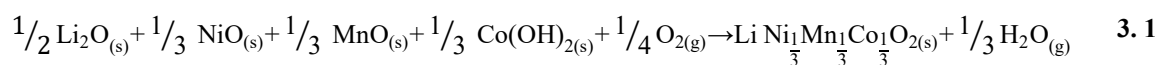
Figura 3. 2 Método de síntesis en estado sólido mediante dos vías en forma de polvo (color naranja) y de pastilla (color rojo).

Posteriormente, el material molido se somete a tratamiento térmico (Barnstead Thermolyne-48000 Furnace) mediante dos enfoques en forma de polvo y pastilla. El primero se somete de manera directa al tratamiento térmico y el segundo se compacta el material bajo una presión de una tonelada durante 2 minutos, empleando una prensa hidráulica tipo H.

Después, los materiales se caracterizan mediante XRD y se analizaron los cambios en los patrones de difracción. Posteriormente el material que presenta mejores características se somete a diferentes condiciones de temperatura entre 800°C a 900°C y tiempos de tratamiento térmico de 12 a 18 horas, el desarrollo experimental se encuentra el (**Anexo 5 y Anexo 6**). Con base en los resultados obtenidos por XRD, se identifican las condiciones óptimas del tratamiento térmico, las cuales se aplican posteriormente en el método de síntesis hidrotermal y por coprecipitación.

Reacción química que ocurre en el método de síntesis en estado sólido.

Durante el tratamiento térmico, se produce la reacción (**3.1**), en la que el hidróxido de cobalto, junto con los óxidos de litio, níquel y manganeso, reaccionan en presencia de oxígeno. El proceso promueve la incorporación de los elementos en la estructura cristalina, formando el material NMC, mientras que el agua se libera como subproducto en fase gaseosa.



3.2 Método de síntesis hidrotermal

La metodología experimental del método de síntesis en hidrotermal se ilustra en la **Figura 3**. Para este método de síntesis, se utilizan como precursores el nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, pureza 97.0 %), el nitrato de manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, Merck, pureza 98%) y el nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, pureza 97%). Las sales se disuelven en agua desionizada a una concentración 1.0 M.

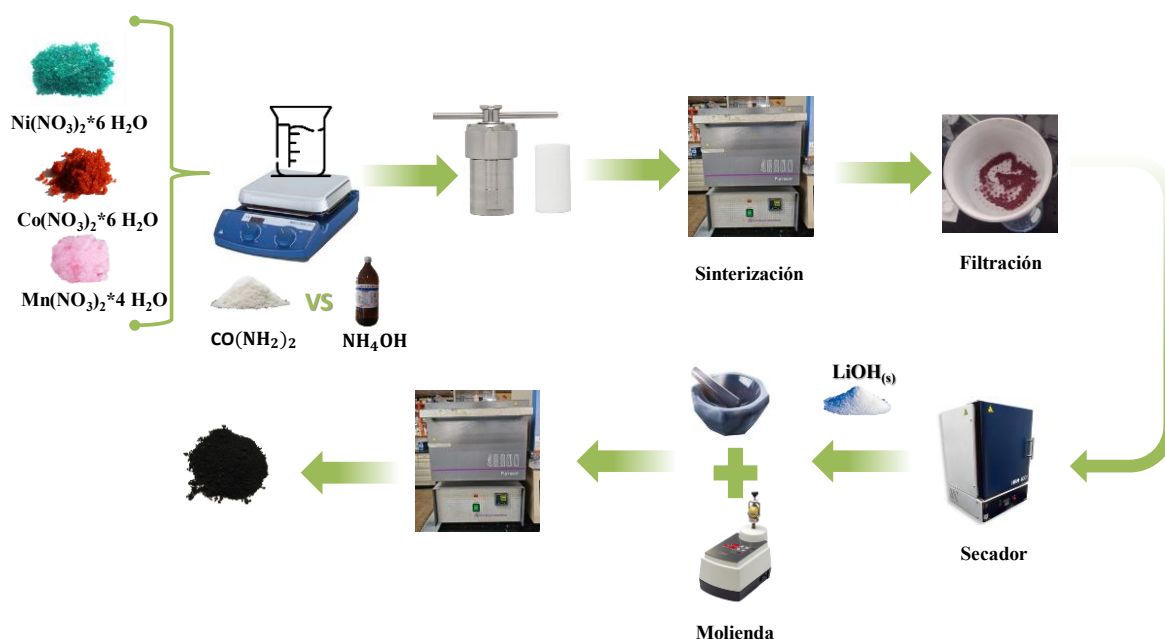


Figura 3. 3 Método de síntesis por hidrotermal

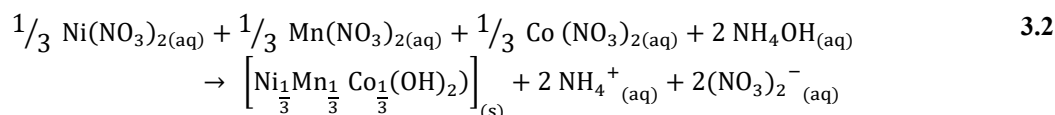
Posteriormente, se emplearon dos agentes quelantes i) urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Sigma Aldrich, pureza 99%) e ii) hidróxido de amonio (NH_4OH , Monterrey Productos, pureza 70%) a una concentración de 2.0 M la concentración se eligió para asegurar una cantidad suficiente de grupos OH^- , lo que es crucial para formar el complejo deseado en la síntesis como es el caso del hidróxido de amonio [43]. En este contexto, la relación de concentraciones se definió con una proporción de agente quelante superior a la de sales metálicas [2:1], conforme a lo reportado en estudios, sugieren que al tener un mayor exceso de agente quelante favorece la formación de complejos estables [44].

La disolución de las sales metálicas se mantiene en agitación constante dentro de una cámara de extracción durante 30 minutos. Luego, la disolución se transfiere la solución a un recipiente de teflón, llenándolo hasta el 80% de su capacidad máxima (25 ml) y se somete a un tratamiento térmico a la mufla (Barnstead Thermolyne-48000 Furnace) a una temperatura de 160 °C durante 20 horas, lo cual han reportado un aumento en la solubilidad de las sales metálicas [33].

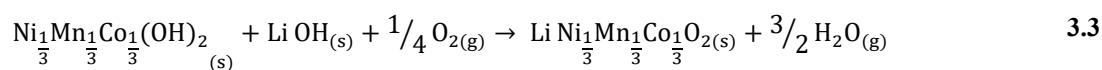
Después se deja enfriar la autoclave a temperatura ambiente y el producto obtenido es filtrado y enjuagado con agua desionizada para retirar los residuos y luego se coloca en un horno (Felisa-DGE 11524) a 80 °C durante 24 horas con el fin de eliminar la humedad. Y, por último, los productos que se obtienen se mezclan con hidróxido de litio (LiOH·H₂O, Sigma Aldrich, pureza 98 %) en un exceso del 20%, siguiendo el mismo protocolo del método de síntesis en estado sólido.

Reacciones químicas que ocurren en el método de síntesis por hidrotermal.

En la ecuación (3.2) representa la reacción química que ocurre dentro de la autoclave, donde se emplean los nitratos metálicos como precursores y el hidróxido de amonio como agente quelante, formando el NiMnCo(OH)₂, además de formar iones amonio (NH₄⁺) y nitrato (NO₃⁻) en la solución.



En la ecuación (3.3) describe la reacción química general que ocurre durante el tratamiento térmico. En esta etapa, el hidróxido de NMC reacciona con el hidróxido de litio en presencia de oxígeno a temperatura altas se forma el producto.



3.3 Método de síntesis por coprecipitación

El método de síntesis por coprecipitación se ilustra en la **Figura 3. 4**. La cual se emplean las sales metálicas en nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, pureza 97.0 %), nitrato de manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, Merck, pureza 98%) y nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, pureza 97%). Estas sales se disuelven en agua desionizada a una concentración de 0.5 M dentro de un reactor y se agitan durante 30 minutos.

Después el reactor se sella y se purga con gas de argón durante cinco minutos para evitar la formación de impurezas durante la coprecipitación debido a que el níquel y el manganeso pueden generar fases no deseadas en presencia de oxígeno [28].

Seguidamente, se añade 50 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH , Monterrey productos) a una concentración molar de 0.1 M; se deja agitando durante 30 minutos a una temperatura constante de 60 °C. Esta temperatura se mantiene porque a temperaturas inferiores se forman partículas menos homogéneas, mientras que a temperaturas superiores a 60°C se observa una disminución en la capacidad específica del material [44].

Después se agregan 75 ml de hidróxido de sodio (NaOH , Sigma Aldrich, 97%) por goteo a una concentración de 1.0 M, lo cual aumenta y estabiliza el pH en un rango de 11.0 a 11.2, han reportado que estas condiciones tienen un impacto en la formación y el tamaño de la partícula [45]. La mezcla se mantiene en agitación durante 18 horas, para poder favorecer la formación de partículas secundarias [18].

Posteriormente, el precipitado se filtra y lava repetidamente con agua desionizada para eliminar residuos. El material obtenido se somete a un horno (Felisa-DGE 11524) a 80 °C durante 24 horas. Y en la etapa final, el producto se mezcla con el hidróxido de litio (LiOH , Sigma Aldrich, pureza 97%) en un exceso del 20 % y se utiliza el mismo protocolo del método de síntesis en estado sólido.

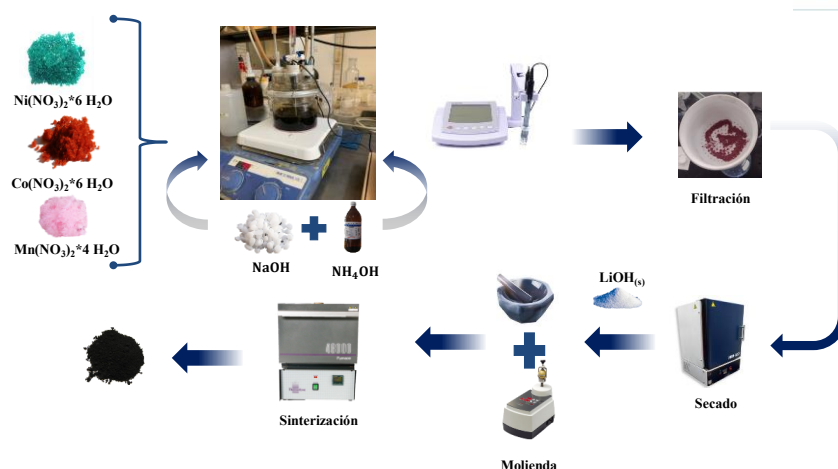
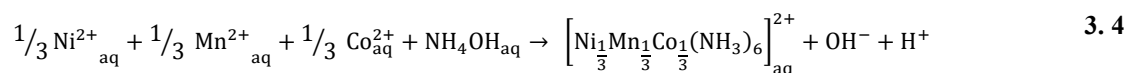


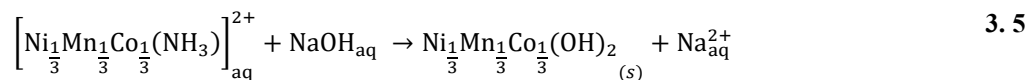
Figura 3. 4 Método de síntesis por coprecipitación

Reacciones químicas que ocurren en el método de síntesis por coprecipitación

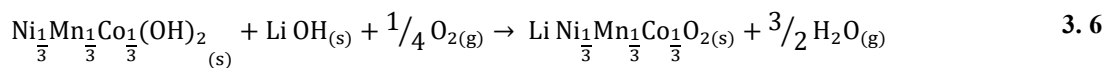
Durante la coprecipitación, los precursores se disuelven en agua desionizada formando iones metálicos, como se muestra en la ecuación (3.4) y el hidróxido de amonio en la solución produce iones NH_4^+ (amonio) y OH^- (hidroxilo). El amoníaco interactúa como un ligando y se coordina con los cationes metálicos, formando el complejo metálico de NMC [28].



Ahora al añadir el hidróxido de sodio, donde los iones OH^- provenientes del NaOH interactúan con los iones metálicos del complejo, resultando la formación del hidróxido de NiMnCo, como se muestra en la ecuación (3.5).



Como resultado de la reacción (3.5), el producto se mezcla con el hidróxido de litio y en presencia del oxígeno a altas temperaturas, se forma el NMC y agua.



3.4 Preparación del material catódico

Después de obtener el material catódico de cada método de síntesis, este se preparó con carbón C-45 (MSE Supplies) que mejora la conductividad electrónica [46] y el polifluoruro de vinilideno (PVDF) (Sigma Aldrich) que actúa como agente aglutinante. Los componentes se mezclan en una proporción en porcentaje peso de 80:10:10 (MA|PVDF|C-45) y como solvente se utiliza el 1-metil-2-pirrolidona (NMP). En la **Figura 3. 5** se presenta la metodología experimental de la preparación del material catódico.

Primero, se disuelve el PVDF en el solvente NMP y se mantiene en agitación durante 10 minutos; posteriormente, se añade el carbón C-45 en cinco porciones, agregando cada porción en intervalos de cinco a siete minutos con el objetivo de prevenir la aglomeración del carbón. Posteriormente, se adiciona el material activo en tres porciones, cada porción se agrega cada cinco minutos. Después, se cubre la muestra con Parafilm con el propósito de prevenir la evaporación del NMP [47] y se dejó en agitación durante 24 horas, hasta obtener una suspensión llamado slurry [48].

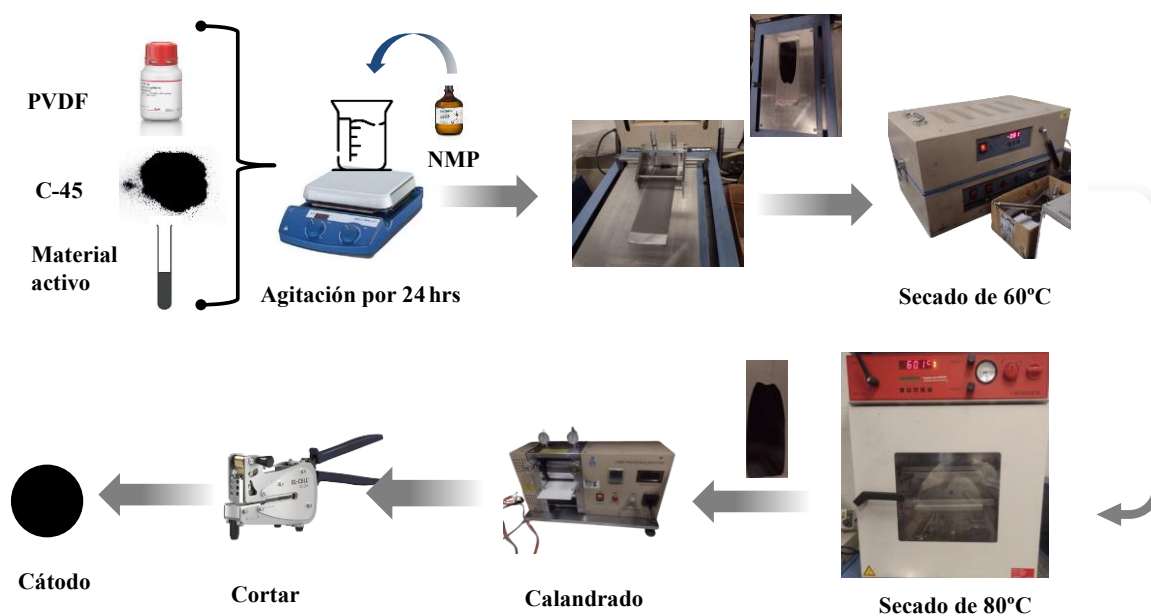


Figura 3. 5 Preparación del material catódico.

El slurry se deposita sobre una lámina de aluminio (colector de corriente) recubierto de carbón; lo que ayuda a disminuir la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) y la degradación del colector de corriente. Para este proceso se utiliza un equipo de recubridor (MTI Corporation-MSk-AFA-II-VC) junto con el doctor blade (MTI-Corporation), lo que permite distribuir el slurry de manera uniforme y controlar su espesor a 0.100 mm. Luego se realiza un pre-secado en un horno (MTI Corporation-MSK-AFA-II-VC) a 60 °C durante 30 minutos, para evaporar el NMP y evitar el agrietamiento del slurry. Después, se lleva a cabo un segundo proceso de secado en un horno de vacío (Binder-VD23) a 80 °C durante 12 horas.

El cátodo que se obtiene se somete a un proceso de calandrando (MTI Corporation-HR01-Hot Rolling Machine) para mejorar el contacto del slurry con el colector de corriente [49] y se procede a cortar los cátodos (EL CELL-El Cut) en forma circular con un diámetro de 18 mm y se almacena en la caja de guantes (MBRAUN-MB10 compact).

3.5 Metodología del ensamble

El cátodo que se obtiene se ensambla en una semi-celda tipo Combi (EL-CELL), como se muestra en la **Figura 3. 6**. El ensamble se realiza de la siguiente forma: primero se coloca el cátodo seguido del separador de fibra de vidrio (General Electric). Luego, se vierten 150 microlitros de electrolito de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) a una concentración de 1.0 M, disuelto en carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de etilemetilo (EMC) en una proporción de 1:1:1(v%/v%) [4]. Finalmente se coloca un ánodo de litio. Todo el ensamble se lleva a cabo en la caja de guantes (MBRAUN-MB10 compact) bajo una atmosfera controlada de argón (<0.5 ppm de O_2 y <0.5 ppm de H_2O), eso para evitar la degradación del electrolito y la oxidación de litio metálico [17].

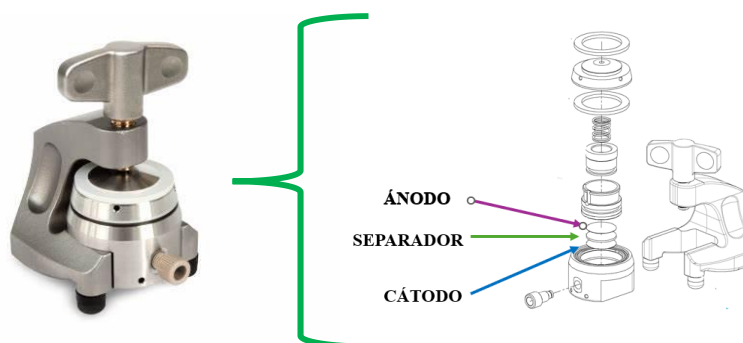


Figura 3. 6 Semi-celda tipo combi (EL-CELL)

Posteriormente, la semi-celda se conectó al potencióstato (BioLogic-VMP3) y se mantuvo a una temperatura controlada de 25 °C dentro de un horno de convección (BINDER-KBF115UL-240V).

Previo a la caracterización electroquímica, la celda se mantuvo en circuito abierto (OCV) durante 6 horas para alcanzar el potencial de equilibrio. Posteriormente, se realizó a cabo el ciclado galvanostático (perfil de carga/descarga) en una ventana de potencial de 2.8 V a 4.25 V. Este rango fue seleccionado debido a que han reportado que potenciales superiores a 4.2 V puede inducir microgrietas en las partículas, lo que afectaría la conductividad electrónica. Para el caso de los potenciales superiores a 4.5 V, se genera la liberación del oxígeno de la estructura cristalina durante los ciclos de carga/descarga.

Este fenómeno conduce a la degradación del material del electrodo y podría plantear riesgos de seguridad [50], [51] y para potenciales inferiores a 2.5 V comienza a descomponerse el electrolito en la superficie del ánodo [52].

Capítulo 4

Resultados y discusión

En la **Figura 4. 1** se muestra el orden de los resultados en este trabajo de los tres métodos de síntesis, primero se realizan las caracterizaciones del material catódico (color azul), posteriormente la caracterización electroquímica (color naranja).

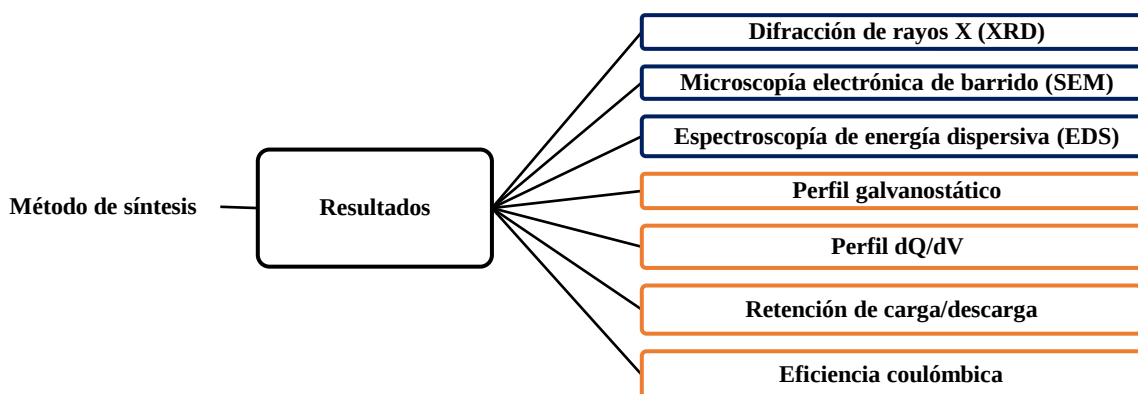


Figura 4. 1 Diagrama del orden de los resultados experimentales.

Para comparar el desempeño de los materiales sintetizados, se identificaron las mejores condiciones de cada método. En el caso del método de síntesis en estado sólido, el tratamiento a 900°C durante 18 horas, esto realizando la síntesis en forma de pastilla (**Anexo 6**) demostró ser más efectivo en la formación de los patrones de difracción y en la disminución de la fase secundaria LiNiO₂, que esta fase podría tener un impacto en el rendimiento electroquímico. Por otro lado, en la síntesis hidrotermal, los mejores resultados se obtienen al emplear hidróxido de amonio como agente quelante, lo cual favorece la formación de picos mejores definidos y estrechos, además de que no forma fases secundarias, se discute más a detalle en el **Anexo 7**.

4.1 Caracterización por difracción de rayos X (XRD)

Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación de Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å). Los datos se obtuvieron en un rango de 10°-70° con una velocidad de escaneo de 2°*min⁻¹.

La técnica fue seleccionada por su capacidad de confirmar su fase cristalina correspondiente al material NMC. En la **Figura 4. 2** se presentan los patrones de difracción de los materiales obtenidos por el método de síntesis en estado sólido (color rojo), hidrotermal (color verde), coprecipitación (color azul) y tomando como referencia el material comercial. Los difractogramas se compararon con el patrón de referencia de 96-400-2444 utilizando el software (Match! V. 2.0).

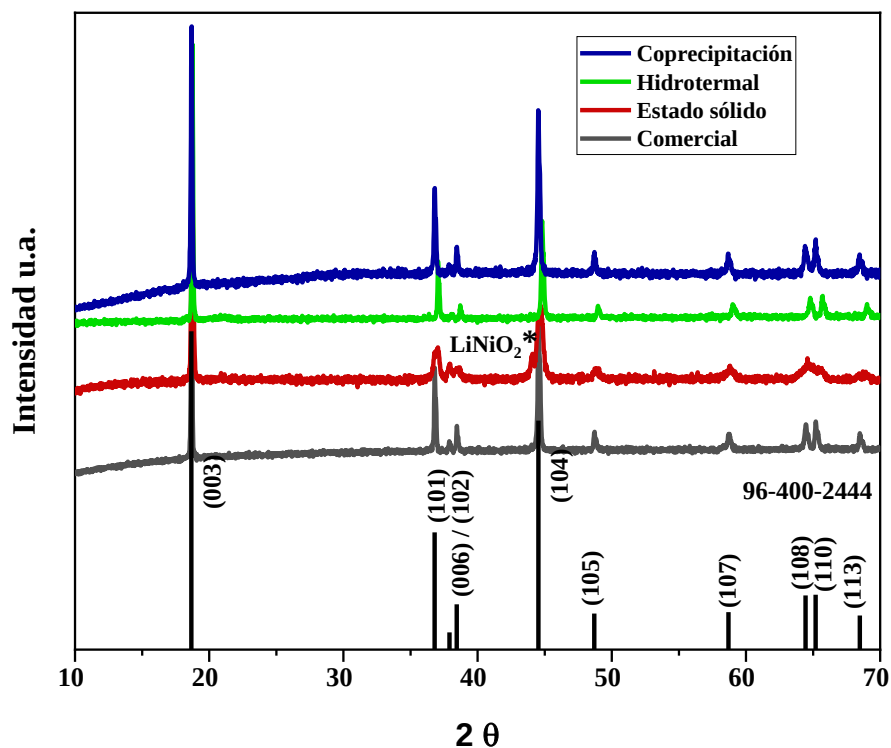


Figura 4. 2 Difracción de rayos X de los materiales obtenidos mediante el método de síntesis en: estado sólido, hidrotermal, coprecipitación y comercial.

Cada método de síntesis influye de manera distinta en la estructura cristalina del material, como se pueden ver en los difractogramas. Para el caso del método de síntesis en estado sólido, se identificó la presencia de LiNiO_2 como fase secundaria dentro de la fase del NMC, mostrando un pico característico a 47° . La formación del pico pudo haberse originado debido a una baja difusión de los átomos de níquel.

Por el contrario, el método de síntesis hidrotermal y de coprecipitación, puede que, al realizarse en un medio acuoso, presenta ventajas en la formación cristalina en comparación con el método de síntesis en estado sólido. Este se cambió se encuentra en la formación notable de los picos $I_{(108)}$ y $I_{(110)}$, que son intensos y estrechos.

El estrecho de los picos correlaciona directamente con el tamaño de cristalita, la cual demuestra mediante la ecuación de Scherrer. Tomando como referencia el plano (003) de los materiales catódicos, que presenta la mayor intensidad en el patrón de difracción de rayos X. Primero con el material comercial presentó un tamaño de cristalita de 78.12 nm, entre los materiales que se obtuvieron por el método de síntesis hidrotermal se obtuvo un tamaño de cristalita de 80.69 nm, seguido del tamaño de la cristalita por el método de síntesis de coprecipitación 64.18 nm y por último el método de síntesis en estado sólido que presentan un tamaño de cristalita de 55.15 nm, el tamaño de la cristalitas de los diferentes planos se muestra en el (**Anexo 8**). Estos cambios podrían indicar el método de síntesis hidrotermal y por coprecipitación favorece los procesos de crecimiento cristalitas, lo que indica que se tiene un mayor número de átomos ordenado en la misma dirección.

Los resultados anteriores sobre el tamaño de cristalita y definición de picos adquieren mayor relevancia al relacionar las intensidades características del NMC. En la **Tabla 4. 1**, se muestra:

- La primera relación $\frac{I_{(003)}}{I_{(104)}}$, sirve como indicador de la mezcla catiónica o también llamado desorden catiónico, particularmente crítico en estos sistemas NMC. Esto se debe a la tendencia del Ni^{2+} (0.69 Å) a ocupar sitios de Li^+ (0.76 Å) debido a la similitud de los radios iónicos, un fenómeno reportado en estudios previos, para decir que se tiene un bajo o alto desorden. Según estudios previos de referencia, un valor

de $\frac{I_{(003)}}{I_{(104)}}$ superior a 1.2 indica un bajo desorden catiónico, mientras que valores menores sugieren un mayor grado de desorden [19], [53].

- En la segunda correlación $\frac{I_{(006)}+I_{(102)}}{I_{(101)}}$ proporciona información sobre el ordenamiento de las capas de litio en la estructura laminar, como señalan los estudios [34], [54]. Según estos estudios, al tener una relación inferior 0.9 indica un buen ordenamiento de las capas.
- En la tercera columna FoM (Figure of Merit), este valor se obtiene por medio del software Match (V. 2.0), la cual evalúa la similitud del patrón de difracción de XRD con los datos de referencia (Entrada: 96-400-2444) [55]. El software considera la correspondencia de los picos identificados del patrón de difracción, las diferencia en el 2θ , las variaciones en las intensidades relativas de los picos y la comparación entre el número total de picos reportados y los observados en el patrón experimental. Cuando se tiene un valor cercano a 1.0 indica una mejor concordancia de los datos de referencia con el experimental, mientras los valores menores reflejan una deficiente similitud [55].

Tabla 4. 1 Resultados experimentales de las correlaciones de intensidades obtenidas mediante el método de síntesis en: estado sólido , hidrotermal y coprecipitación.

Método de síntesis	$\frac{I_{(003)}}{I_{(104)}}$	$\frac{I_{(006)} + I_{(102)}}{I_{(101)}}$	FoM
Comercial	1.82	0.825	0.987
Estado sólido	2.16	1.465	0.863
Hidrotermal	2.59	0.619	0.788
Coprecipitación	1.40	0.932	0.989

En la primera relación $\frac{I_{(003)}}{I_{(104)}}$, muestra que el método síntesis hidrotermal alcanza el valor más alto de 2.59 lo cual sugiere un menor desorden catiónico que podría estar relacionado con las condiciones controladas de temperatura y presión que podría favorecer en la organización atómica. Para el método de síntesis en estado sólido presenta un valor de 2.16, que presenta un valor aceptable, pero muestra limitaciones en el tamaño cristalino (55.15 nm) en comparación con el método de síntesis hidrotermal (80.69 nm). Los valores para el material comercial (1.82) y el método de síntesis por coprecipitación (1.40), aunque son inferiores, cumplen con el criterio que sean mayores de 1.2, indicando un desorden catiónico aceptable. Estas variaciones en las correlaciones sugieren que el método de síntesis por hidrotermal es más efectivo para minimizar la migración de Ni^{2+} a sitios de Li^+ , que podría tener un impacto en el rendimiento electroquímico.

Con respecto a la relación $\frac{I_{(006)}+I_{(102)}}{I_{(101)}}$, se muestra que los mejores valores son el método de síntesis hidrotermal (0.619) y el material comercial (0.825), ambos están debajo del valor de 0.9, dado que es el valor óptimo [34]. Para el método de síntesis por coprecipitación (0.932) presenta un valor aceptable, mientras el método de síntesis en estado sólido (1.465) evidencia que pueda tener defectos en el apilamiento de los átomos, posiblemente asociados a su menor cristalinidad.

En la última relación de FoM (Figure of Merit) completa este panorama: el método de síntesis por coprecipitación y el material comercial alcanza valores cercanos a 0.99, demostrando una similitud con la base de datos. Para el método de síntesis por hidrotermal (0.788), pese a su alta cristalinidad muestra una disminución, la cual puede atribuirse a la disminución de la distancia interplanar ($4.727\text{\AA}$) en el plano (003) en comparación con los otros materiales ($4.742\text{\AA}$) y con el método de síntesis en estado sólido puede atribuirse a que tiene una mayor amplitud en los picos de cada plano.

4.2 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X, fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) equipado con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM JEOL 7600f), el cual revelo diferencias significativas en la morfología y composición química de los materiales sintetizados. En la **Figura 4. 3**, se muestran las micrografías de los materiales obtenidos mediante los tres métodos de síntesis, no presentan diferencias morfológicas drásticas entre los métodos de síntesis.

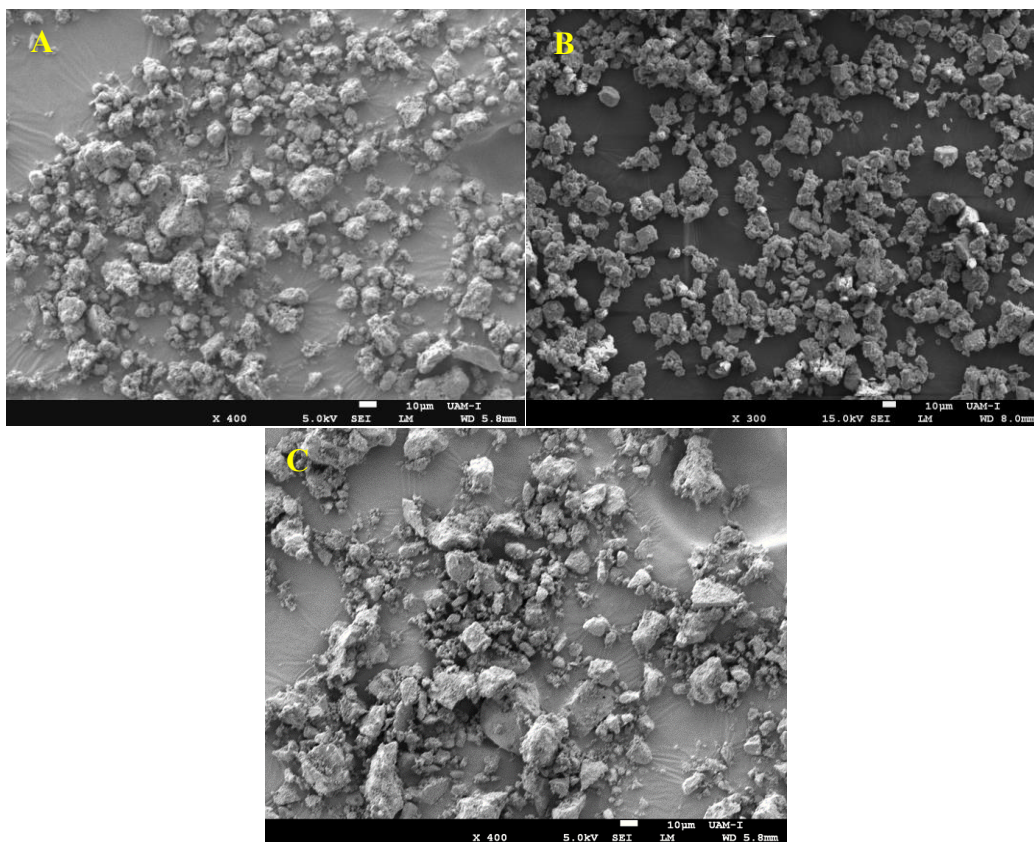


Figura 4. 3 Micrografías del LiNiMnCoO_2 obtenidas mediante el método de síntesis por a) estado sólido, b) hidrotermal y c) coprecipitación, con aumentos de (x300, x400). Después del tratamiento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 horas

En **Figura 4. 4** se tienen las micrografías con ampliificaciones de x1200 y x1500, lo que permitió observar la morfología del material. En la **Figura 4. 4 a)**, corresponde al método de síntesis en estado sólido se muestra partículas secundarias con diferentes tamaños y con contornos irregulares. Por otro lado, en la **Figura 4. 4 b)** se presentan partículas aglomeradas que forman una partícula de mayor magnitud con diferentes contornos y en la **Figura 4. 4 c)** correspondiente al método de síntesis por coprecipitación muestra una partícula con una superficie lisa, pero con contornos irregulares.

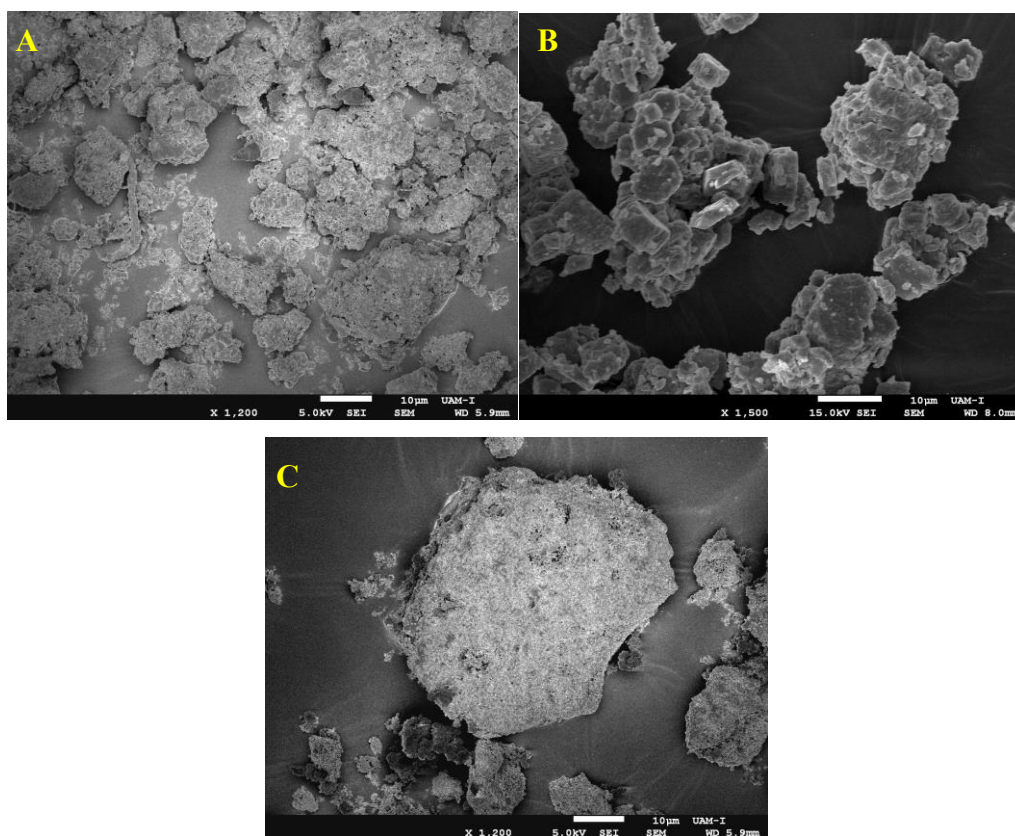


Figura 4. 4 Micrografías del LiNiMnCoO_2 obtenidas mediante la síntesis por: a) estado sólido, b) hidrotermal y c) coprecipitación, con aumentos de (x1200, x1500). Después del tratamiento térmico a 900°C durante 18 horas.

Llevando una ampliificación en las micrografías a x5000, se revelaron diferencias entre los materiales catódicos. Para el material obtenido por el método de síntesis en estado sólido **Figura 4. 5 a)**, se observan una distribución y un tamaño de partículas heterogéneas que oscilan entre tamaños entre $0.20\ \mu\text{m}$ a $2.36\ \mu\text{m}$, que se aglomeran formando una partícula granular no uniforme lo cual podría indicar una falta de control del método de síntesis.

En contraste con el material obtenido por el método de síntesis hidrotermal **Figura 4. 5 b)**, presenta partículas con morfología hexagonal aglomerados con tamaños de partícula entre $0.24\ \mu\text{m}$ a $8.44\ \mu\text{m}$ y en ciertas zonas puede verse tamaños de partículas de menor dimensión. Para la **Figura 4. 5 c)**, el método de síntesis generó partículas de menor tamaño entre $0.20\ \mu\text{m}$ a $1.04\ \mu\text{m}$, en comparación con el método de síntesis en estado sólido e hidrotermal, la cual se aglomeraron formando una partícula con apariencia de una esfera. La distribución de las partículas primarias podría generar un mayor contacto entre el electrolito y el material activo.

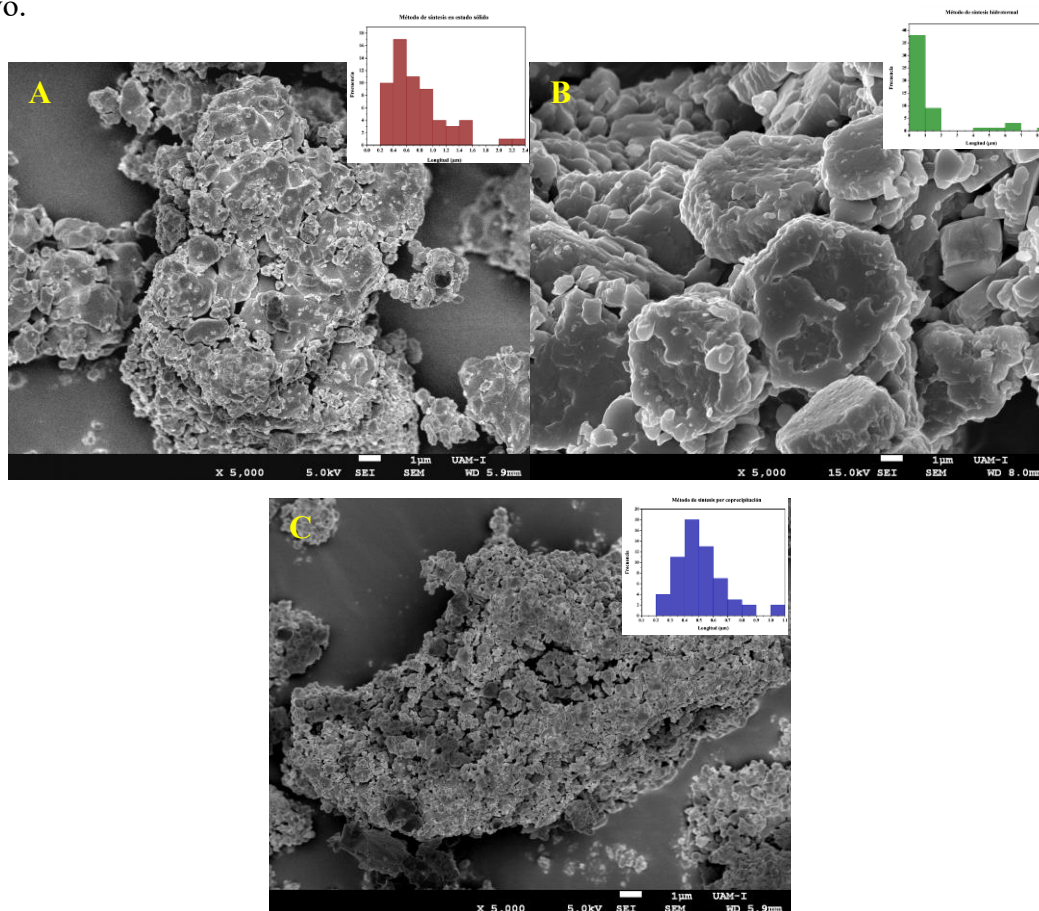


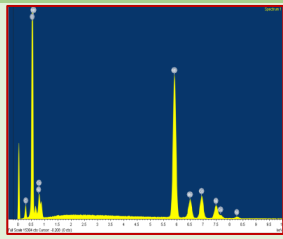
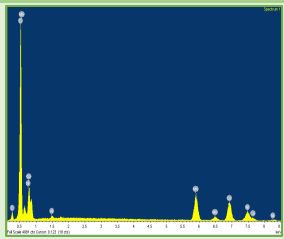
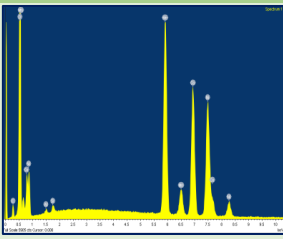
Figura 4. 5 Micrografías del LiNiMnCoO_2 obtenidas mediante síntesis por el método por a) estado sólido, b) hidrotermal y coprecipitación, con aumentos de (x5000). Tratamiento térmico a $900\ ^\circ\text{C}$ durante 18 horas.

Asimismo, los materiales fueron caracterizados mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS), las composiciones se muestran en la **Tabla 4. 2**. Los resultados revelaron que el método de síntesis en estado sólido tiene proporción de atómicas de Ni(0.20),Co (0.27) y Mn (0.53), lo que sugiere una distribución no uniforme de los átomos. Esta variación en la composición puede deberse a las limitaciones del método de síntesis, donde la difusión podría existir una difusión limitada lo que podría dificultar la incorporación de los elementos en la estructura cristalina.

Para el método hidrotermal tiene una distribución distinta con proporciones de Co(0.41), Mn(0.35) y Ni(0.24). Esta composición sugiere que las condiciones del medio hidrotermal favorecen preferencialmente al cobalto y al manganeso, posiblemente debido a la mayor afinidad de estos elementos por los grupos hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) durante la etapa de la precipitación. Lo que puede estar afectando en la disminución de la distancia interplanar debido a que tiene una mayor incorporación de cobalto y de manganeso en comparación con el níquel.

Para el método de síntesis por coprecipitación, el material presenta una composición más equilibrada y cercana a la proporción nominal del NMC. Este resultado puede indicar que el método de síntesis permite tener una composición adecuada durante la formación del material. Lo que justificaría la similitud (FoM) en la difracción de rayos X y tener un material más cristalino en comparación con el método de síntesis en estado sólido.

Tabla 4. 2 Composición química del material catódico obtenido por el método de síntesis en estado sólido, hidrotermal y coprecipitación

	Estado sólido	Hidrotermal	Coprecipitación
Átomo			
Níquel	0.2	0.24	0.32
Manganeso	0.53	0.35	0.35
Cobalto	0.27	0.41	0.33

4.3 Caracterización electroquímica

4.3.1 Perfil de carga/descarga

Tras la caracterización estructural y morfológica de los materiales de los materiales sintetizados, se procedió a evaluar su desempeño electroquímico. Previamente a la caracterización electroquímica, las muestras se mantuvieron en circuito abierto (OCV) durante 6 horas a 25°C, lo cual permitirá tener un equilibrio en el sistema. Las condiciones fueron a una ventana de potencial de 2.8 – 4.25 V a un C-rate 1/10.

En la **Figura 4. 6** muestra la evolución del potencial en circuito abierto (OCV) durante las primeras 6 horas para los materiales catódicos. El método de síntesis en estado sólido presenta un potencial inicial bajo (2.4 V) que aumenta gradualmente a 2.6 V, lo que sugiere una limitación en la difusión de iones de litio debido a la heterogeneidad de las partículas y la estructura menos cristalina. En comparación con el método de síntesis por hidrotermal muestra un potencial inicial más alto de 3.1 V y se estabiliza a 3.3 V en un tiempo corto, esto podría indicar una menor resistencia en el movimiento de los iones de litio. En contraste con el material comercial 3.7 V y con el material catódico obtenido por el método de coprecipitación, muestra un potencial inicial de 3.3 V y disminuye a 3.2 V, indicando que el material podría tener un buen contacto del electrolito con el material activo.

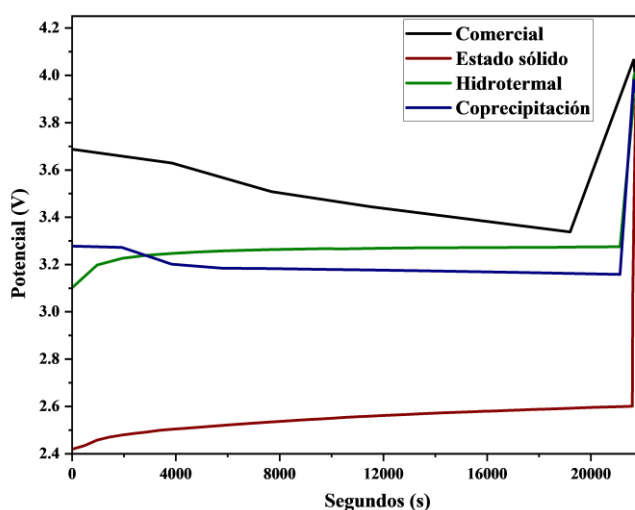
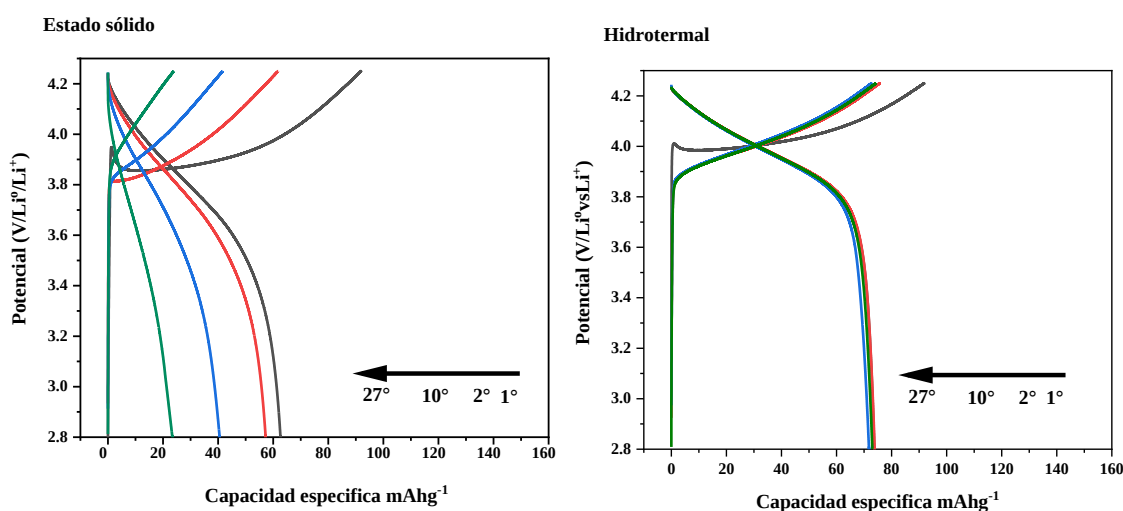


Figura 4. 6 Comparación del comportamiento de OCV en materiales NMC sintetizados por el método de síntesis en estado sólido, hidrotermal y coprecipitación.

En la **Figura 4. 7** se muestran los perfiles de carga/descarga de los materiales sintetizados y como de referencia se tomó el material comercial. Esta técnica permitió determinar la capacidad específica experimental (mAh g^{-1}), que refleja la cantidad de energía que puede almacenar por cada gramo de material activo. Además, proporciona información clave sobre la retención de carga y la eficiencia coulombica. Como características el material NMC(111) tiene una capacidad teórica específica de 280 mAh g^{-1} , valor que sería alcanzable si se pudiera extraer el 100% de los iones de litio de la estructura laminar. Sin embargo, en condiciones experimentales, han reportado una capacidad específica que oscila entre 140 y 160 mAh g^{-1} , lo que equivaldría solo extraer apenas el 50 y 57 % de los iones de litio de la estructura cristalina.

Durante el primer ciclo de carga (**Figura 4. 7**), se observaron diferencias en la capacidad específicas de los materiales. El material obtenido por el método de síntesis en estado sólido (**Figura 4. 7 a**) mostró una capacidad inicial de 91.87 mAh g^{-1} , similar al obtenido mediante el método de síntesis hidrotérmal 91.82 mAh g^{-1} (**Figura 4. 7 b**). En cambio, el material obtenido por coprecipitación (**Figura 4. 7 c**) alcanzó una capacidad mayor de $160.79 \text{ mAh g}^{-1}$, comparable con el material comercial (**Figura 4. 7 d**). Para el primer ciclo de descarga se observó una disminución en la capacidad. Este comportamiento podría indicar una limitación de intercalación de los iones de litio (Li^+) en la estructura cristalina [56].



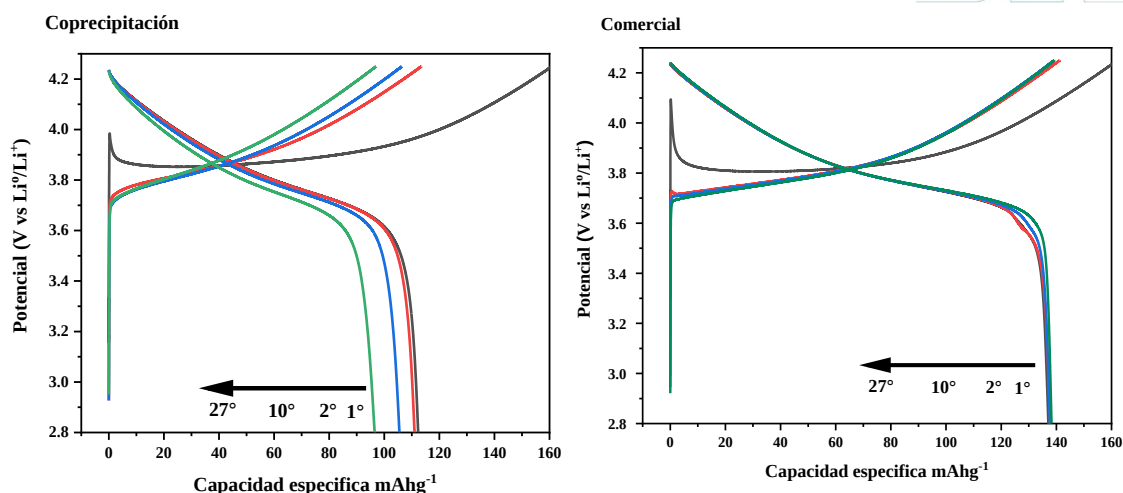


Figura 4. 7 Perfiles de carga/descarga del material catódico NMC obtenido por el método de síntesis en: a) estado sólido, b) hidrotermal, c) coprecipitación y d) comercial en el sistema $\text{Li}^{\circ} | 1\text{M LiPF}_6$ (EC:DMC:EMC)|(Material activo-C45-PVDF:80:10:10 wt %) a C/10 a 25 °C en una ventana de 2.8 - 4.25 V.

Cada material muestra diferencias significativas en su desempeño electroquímico a lo largo de los 27 ciclos evaluados. Con el método de síntesis en estado sólido presenta una notable disminución en la capacidad, pasando de 61.76 mAh g⁻¹ (carga) y 57.22 mAh g⁻¹ (descarga) en el ciclo 2º, para el ciclo 27º disminuye a 23.86 mAh g⁻¹ (carga) y 23.38 mAh g⁻¹ (descarga). Esto representa una pérdida del 66% de la capacidad inicial, la cual estaría relacionado con la ausencia de los picos característicos (108) y (110) en el patrón de difracción de rayos X.

En contraste, con el método de síntesis hidrotermal y de coprecipitación muestra una mayor estabilidad cíclica, la cual puede ser atribuible a la cristalinidad y el tamaño de cristalita. Con el método de síntesis hidrotermal mantuvo las capacidades del material de 75.67 mAh g⁻¹ (carga) y 73.76 mAh g⁻¹ (descarga) en el ciclo 2º, que disminuyó a 72.48 mAh g⁻¹ y 71.78 mAh g⁻¹ para el ciclo 27º, representando una pérdida del 6.85%. Es notable que al tener picos definidos en el patrón de rayos X, mantiene una reversibilidad química durante los procesos de carga/descarga. Sin embargo, el material presenta limitaciones en cuanto a capacidad específica, este puede atribuirse a la menor proporción del níquel en el material.

El método de síntesis por coprecipitación exhibe una mayor capacidad inicial, con valores de 113.47 mAh g⁻¹ (carga) y 110.98 mAh g⁻¹ (descarga) en el ciclo 2°, lo cual podría estar asociado con la proporción de níquel. Sin embargo, para el ciclo 27° se observa una disminución a 96.86 mAh g⁻¹ y 96.49 mAh g⁻¹, teniendo una pérdida del 17.85% en comparación con el segundo ciclo. Esta disminución en la capacidad podría atribuirse a la migración del Ni²⁺ hacia sitios de Li⁺. Aunque la relación de intensidades $\frac{I_{(003)}}{I_{(104)}}$ es de 1.40, indicando un desorden catiónico aceptable, este valor podría estar influyendo en el rendimiento electroquímico.

Otro aspecto clave en los perfiles de carga/descarga es el comportamiento de las mesetas, las cuales están relacionadas con la capacidad específica del material catódico. Sin embargo, estudiar estas mesetas presentan desafíos, como la identificación del inicio/fin de la meseta y en que ventana de potencial de encuentra. Para profundizar en este análisis, resulta esencial en complementarlo con perfiles dQ/dV.

4.3.2 Perfil de diferencial de capacidad (dQ/dV)

Los perfiles diferenciales de capacidad (dQ/dV), derivados de los perfiles de carga/descarga, permiten identificar los potenciales donde ocurren la mayor capacidad de carga/descarga. En el caso del material NMC 111, estos perfiles muestran un pico anódico y catódico, los cuales han reportado el cambio de estado de oxidación del Ni^{2+} a Ni^{4+} y parcialmente Co^{+3} a Co^{4+} , además que el proceso está relacionado con un cambio de transición de fase estructural (hexagonal a monoclinica) [17], [56], [57],[58].

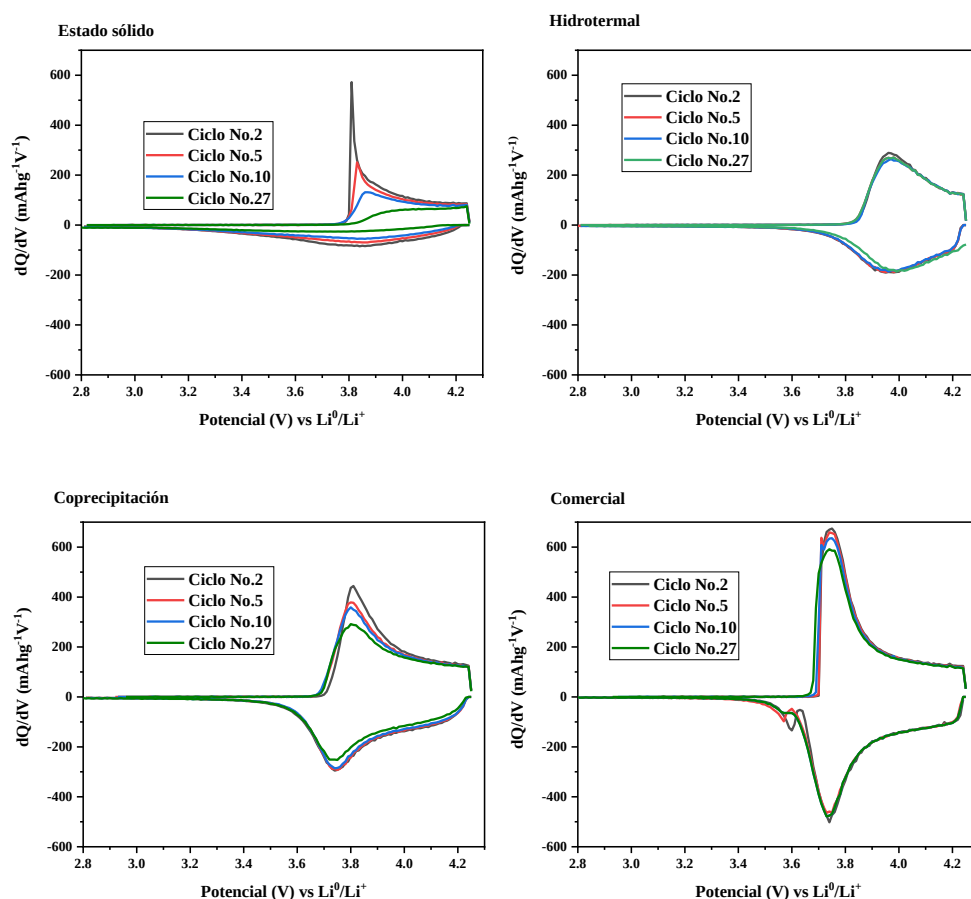


Figura 4. 8 Perfiles de dQ/dV del material catódico NMC obtenido por el método de síntesis a) estado sólido, b) hidrotermal, c) coprecipitación y d) comercial en el sistema Li° |1M LiPF_6 (EC:DMC:EMC)|(Material activo-C45-PVDF:80:10:10 wt %) a C/10 a 25 °C en una ventana de 2.8 - 4.25 V.

En la **Figura 4. 8** se compara los perfiles de los materiales que se obtienen por el método de síntesis en: estado sólido, hidrotermal, coprecipitación y utilizando como referencia el material comercial.

Cada método tiene un impacto diferente en el material catódico, con el material que se obtiene con el método de síntesis en estado sólido en el ciclo 2º, se observa un pico anódico a $572 \text{ mAh g}^{-1} \text{ V}^{-1}$ y un pico catódico a $-84.55 \text{ mAh g}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Sin embargo, al avanzar al ciclo 27, se presenta una disminución drástica en la intensidad en ambos picos hasta no formar picos, lo que sugiere una pérdida irreversible del material. Además, se tiene un ensanchamiento de los picos, revelando dificultades con el movimiento de los iones de litio, probablemente debido a no tener una estructura ordenada.

Para el método de síntesis hidrotermal (**Figura 4.7 b**)), el pico anódico es de $288.82 \text{ mAh g}^{-1} \text{ V}^{-1}$ y el pico catódico $-190.38 \text{ mAh g}^{-1} \text{ V}^{-1}$ y para el ciclo 27, se constata que el material hidrotermal mantiene una estabilidad electroquímica, con valores de $260.03 \text{ mAh g}^{-1} \text{ V}^{-1}$ y $-185.00 \text{ mAh g}^{-1} \text{ V}^{-1}$. La disminución de intensidad es mínima en comparación con el método de síntesis en estado sólido, indicando una reversibilidad química. No obstante, el progresivo ensanchamiento de los picos en el material hidrotermal sugiere una cinética menos favorable, probablemente asociada a procesos lentos. Otra diferencia se encuentra en el rango de potencial (3.9V-4.0V), la cual se posiciona los picos, implicando la necesidad de aplicar mayor energía para llevar a cabo los procesos de carga/descarga.

A diferencia con el método de síntesis por coprecipitación. En el ciclo 2, se registró valores de intensidades de $445.68 \text{ mAh g}^{-1} \text{ V}^{-1}$ y $-294 \text{ mAh g}^{-1} \text{ V}^{-1}$, que son superiores a los materiales observados por el método hidrotermal y en estado sólido, la cual podría indicar una mayor capacidad de almacenamiento. Además, se tiene la posición de los picos en un rango de potencial inferior (3.8-3.82V) indicando una ventaja energética en los procesos de carga/descarga. Esta característica se ve reforzada por el estrecho de los picos, que refleja un a cinética de reacción más favorable y procesos redox más rápidos. Sin embargo, al avanzar al ciclo 27, se observa una disminución de las intensidades, indicando una pérdida de capacidad de almacenamiento

4.3.3 Retención de carga/descarga

Además de los perfiles de carga/descarga y dQ/dV , resulta esencial evaluar la retención de capacidad de los materiales. Este análisis permitió evaluar la capacidad que tiene los materiales al conservar su capacidad de almacenamiento en un determinado número de ciclos. En la **Figura 4. 9** se muestra el comportamiento de la retención de carga de los materiales sintetizados y del material comercial.

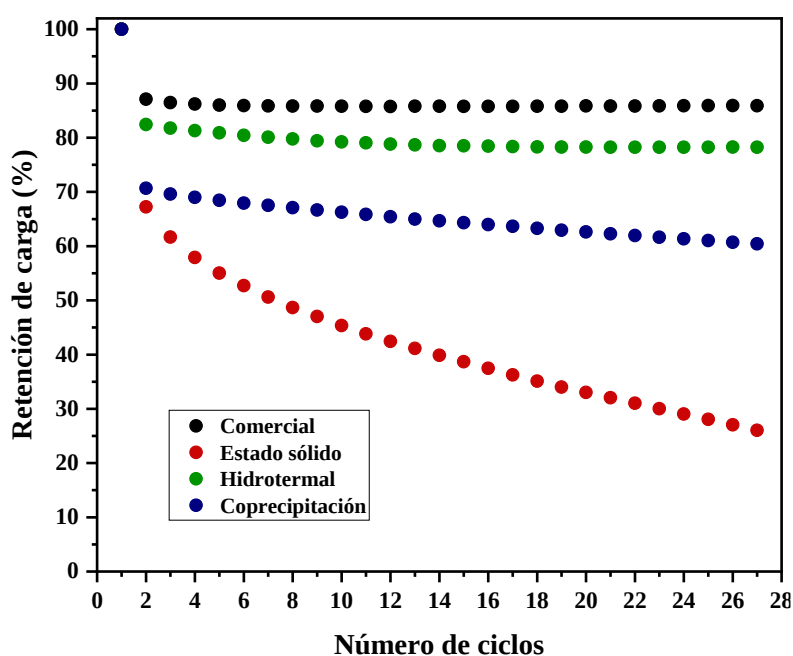


Figura 4. 9 Perfil de porcentaje de retención de carga del material catódico NMC obtenido por el método de síntesis en estado sólido (rojo), hidrotermal (verde), coprecipitación (azul) y comercial en el sistema (negro) $\text{Li}^\circ | 1\text{M LiPF}_6 (\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}) | (\text{Material activo-C45-PVDF:80:10:10 wt \%})$ a C/10 a 25°C .

El material sintetizado por el método de síntesis en estado sólido exhibe una retención de carga del 67.24 % en el ciclo 2°, pero disminuye hasta el 36.79 % en el ciclo 27°. Este comportamiento puede relacionarse con la relación de intensidades de los patrones de difracción de rayos X $\frac{I_{(006)}+I_{(102)}}{I_{(101)}} = 1.465$, el cual sugiere un deficiente ordenamiento en capas del material, lo que pudiera estar comprometiendo a la estabilidad del material durante los procesos de carga/descarga.

En caso contrario, con el método síntesis hidrotermal y por coprecipitación, se muestra un desempeño electroquímico superior, con una retención inicial del 82.42 % (hidrotermal) y 70.67 % (coprecipitación). Este orden se mantiene durante los 27 ciclos, alcanzando una retención del 78.24 % (hidrotermal) y 60.41 % (coprecipitación). Podemos notar que para el método hidrotermal disminuye la retención al 4.18 % mientras el método de coprecipitación disminuye el 10.25 %, esto indica que al tener una relación de intensidades inferior a 0.9 mejora la retención de carga.

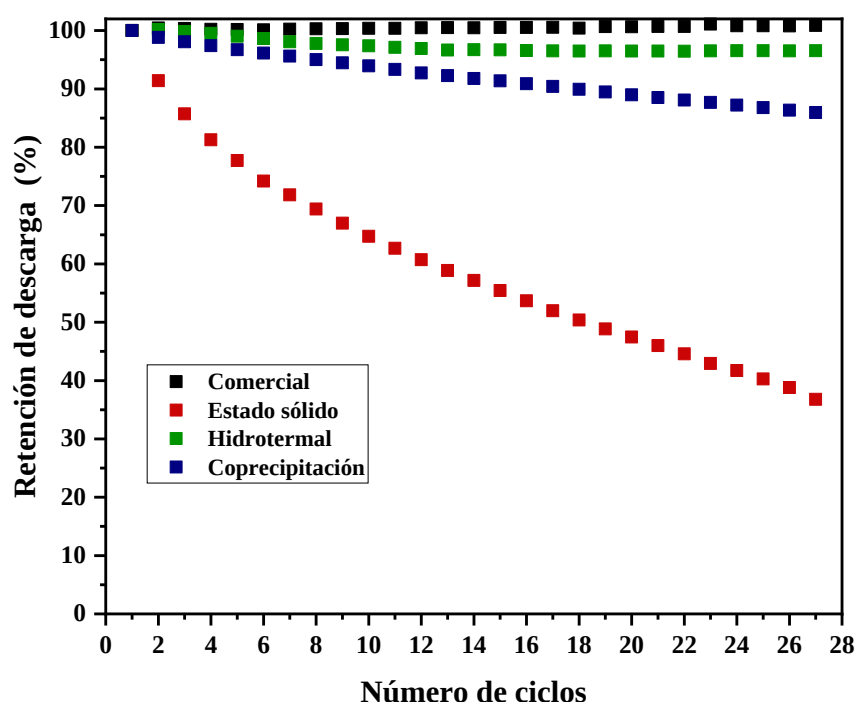


Figura 4. 10 Perfil de porcentaje de retención de descarga del material catódico NMC obtenido por el método de síntesis en estado sólido (rojo), hidrotermal (verde), coprecipitación (azul) y comercial en el sistema (negro) $\text{Li}^+ | 1\text{M LiPF}_6 (\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}) | (\text{Material activo-C45-PVDF:80:10:10 wt \%})$ a C/10 a 25 °C.

Los resultados de retención de descarga (**Figura 4. 10**), tiene diferencias en cada método de síntesis. El material que se obtiene mediante el método de síntesis en estado sólido muestra una retención del 91.40% en el ciclo 2°, pero experimenta una pérdida continua alcanzando una disminución del 36.79 % después de 27 ciclos.

Esta tendencia es similar a la retención de carga, lo cual sugiere que podría tener limitaciones en la estabilidad estructural produciendo una menor extracción/incorporación de iones de litio Li^+ en la estructura cristalina.

Para el método de síntesis hidrotermal presenta una retención de descarga inicial del 99.90%, manteniendo un 96.54% después de 27 ciclos. Esta estabilidad se puede correlaciona con $\frac{I_{(006)}+I_{(102)}}{I_{(101)}}$, confirmando que puede relacionarse con la reversibilidad de los iones de litio durante su funcionamiento. En contraste, el material que se obtiene por el método de síntesis por coprecipitación muestra una disminución del 12.86 %. Para el material comercial, presenta una retención de descarga del 99.99% a 99.90 % , este demuestra una reversibilidad durante ellos procesos de carga/descarga.

4.3.4 Eficiencia coulombica

La eficiencia coulombica representa la relación entre la carga liberada y la almacenada del material catódico, lo que refleja posibles pérdidas de iones de litio (Li^+) en cada ciclo [59]. En la **Figura 4.10**, se muestra la eficiencia coulombica de los materiales obtenidos mediante los métodos de síntesis, revelando ciertas diferencias durante los 27 ciclos.

Durante el primer ciclo, el método de síntesis en estado sólido presenta menor eficiencia de 68.17 %, seguido por el método de coprecipitación de 69.81%, mientras el método hidrotermal alcanza el 80.28% y el material comercial fue de 84.28%. Estas variaciones reflejan pérdidas irreversibles de iones Li^+ , la cual puede asociarse a dos factores: la formación de interfases electroquímicas (SEI) y la presencia de defectos estructurales que puede atrapar los iones.

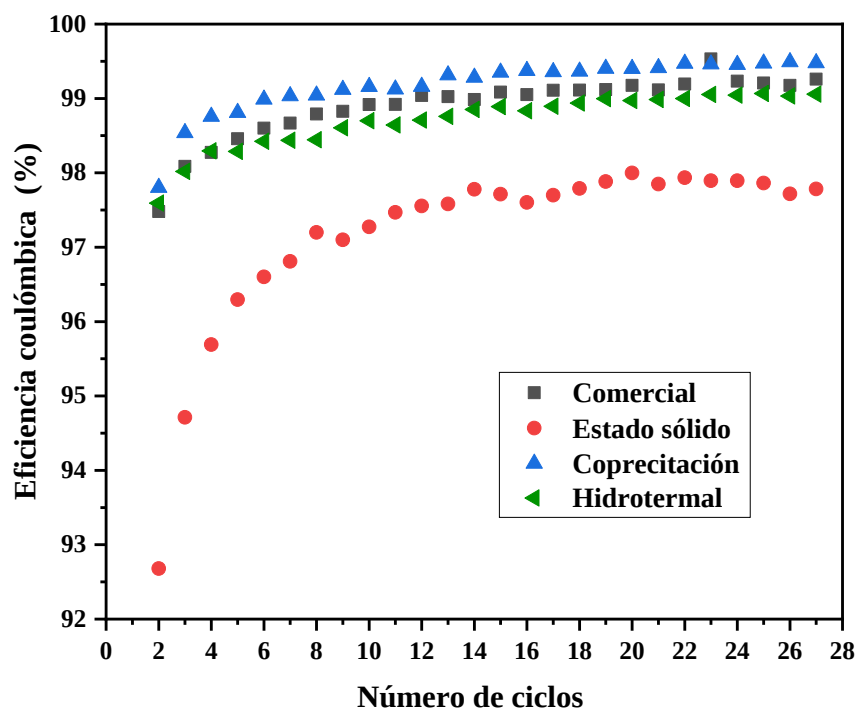


Figura 4. 11 Eficiencia coulombica del material catódico NMC obtenido por el método de síntesis en estado sólido (rojo), hidrotermal (verde), coprecipitación (azul) y comercial en el sistema (negro) Li° $|\text{1M LiPF}_6 (\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC})|(\text{Material activo-C45-PVDF:80:10:10 wt \%})$ a C/10 a 25 °C.

Cada método de síntesis impacto de manera diferentes en la eficiencia coulombica, en el método de síntesis en estado sólido presento una eficiencia coulombica del 92.67 %, la cual aumento hasta el 97.78 % en el ciclo 27. Este incremento sugiere una mejora en la reversibilidad del proceso de intercalación de Li^+ ; sin embargo, la eficiencia inicial es relativamente baja la cual podría estar asociada a procesos irreversibles que podrían estar afectando la incorporación de los iones a la estructura cristalina, además su heterogeneidad en las partículas puede dificultar los iones de litio.

En contraste, el material obtenido por el método de síntesis hidrotermal exhibió una eficiencia coulombica inicial del 97.80% que incremento a 99.05 % en el ciclo 27. Este comportamiento puede atribuirse a la relación de intensidades $\frac{I_{(006)}+I_{(102)}}{I_{(101)}}$ y en la formación de los picos $I_{(108)}$ y $I_{(110)}$, lo que favorece una buena reversibilidad estructural y química. Además, el método de síntesis por coprecipitación presento una eficiencia inicial de 97.59 % que alcanzo 99.05 % en el ciclo 27, podemos notar

Por otro lado, con el método de síntesis de coprecipitación presento una eficiencia inicial de 97.59% que alcanzo un 99.97 % en el ciclo 27. El incremento en la eficiencia en el último ciclo puede verse afectado por la morfología y el tamaño de partículas, las cuales permite tener una mejor extracción/inserción de los iones de litio.

Capítulo 5

Conclusiones

5.1 Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran claramente como los diferentes métodos de síntesis (estado sólido, hidrotermal y coprecipitación), tuvieron un impacto en las propiedades del material y como afectaron en su desempeño electroquímico.

El material obtenido por el método de síntesis en estado sólido presenta menor cristalinidad, evidenciada por la ausencia de picos $I_{(108)}$ y $I_{(110)}$ en el patrón de difracción de rayos X, junto con la formación de una fase secundaria similar a LiNiO_2 . Estas características estructurales, combinada con partículas de diferentes tamaños y una composición $\text{LiNi}_{0.24}\text{Mn}_{0.53}\text{Co}_{0.27}\text{O}_2$ con bajo contenido de cobalto, resultan en una capacidad de almacenamiento limitado, además pierde el 63.21 % de su capacidad inicial.

En comparación con el material sintetizado por el método de síntesis hidrotermal, demuestra ventajas como en obtener una relación de intensidades de $0.69 \left(\frac{I_{(006)} + I_{(102)}}{I_{(101)}} \right)$, que evidencia un mejor ordenamiento laminar. Esta característica estructural favorece en la retención de carga/descarga en 96.54 % de almacenamiento en el ciclo 27. Además, la morfología del material, constituida por partículas hexagonales junto con su mayor contenido de cobalto ($\text{LiNi}_{0.24}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.41}\text{O}_2$), permite tener una estabilidad estructural. Sin embargo, presenta limitaciones en la capacidad de almacenamiento (90 mAh/g).

Con el material sintetizado por el método de síntesis por coprecipitación, exhibe una mejor capacidad de almacenamiento 110.98 mAh/g, la cual esta contribuido a la obtención de la fase cristalina (FoM0.989) y la composición equilibrada $\text{LiNi}_{0.32}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$. Además, presenta una eficiencia coulombica 99.97 %, contribuido al tamaño y distribución de partículas primarias (0.9-1.1 μm), lo cual permite un mejor movimiento de los iones de litio Li^+ . Sin embargo, el material presenta ciertas limitaciones, como la retención de capacidad del 85.96% en el ciclo 27.

Este comportamiento podría estar asociado a su relación de intensidades $\left(\frac{I_{(003)}}{I_{(104)}}\right)$ de 1.40, aunque su relación presenta aceptable, pero es inferior al de los demás materiales sintetizados.

Los resultados establecen que cada método de síntesis confiere propiedades distintas al NMC: i) para el método hidrotermal garantiza la estabilidad estructural y la retención de carga/descarga, ii) el método de coprecipitación mejora la capacidad inicial y la eficiencia coulombica y iii) el método en estado sólido prioriza la escalabilidad.

Apéndice

Abreviatura	Significado
NMC	Níquel, Manganeso y Cobalto
VE's	Vehículos eléctricos
NCA	Níquel, Cobalto y Aluminio
$Ni_xMn_yCo_z$	x: Composición de níquel y: Composición de manganeso z: Composición de cobalto
PVDF	Fluoro polímero (polivinilideno)
CD	Carga/descarga
EC	Carbonato de etileno
DMC	Carbonato de dimetilo
EMC	Carbonato de etil metilo
C-45	Carbón-45
LIB's	Baterías de Ion-Li.
R_{ct}	Resistencia de transferencia de carga
SEM	Microscopía electrónica de barrido
EDS	Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva
XRD	Difracción de Rayos X
dQ/dV	Perfil de diferencial de carga/descarga

Bibliografía

- [1] Secretaría de Energía (SENER). *PRODESEN 2024-2038*. 2024.
- [2] Castelveccchi D. Electric cars and batteries: how will the world produce enough? *Nature* 2021; 596: 336–339.
- [3] Goodenough JB. How we made the Li-ion rechargeable battery. *Nat Electron* 2018; 1: 204–204.
- [4] Berrueta A, San Martín I, Sanchis P, et al. Lithium-ion batteries as distributed energy storage systems for microgrids. In: *Distributed Energy Resources in Microgrids*. Elsevier, 2019, pp. 143–183.
- [5] Nishi Y. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *J Power Sources* 2001; 100: 101–106.
- [6] González I. Premio Nobel de Química 2019: baterías Ion-Li. *Educación Química* 2020; 31: 12.
- [7] Ali ZM, Calasan M, Gandoman FH, et al. Review of batteries reliability in electric vehicle and E-mobility applications. *Ain Shams Engineering Journal* 2023; 102442.
- [8] Goodenough JB, Park K-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J Am Chem Soc* 2013; 135: 1167–1176.
- [9] Renault. Tipos de baterías para autos eléctricos: ¿Cuáles existen?
- [10] Mohammadi F, Saif M. A comprehensive overview of electric vehicle batteries market. *e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy* 2023; 3: 100127.
- [11] Helmers E, Marx P. Electric cars: technical characteristics and environmental impacts. *Environ Sci Eur* 2012; 24: 14.
- [12] Doughty DH. *Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance*. Golden, CO (United States), 1 October 2012. Epub ahead of print 1 October 2012. DOI: 10.2172/1055366.
- [13] Tsai Y-T, Wu C-Y, Duh J-G. Synthesis of Ni-rich NMC cathode material by redox-assisted deposition method for lithium ion batteries. *Electrochim Acta* 2021; 381: 138244.
- [14] Arambarri J, Hayden J, Elkurdy M, et al. Lithium ion car batteries: Present analysis and future predictions. *Environmental Engineering Research* 2019; 24: 699–710.
- [15] Cueva Sánchez EJ, Lucero J, Guzman A, et al. Revisión del estado del arte de baterías para aplicaciones automotrices. *Enfoque UTE* 2018; 9: 166–176.

- [16] Tran M-K, DaCosta A, Mevawalla A, et al. Comparative Study of Equivalent Circuit Models Performance in Four Common Lithium-Ion Batteries: LFP, NMC, LMO, NCA. *Batteries* 2021; 7: 51.
- [17] Das D, Manna S, Puravankara S. Electrolytes, Additives and Binders for NMC Cathodes in Li-Ion Batteries—A Review. *Batteries* 2023; 9: 193.
- [18] Saaïd FI, Kasim MF, Winie T, et al. Ni-rich lithium nickel manganese cobalt oxide cathode materials: A review on the synthesis methods and their electrochemical performances. *Heliyon* 2024; 10: e23968.
- [19] Noh H-J, Youn S, Yoon CS, et al. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2013; 233: 121–130.
- [20] Ahaliabadeh Z, Miikkulainen V, Mäntymäki M, et al. Understanding the Stabilizing Effects of Nanoscale Metal Oxide and Li–Metal Oxide Coatings on Lithium-Ion Battery Positive Electrode Materials. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021; 13: 42773–42790.
- [21] Wood M, Li J, Ruther RE, et al. Chemical stability and long-term cell performance of low-cobalt, Ni-Rich cathodes prepared by aqueous processing for high-energy Li-Ion batteries. *Energy Storage Mater* 2020; 24: 188–197.
- [22] Ma L, Nie M, Xia J, et al. A systematic study on the reactivity of different grades of charged $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ with electrolyte at elevated temperatures using accelerating rate calorimetry. *J Power Sources* 2016; 327: 145–150.
- [23] Maisel F, Neef C, Marscheider-Weidemann F, et al. A forecast on future raw material demand and recycling potential of lithium-ion batteries in electric vehicles. *Resour Conserv Recycl* 2023; 192: 106920.
- [24] Koshika Y, Kaneda H, Yoshio S, et al. Precursor Morphology Control and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.35}\text{O}_2$ as a Li-Ion Battery Positive Electrode Material. *ACS Appl Energy Mater* 2022; 5: 8169–8177.
- [25] Ryu H-H, Sun HH, Myung S-T, et al. Reducing cobalt from lithium-ion batteries for the electric vehicle era. *Energy Environ Sci* 2021; 14: 844–852.
- [26] Pillai AM, Salini PS, John B, et al. Synthesis and characterization of $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$: A high-capacity cathode material with improved thermal stability and rate capability for lithium-ion cells. *J Alloys Compd* 2023; 938: 168363.
- [27] Manthiram A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nat Commun* 2020; 11: 1550.

- [28] Malik M, Chan KH, Azimi G. Review on the synthesis of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) cathodes for lithium-ion batteries. *Mater Today Energy* 2022; 28: 101066.
- [29] García Brandon. *Estudio de cuprato de litio modificado con iones de metales de transición como cátodo alternativo para baterías de ion litio*. . Universidad Autónoma Metropolitana (Unidad Iztapalapa), 2023.
- [30] Le Thi T, Phan Van T, Nguyen Van B, et al. Modified Coprecipitation Synthesis of Nickel-Rich NMC ($\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) for Lithium-Ion Batteries: A Simple, Cost-Effective, Environmentally Friendly Method. *ACS Omega* 2023; 8: 45414–45427.
- [31] Jiang X, Sha Y, Cai R, et al. The solid-state chelation synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries. *J Mater Chem A Mater* 2015; 3: 10536–10544.
- [32] Chang Z, Chen Z, Wu F, et al. The synthesis of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ using eutectic mixed lithium salt $\text{LiNO}_3\text{--LiOH}$. *Electrochim Acta* 2009; 54: 6529–6535.
- [33] El Kouihen F, Kharbouch Z, Faik A. Review—Advancements in Synthesis Methods for Nickel-Rich NCA Cathode Materials: Optimizing Synthesis Conditions and Their Impact on Electrochemical Performances for Next-Generation Lithium Batteries. *J Electrochem Soc* 2023; 170: 100520.
- [34] Zhang S. Characterization of high tap density $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material synthesized via hydroxide co-precipitation. *Electrochim Acta* 2007; 52: 7337–7342.
- [35] Zhu L, Bao C, Xie L, et al. Review of synthesis and structural optimization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries applications. *J Alloys Compd* 2020; 831: 154864.
- [36] El Kouihen F, Kharbouch Z, Faik A. Review—Advancements in Synthesis Methods for Nickel-Rich NCA Cathode Materials: Optimizing Synthesis Conditions and Their Impact on Electrochemical Performances for Next-Generation Lithium Batteries. *J Electrochem Soc* 2023; 170: 100520.
- [37] Xu L, Zhou F, Kong J, et al. Synthesis of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ with sodium DL-lactate as an eco-friendly chelating agent and its electrochemical performances for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel)* 2018; 24: 2261–2273.
- [38] Fujita T, Chen H, Wang K, et al. Reduction, reuse and recycle of spent Li-ion batteries for automobiles: A review. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 2021; 28: 179–192.

- [39] Zhou Y, Gohlke D, Rush L, et al. *Lithium-Ion Battery Supply Chain for E-Drive Vehicles in the United States: 2010–2020*. Argonne, IL (United States), 1 March 2021. Epub ahead of print 1 March 2021. DOI: 10.2172/1778934.
- [40] Winjobi O, Kelly JC, Dai Q. Life-cycle analysis, by global region, of automotive lithium-ion nickel manganese cobalt batteries of varying nickel content. *Sustainable Materials and Technologies* 2022; 32: e00415.
- [41] Camargos PH, dos Santos PHJ, dos Santos IR, et al. Perspectives on Li-ion battery categories for electric vehicle applications: A review of state of the art. *Int J Energy Res* 2022; 46: 19258–19268.
- [42] Burmeister CF, Kwade A. Process engineering with planetary ball mills. *Chem Soc Rev* 2013; 42: 7660.
- [43] Li J, Li H, Stone W, et al. Synthesis of Single Crystal $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ for Lithium Ion Batteries. *J Electrochem Soc* 2017; 164: A3529–A3537.
- [44] Zhang S, Deng C, Fu BL, et al. Synthetic optimization of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by a carbonate co-precipitation method. *Powder Technol* 2010; 198: 373–380.
- [45] Entwistle T, Sanchez-Perez E, Murray GJ, et al. Co-precipitation synthesis of nickel-rich cathodes for Li-ion batteries. *Energy Reports* 2022; 8: 67–73.
- [46] Cho I, Choi J, Kim K, et al. A comparative investigation of carbon black (Super-P) and vapor-grown carbon fibers (VGCFs) as conductive additives for lithium-ion battery cathodes. *RSC Adv* 2015; 5: 95073–95078.
- [47] Kitamura K, Tanaka M, Mori T. Effects of the mixing sequence on the graphite dispersion and resistance of lithium-ion battery anodes. *J Colloid Interface Sci* 2022; 625: 136–144.
- [48] Wang M, Dang D, Meyer A, et al. Effects of the Mixing Sequence on Making Lithium Ion Battery Electrodes. *J Electrochem Soc* 2020; 167: 100518.
- [49] Abdollahifar M, Cavers H, Scheffler S, et al. Insights into Influencing Electrode Calendering on the Battery Performance. *Adv Energy Mater*; 13. Epub ahead of print 26 October 2023. DOI: 10.1002/aenm.202300973.
- [50] Busà C, Belekoukia M, Loveridge MJ. The effects of ambient storage conditions on the structural and electrochemical properties of NMC-811 cathodes for Li-ion batteries. *Electrochim Acta* 2021; 366: 137358.
- [51] Jung R, Metzger M, Maglia F, et al. Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J Electrochem Soc* 2017; 164: A1361–A1377.

- [52] Pathan TS, Rashid M, Walker M, et al. Active formation of Li-ion batteries and its effect on cycle life. *Journal of Physics: Energy* 2019; 1: 044003.
- [53] Shaw L, Ashuri M. Coating - A potent method to enhance electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ cathodes for Li-ion batteries. *Adv Mater Lett* 2019; 10: 369–380.
- [54] Wu K, Wang F, Gao L, et al. Effect of precursor and synthesis temperature on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$. *Electrochim Acta* 2012; 75: 393–398.
- [55] Match. Figure-of-Merit Calculation (Software for Scientists).
- [56] Li T, Yuan X-Z, Zhang L, et al. Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical Energy Reviews* 2020; 3: 43–80.
- [57] Karunawan J, Floweri O, Santosa SP, et al. Stable layered-layered-spinel structure of the $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ cathode synthesized by ball-milling assisted solid-state method. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2022; 907: 116050.
- [58] Wang X, Zhou H, Chen Z, et al. Synchrotron-based X-ray diffraction and absorption spectroscopy studies on layered $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathode materials: A review. *Energy Storage Mater* 2022; 49: 181–208.
- [59] Xiao J, Li Q, Bi Y, et al. Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries. *Nat Energy* 2020; 5: 561–568.
- [60] Ohzuku T, Makimura Y. Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries. *Chem Lett* 2001; 30: 642–643.
- [61] He Y-S, Ma Z-F, Liao X-Z, et al. Synthesis and characterization of submicron-sized $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ by a simple self-propagating solid-state metathesis method. *J Power Sources* 2007; 163: 1053–1058.
- [62] Rahmawati M, Purwanto A, Widiyandari H, et al. Synthesis of NMC 111 via urea assisted solid state method. 2020, p. 050007.
- [63] Wu F, Wang M, Su Y, et al. A novel method for synthesis of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material for lithium-ion battery. *J Power Sources* 2010; 195: 2362–2367.
- [64] Myung S-T, Lee M-H, Komaba S, et al. Hydrothermal synthesis of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ as positive electrode material for lithium secondary battery. *Electrochim Acta* 2005; 50: 4800–4806.

- [65] Zhao R, Yang Z, Chen J, et al. Novel solvo/hydrothermal assisted co-precipitation method for faceted $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material. *J Alloys Compd* 2015; 627: 206–210.
- [66] Li J, Xiong S, Liu Y, et al. Uniform $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ hollow microspheres: Designed synthesis, topotactical structural transformation and their enhanced electrochemical performance. *Nano Energy* 2013; 2: 1249–1260.
- [67] Deng C, Liu L, Zhou W, et al. Effect of synthesis condition on the structure and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by hydroxide co-precipitation method. *Electrochim Acta* 2008; 53: 2441–2447.
- [68] Luo X, Wang X, Liao L, et al. Synthesis and characterization of high tap-density layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material via hydroxide co-precipitation. *J Power Sources* 2006; 158: 654–658.
- [69] Fujii Y, Miura H, Suzuki N, et al. Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: Calcination temperature dependence. *J Power Sources* 2007; 171: 894–903.
- [70] Peralta D, Salomon J, Colin J-F, et al. Submicronic $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized by co-precipitation for lithium ion batteries - Tailoring a classic process for enhanced energy and power density. *J Power Sources* 2018; 396: 527–532.
- [71] Zhang S, Deng C, Yang SY, et al. An improved carbonate co-precipitation method for the preparation of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material. *J Alloys Compd* 2009; 484: 519–523.
- [72] Hua W, Liu W, Chen M, et al. Unravelling the growth mechanism of hierarchically structured $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ and their application as precursors for high-power cathode materials. *Electrochim Acta* 2017; 232: 123–131.
- [73] Neumann I, Rasche B. In situ diffraction in electrochemistry – A practical introduction for experiments beyond batteries. *Curr Opin Electrochem* 2023; 39: 101288.

Anexos

A.1 Planos cristalográficos del NMC

En la **Figura A. 1**, se muestra los planos (h k l) de la estructura cristalina del NMC.

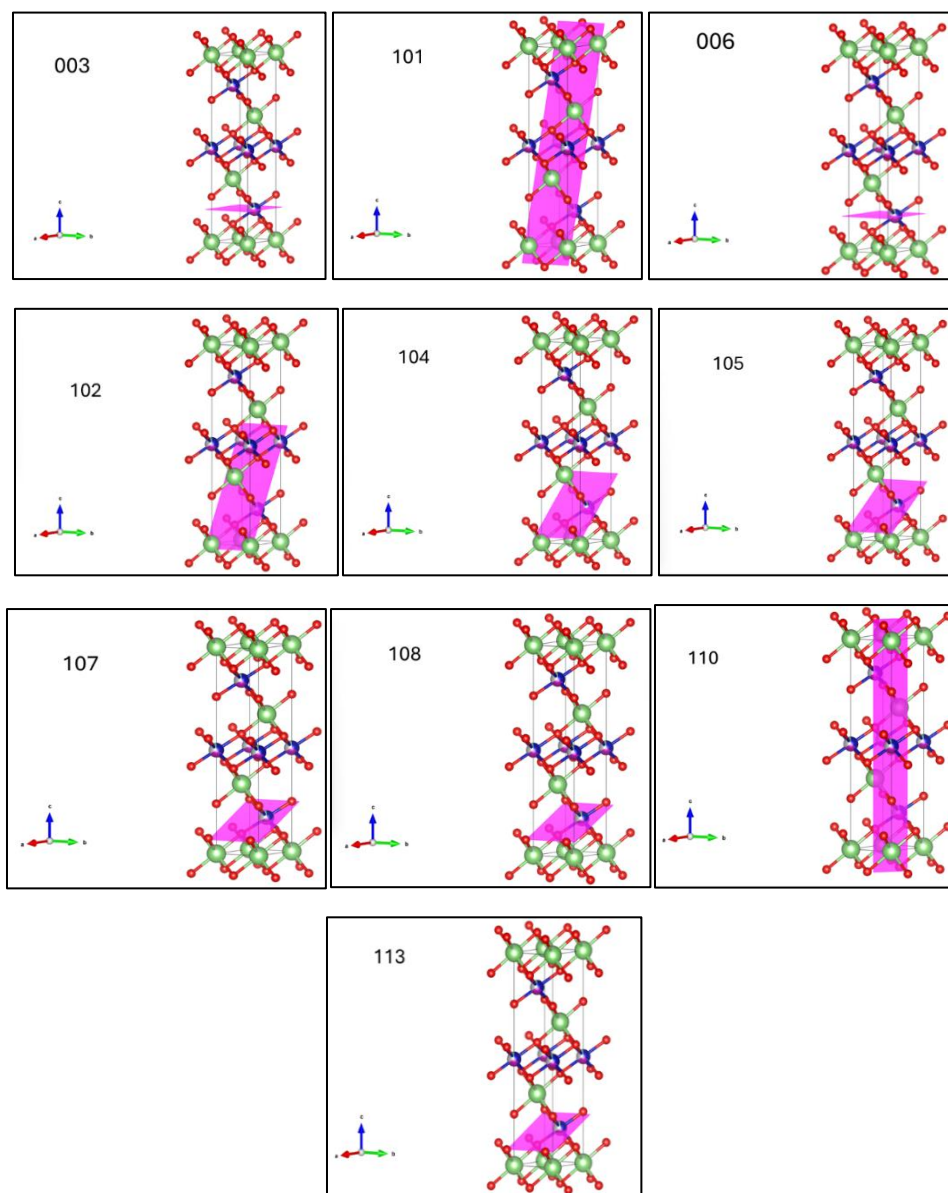


Figura A. 1 Planos cristalográfico del material del NMC.

A.2 Bibliografía

En la **Tabla A. 1** se detalla los parámetros del tratamiento térmico del método de síntesis en estado sólido, mientras que la **Tabla A. 2** presenta la información de los parámetros de la autoclave y del tratamiento térmico correspondiente al método de síntesis hidrotermal. Por último, en la **Tabla A. 3** se tiene los diferentes parámetros en el método de síntesis por coprecipitación y los cambios en el tratamiento térmico.

Tabla A. 1 Parámetros empleados en el método de síntesis en estado sólido.

Método de síntesis	NMC	Ref.	Año	Tiempo de molienda (h)	Tratamiento termico		Relación de intensidades. $\frac{I_{(003)}}{I_{(104)}}$	Morfología y tamaño de partícula	Composición del slurry (MA C PVDF)	Ventana de potencial (V)	Primera descarga (mAhg ⁻¹)	C-Rate	Retención de carga (%)
					Primera etapa (°C/h)	Segunda etapa (°C/h)							
Estado sólido	333	[60]	2001	-	-	1000/12	-	-	88:6:6 (MA AB PVDF)	2.5 -4.2	150 (30°C)	-	-
										2.5 -5.0	220 (30°C)	-	-
		[61]	2007	3	120/12	700/12	-	0.1 µm	75:15:10 (MA AB PVDF)	3.0-4.3	146	0.1 C	-
						800/12	1.09	-			146		-
						900/12	1.26	-			162		93.7 (20)
						950/12	1.17	0.2-0.5 µm			159		81.3 (20)
		[31]	2015	2	350/4	500/12	-	-	85:8:7 (MA CSP PVDF)	2.6 - 4.5	110	0.1	-
						850/12	-	-			138		-
						900/12	2.32	0.2 µm			147		-
						950/12	-	0.3 µm			137		-
		[62]	2020	-	500/1	800/12	-	(0.6-2.8) µm	92.5: 5:1.51.5 (MA PVDF AB KB6)	2.7- 4.25	45	0.1	-

MA: Material activo, **PVDF:** Fluoruro de polivinilideno, **CSP:** Carbón super-P, **C:** Carbón, **CN:** Carbón negro, **AB:** Acetylene Black, **KB6:** Ketjen Black 600JD, **V:** Potencial, **C-Rate:** Tasa de carga/descarga.

Tabla A. 2 Parámetros empleados en el método síntesis hidrotermal.

Método de síntesis	NMC	Ref.	Año	Agente quelante	Disolvente	Concentración (Metales: Agente quelante)	Tiempo y temperatura en autoclave. (°C/hr)	Tratamiento térmico		Relación de intensidad s. $\frac{I(003)}{I(104)}$	Morfología y tamaño de partícula	Composición del slurry (MA C PVDF)	Ventana de potencial (V)	Primera descarga (mAhg ⁻¹)	Retención de carga (%)	C-Rtate
								Primera etapa (°C/hr)	Segunda etapa. (°C/hr)							
Hidrotermal	333	[63]	2009	NH ₄ OH	H ₂ O	1:2	160/20	-	850/4	2.189	Rocas y afilados 0.2-0.4 µm.	85:10:5 (MA AB PVDF)	2.8 - 4.5	148	85.9 (40)	0.2
								-	850/6	1.4436				170	97.9 (40)	
								-	850/8	1.4456				160	92.5 (40)	
								-	850/10	2.4372				118	93.8 (40)	
		[64]	2005	NaOH	H ₂ O	2:3.5	170/4 días	-	400/5	-	Láminas agrupadas	-	2.5 - 4.3	112	98.2 (30)	0.2
									800/5	-	Partículas con superficie más definido.		2.5 - 4.6	180	92.3 (30)	
		[65]	2015	C ₂ H ₆ O ₂	H ₂ O Na ₂ C ₂ O ₄ C ₂ H ₆ O ₂	1:3	140/10	-	900/12	1.0230	Bordes desafilados	80:10:10 (MA AB PVDF)	2.5 - 4.2	115	97.3 (100)	0.1
							150/10			1.385	0.2-0.3 µm			145	89.9(100)	
							160/10			1.84	-			145	93.4 (100)	
							170/10			1.305	-			130	82.3(100)	
							140/10			1.0230	-		2.5-4.5	140	66.3 (100)	
							150/10			1.385	-			170	76.8 (100)	
							160/10			1.84	-			180	86.5 (100)	
							170/10			1.305	-			160	59.3(100)	
		[66]	2013	Etilenglicol	NH ₄ HCO ₃	-	200/20	400/10	900/12	-	Microesferas 1.8-2.0 µm	70:15:15 (MA AB&CSP PVDF)	2.5-4.5	170	-	0.1

Tabla A. 3 Parámetros empleados en el método de síntesis por coprecipitación.

Método de síntesis	NMC	Ref.	Año	Agente precipitante.	Metales	Agente regulador de pH	Precipitación. (°C/hr)	Tratamiento térmico		Relación de intensidades. $\frac{I_{(003)}}{I_{(104)}}$	Morfología y Tamaño de partícula	Slurry	Ventana de potencial (V)	Primera descarga (mAh ⁻¹)	Retención de carga (%)	C-Rate
								Primera (°C/ hr)	Segunda (°C/hr)							
Coprecipitación	333	[67]	2008	0.36 M NH ₄ OH	2 M	2 M NaOH	40/24	500/5	700/12 900/12 1000/12	-	Microesfera de 10 µm	80:10:10 (MA CN PVDF)	2.8-4.3	150 158 149	80(100) 93.3(100) 90.6 (100)	0.1
		[68]	2006	0.4 M NH ₄ OH	2 M	2 M NaOH	50/24	480/5	850/12	1.5624	Microesferas	75:15:10 (MA CN PTFE)	3-4.3	160	88.2 (30)	0.1
		[69]	2007	- M NH ₄ OH	-	-	-	-	900/12	-	Microesfera de 10 - 25 µm		2.5-4.3	155	80 (30)	-
		[70]	2018	0.8 M NH ₄ OH	0.6 M	4 M NaOH	-	--	850 24	1.4	Partículas primarias de 0.08 y 0.2 µm	80:10:10 (MA C PVDF)	3-4.2	25 mAh	90 (500)	0.1
		[71]	2009	0.24 M NH ₄ OH	2 M	2 M Na ₂ CO ₃	40 /12	500/5	850/12	-	PP (esferas)	80:10:10 (MA CN PVDF)	2.8.-4.3	155	93.5 (50)	0.1
		[72]	2017	10 M NH ₄ OH	2M	4 M NaOH	52/-	-	850/12	-	-	80:10:10 (MA CN PCDF)	2.7-4.3	165(2)	-	0.2

A.3 Disponibilidad de equipos

En la **Tabla A. 4** se muestra los equipos empleados en el desarrollo experimental y en la caracterización del material.

Tabla A. 4 Equipos utilizados durante el desarrollo experimental.

Nombre del equipo	Imagen	Descripción
Caja de guantes (MBRAUN)		La caja de guantes es fundamental para el ensamble de celdas a condiciones controladas (<0.5 ppm O_2 y < 0.5 ppm H_2O). Tiene como objetivo evitar la degradación de materiales como el electrolito y el ánodo.
Potenciostato VMP3 (BioLogic)		El potenciostato lleva a cabo los análisis electroquímicos que permite evaluar hasta 16 celdas de forma simultánea. Este equipo, permite ejecutar técnicas como: carga/descarga (CD), voltametría cíclica (CV), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), etc.
Cámara de temperatura controlada (Binder)		La cámara permite mantener la temperatura a $25.0^{\circ}C$, durante las mediciones electroquímicas.

Difracción de rayos X (Bruker D8 Advance),		El difractor, permite el análisis de materiales cristalinos, permitiendo la identificación de las fases.
Molino de bolas (Pulverisette)		El molino permite la pulverización y homogenización de polvos.
Horno – R (Furnace 48000)		El horno permite realizar procesos de síntesis de materiales con rango de operación desde 25°C hasta 1000°C.
Estufa de vacío (Binder)		La estufa de vacío permite el secado térmico en vacío. El equipo puede operar a una temperatura de 25°C a 160 °C.
Calandrado (HR01 Hot Rolling Machine MTI)		El equipo de calandrado permite aplicar una presión al electrodo, mejorando el contacto entre el slurry depositado y el colector de corriente.
Doctor blade (MTI)		El equipo permite depositar de manera uniforme el slurry sobre el colector de corrientes.

A.4 Técnicas de caracterización

En la **Tabla A. 5**, se presentan las técnicas de caracterización estructural, morfológica y electroquímica utilizadas para el material catódico.

Tabla A. 5 Técnicas de caracterización para el material sintetizado

Técnicas de caracterización		Características
Difracción de rayos X (XRD)		Esta técnica permite identificar la fase presente en una muestra, además de obtener información sobre el ordenamiento atómico y el tamaño de las cristalitas [73].
Microscopía electrónica de barrido (SEM)		El SEM muestra imágenes de la superficie de una muestra con diferentes aumentos, permitiendo obtener la morfología y medir el tamaño de partícula.
Microscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)		Esta técnica se emplea junto con el SEM para analizar la composición elemental de una muestra
Electroquímica	Perfil de carga/descarga	Es una técnica electroquímica, que nos permite estudiar el comportamiento del material catódico durante los ciclos de carga/descarga, así obteniendo información como la capacidad específica, retención de carga/descarga y eficiencia coulombica.
	dQ/dV	El perfil dQ/dV se obtienen a partir de los datos de carga/descarga, permitiendo identificar en que potencial ocurre la mayor carga/descarga.

A.5 Cambios de parámetros del método síntesis en estado sólido

El método de síntesis en estado sólido, se realizaron ajustes de temperatura y tiempo en el tratamiento térmico, para encontrar los parámetros adecuados en el tratamiento térmico. En la **Figura A. 2** se muestra los cambios que se realizaron.

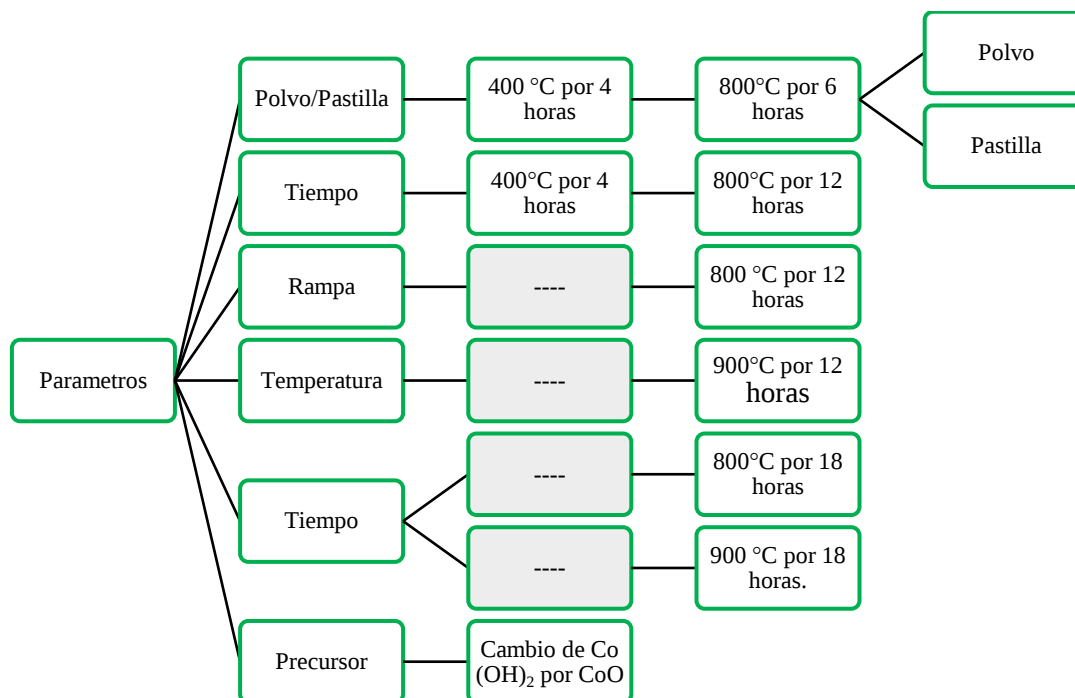


Figura A. 2 Estrategia de ajuste de parámetros de tiempo y temperatura para el método de síntesis en estado sólido.

Primero se evaluó el impacto en forma de polvo y pastilla, en el método de síntesis en estado sólido. Posteriormente se llevó a cabo un aumento de tiempo en el tratamiento térmico lo que podría permitir que los átomos tengan el tiempo necesario para formar la estructura cristalina.

Después de evaluar el efecto del tiempo, se retiró la rampa para evaluar su efecto en el material, la cual no se vieron cambios relevantes en la fase cristalina. Posteriormente se aumentó la temperatura a 900°C por 12 horas, esto dio como resultado la disminución de la fase de LiNiO_2 (Ver **Anexo 6**). Posteriormente se llevaron a cabo un aumento en el tratamiento térmico de 800°C por 18 horas y 900°C por 18 horas. Y, por último, se llevó a cabo el cambio del precursor del cobalto $\text{Co}(\text{OH})_2$ por CoO .

A.6 Resultados de difracción de rayos X : Influencia de los parámetros del método de síntesis en estado sólido

En la **Figura A. 3** se muestra los difractogramas experimentales del material, obtenido por el método de síntesis en estado sólido, la comparación entre polvo (color azul) y pastilla (color rojo), como referencia el material comercial (color negro). Se observa puede observar que en ambos materiales se forma dos picos principales $I_{(003)}$ y $I_{(104)}$, la cual lo relación con el desorden catiónico, además presenta un ensanchamiento en ambos picos indicando, la formación de un material con menor cristalinidad, esto podría estar asociado a que los átomos no se alcanzaron a organizar de forma adecuada en la estructura cristalina durante el tratamiento térmico.

Además, se aprecia la presencia de fases no deseadas ubicados en un ángulo de incidencia entre 40 y 45°. Para el primer material (polvo) se identificó dos fases cristalinas: La primera es la fase de LiNiO_2 ubicada en un ángulo de 50° y la fase de LiMnO_2 ubicada en 51°, estas fases podrían tener un impacto negativo en el rendimiento electroquímico, porque han reportado que el LiNiO_2 puede interaccionar con el agua y dióxido de carbono formando subproductos en el material, mientras en la fase de LiMnO_2 han reportado es una estructura irreversible indicando que no contribuye al rendimiento electroquímico.

Para el segundo material (pastilla) se observa solo la fase de LiNiO_2 ubicada en un ángulo de incidencia de 50° y además presenta una menor intensidad esto en comparación con el primer material (polvo). Podemos notar que al formar la pastilla puede estar mejorando el contacto entre las partículas permitiendo que los átomos se acomoden en la estructura cristalina, promoviendo la disminución de LiNiO_2 y evitando la formación de LiMnO_2 . Otra diferencia se encuentra en las intensidades $I_{(108)}$ y $I_{(110)}$, las cuales no se pudieron formar completamente esto en ambos materiales.

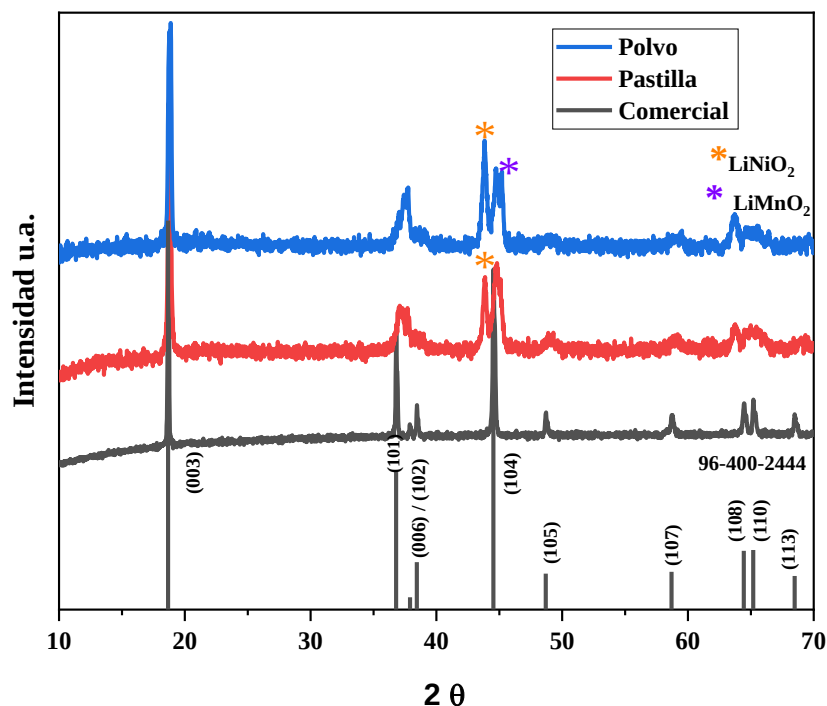


Figura A. 3 Efecto del polvo y pastilla por el método de síntesis en estado sólido.

A partir de los resultados anteriores, se decidió en llevar a cabo la sinterización en forma de pastilla. Posteriormente, se realizaron cambios en la temperatura y tiempo en la etapa del tratamiento térmico, esto para promover la difusión de los átomos en la formación de la estructura cristalina. En la **Figura A. 4** se presentan los difractogramas experimentales de los materiales sintetizados de los diferentes tiempos y temperaturas. Los resultados se presentan en dos etapas: i) una temperatura de 800°C en tiempos de 12 & 18 horas y ii) una temperatura de 900°C en tiempos de 12 & 18 horas. Tomando como referencia el material comercial NMC.

En las cuatro muestras, se puede notar que no hay cambios significativos en la intensidad $I_{(003)}$ con los diferentes intervalos de temperatura y tiempo del tratamiento térmico. Por otro lado, se percibe la disminución del LiNiO_2 , durante el aumento de temperatura y tiempo del tratamiento térmico, lo cual nos puede indicar que promueve el acomodo de los átomos en la estructura cristalina, pero se puede notar que no se tiene un gran cambio en las intensidades $I_{(108)}$ y $I_{(110)}$. Con base a los resultados que se obtiene, se determinó que las condiciones

adecuadas son de 900°C por 18 horas, las cuales se establecieron para el método de síntesis hidrotermal y coprecipitación.

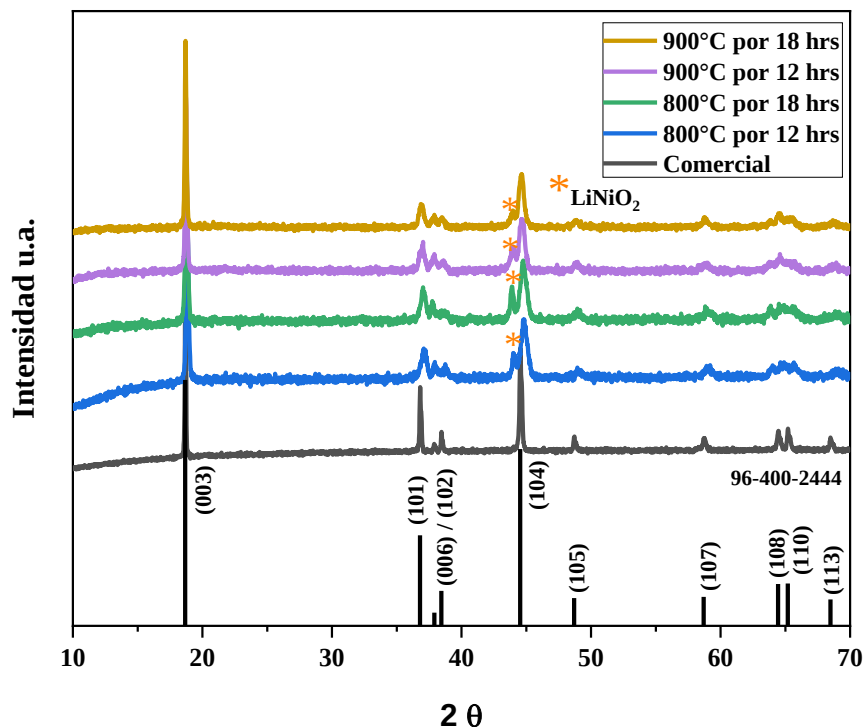


Figura A. 4 Difractogramas de los materiales obtenidos por el método de síntesis en estado sólido, variando temperatura y tiempo del tratamiento térmico

Posteriormente, se llevó a cabo el cambio de uno de los precursores de cobalto. En la **Figura A.5**, se muestra el cambio de precursor de hidróxido de cobalto (color rojo) por óxido de cobalto (color azul), esto bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico.

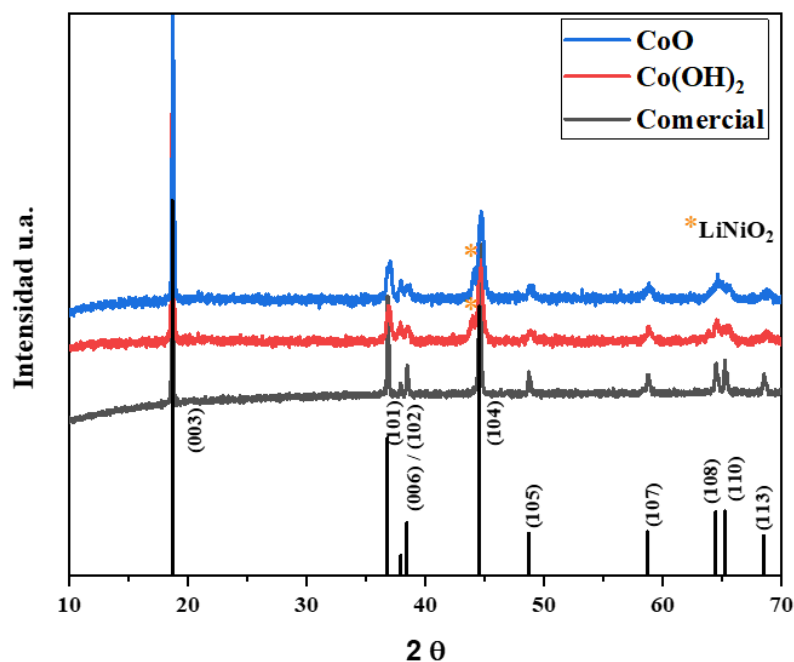


Figura A. 5 Difracción de rayos X del material catódico obtenido mediante la síntesis en estado sólido, cambiando solo el precursor de cobalto.

A partir de los resultados anteriores, se obtuvieron las siguientes correlaciones de intensidades y de la relación FoM, presentados en la **Tabla A. 6**.

Tabla A. 6 Resultados experimentales de las correlaciones de intensidades del difractograma del método de síntesis en estado sólido

Método de síntesis	Cambio de precursor	$\frac{I_{(003)}}{I_{(104)}}$	FoM
Comercial	-	1.82	0.987
Estado sólido	Co(OH) ₂	2.16	0.863
Estado sólido	CoO	2.08	0.812

A.7 Resultados de difracción de rayos X : Influencia de los parámetros del método de síntesis hidrotermal

En esta sección se presentan el patrón de difracción de rayos X de los materiales obtenidos por el método de síntesis hidrotermal. En la **Figura A.7**, se muestran los resultados de los dos agentes quelantes: urea e hidróxido amonio. Los resultados muestran que al utilizar como agente quelante la urea se forman picos con mayor amplitud, lo que puede indicarnos un material con menor cristalinidad, lo que puede indicarnos que el material tiene un cierto desorden en su estructura.

Por otro lado, al utilizar como agente quelante el hidróxido de amonio mejora el estrecho de los picos, indicando que los átomos permitieron una incorporación en la formación estructura cristalina. Además, se observan la formación de los picos $I_{(108)}$ y $I_{(110)}$, los cuales lo han asociado a una buena estructura hexagonal ordenada. Sin embargo, se tiene un desplazamiento de los picos, indicando una disminución en la distancia interplanar que podría tener un impacto negativo en el desempeño electroquímico.

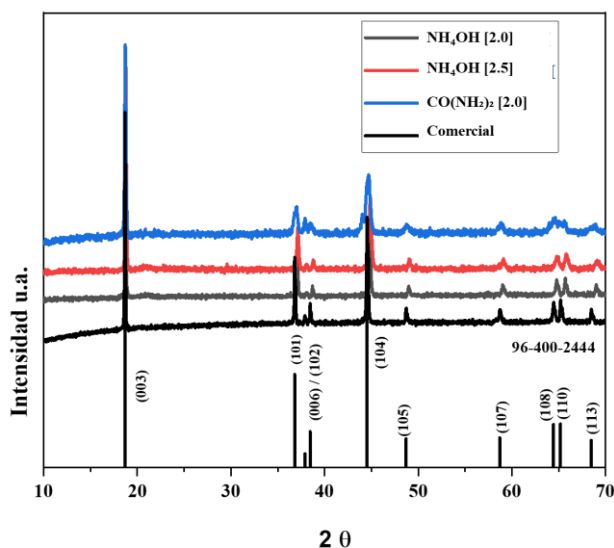


Figura A. 6 Difracción de rayos X (XRD) del material catódico NMC, con dos tipos de agentes quelantes a) urea e b) hidróxido de amonio.

A partir de los resultados obtenidos por el método de síntesis hidrotermal, se obtiene las siguientes correlaciones mostradas en la **Tabla A. 7**. En la primera correlación $I_{(003)}/I_{(104)}$, en los materiales presentan valores superiores a 1.2, lo cual nos indica un menor desorden catiónico entre el Ni^{2+} y Li^{+} .

En la segunda relación, el material obtenido por el método de síntesis hidrotermal se tiene un valor de 0.619 esto a una concentración de 2.0 M, esto nos puede indicar un mejor ordenamiento entre las capas en comparación con el material obtenido con urea, la cual su correlación es 0.903. En la tercera correlación (FoM), se aprecian diferentes valores para el caso de la urea se tiene una relación de 0.895 esto presenta una mejor similitud con la base de datos que tiene el Software Match V.2.0 aunque el material no presenta una buena cristalinidad en comparación con los materiales que se utilizaron como agente quelante el hidróxido de amonio.

Tabla A. 7 Resultados experimentales de las correlaciones de intensidades

Agente quelante	Concentración [Molar]	$\frac{I_{(003)}}{I_{(104)}}$	$\frac{I_{(003)} + I_{(102)}}{I_{(101)}}$	FoM
Comercial	-	1.815	0.825	0.9873
Urea	[2.0]	3.166	0.903	0.8524
Hidróxido de amonio	[2.0]	2.599	0.619	0.7887
	[2.5]	2.561	0.729	0.7536

Después los materiales se sometieron a caracterizar por SEM y EDS. En la **Figura A. 7**, se muestra las micrografías con diferentes aumentos x500 x2700, x5000 utilizando como agente quelante la urea. Podemos ver en las dos primeras micrografías partículas esféricas con superficies rugosas y con diferentes diámetros. En la tercera micrografía (x5000) se evidencia partículas con morfología irregulares y una distribución heterogénea. Estos efectos podrían tener efecto en el rendimiento electroquímico.

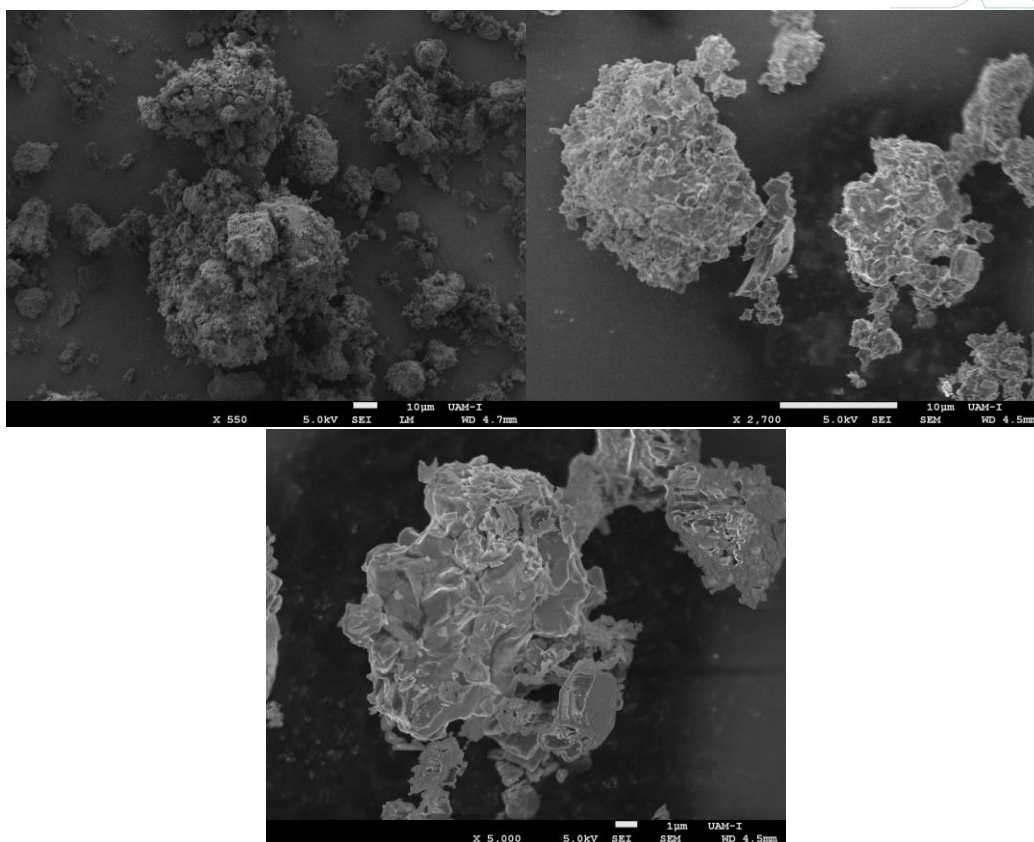


Figura A. 7 Micrografías del material NMC sintetizado mediante el método de síntesis hidrotermal utilizando urea como agente quelante. Con aumentos de x 550, x 2700 y x5000.

En los resultados de EDS (**Tabla A. 8**) que corresponde al material obtenido por el método de síntesis hidrotermal con urea, presenta variaciones en la composición elemental, mostrando una mayor proporción de níquel y cobalto. Esto puede sugerir que los iones carbonato (CO_3^{2-}) presentan una mejor afinidad con el níquel y el cobalto.

Tabla A. 8 Composición química del NMC hidrotermal usando urea como agente quelante

Átomo	Composición
Níquel	0.46
Manganeso	0.12
Cobalto	0.42

A.8 Tamaño de cristalita y distancia interplanar

En el análisis de XRD revelo diferencias en las distancias interplanares entre los materiales sintetizados, según se detalla en la **Tabla A. 9**. Los valores revelan que el método de síntesis de coprecipitación tiene diferencias mínimas en comparación con el material comercial y con la base de datos Match V. 2.0. Lo cual puede verse que este método favorece la formación de la estructura cristalina. Por el contrario, el método de síntesis hidrotermal presenta mayores diferencias en las distancias interplanares, eso puede indicar que la temperatura y presión promueve discrepancia en la red cristalina. Y para el método de síntesis en estado sólido, podemos notar que tiene una similitud en los planos (003), (006), (105), (108), (110) y (113) con el material comercial. Pero muestra diferencias en otros planos, lo que sugiere que existe una buena correspondencia en ciertas orientaciones cristalográficas.

Tabla A. 9 Distancia interplanar (Å) de los materiales catódicos.

h	k	l	Estado sólido	Hidrotermal	Coprecipitación	Comercial	Match
0	0	3	4.742	4.727	4.742	4.747	4.742
1	0	1	2.431	2.424	2.440	2.440	2.440
0	0	6	2.374	2.363	2.375	2.373	2.371
1	0	2	2.341	2.325	2.339	2.339	2.339
1	0	4	2.028	2.021	2.033	2.033	2.032
1	0	5	1.864	1.859	1.868	1.867	1.868
1	0	7	1.565	1.564	1.572	1.571	1.571
1	0	8	1.443	1.438	1.445	1.444	1.444
1	1	0	1.434	1.420	1.430	1.430	1.430
1	1	3	1.364	1.360	1.369	1.369	1.369

Además, presentaron diferencias en el tamaño de cristalita (**Tabla A. 10**) revelando diferencias notables entre los métodos de síntesis. Con el método de síntesis hidrotermal se genera tamaños de cristalita mayores en comparación con el método de síntesis de coprecipitación y el método de síntesis en estado sólido, esto puede tener un impacto significativo en el rendimiento electroquímico.

Tabla A. 10 Tamaño de cristalita (nm) para cada material catódico.

h	k	l	Estado sólido	Hidrotermal	Coprecipitación	Comercial
0	0	3	55.159	80.693	64.186	78.127
1	0	1	7.885	48.352	35.547	44.418
0	0	6	16.527	17.198	13.020	17.905
1	0	2	3.648	22.075	2.609	10.785
1	0	4	15.252	38.480	35.419	37.461
1	0	5	1.697	7.647	0.981	3.687
1	0	7	1.290	10.668	2.605	0.837
1	0	8	32.048	15.958	0.152	2.572
1	1	0	8.167	23.663	6.348	11.814
1	1	3	3.240	17.083	4.030	7.339

A.9 Perfil de dQ/dV del primer ciclo

En esta sección se presenta los perfiles dQ/dV, correspondientes al primer ciclo de carga/descarga de los materiales sintetizados y del comercial. Se muestra los materiales obtenidos por el método de síntesis en: estado sólido (**Figura A. 8**), hidrotermal (**Figura A.9**), coprecipitación (**Figura A.10**) y comercial (**Figura A.11**). En la **Tabla A. 11**, se muestra las intensidades de los picos de los perfiles dQ/dV y en que potencial se ubican los picos.

Estado sólido

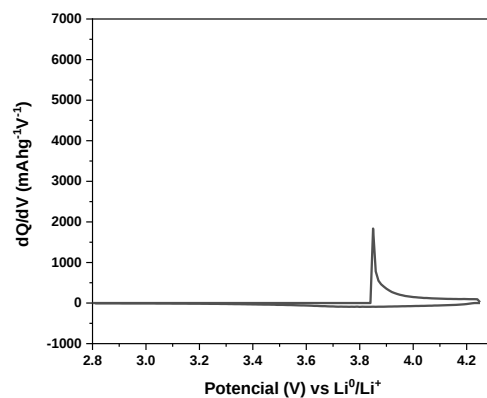


Figura A. 8 Perfil de dQ/dV del primer ciclo correspondiente al material obtenido por el método de síntesis por estado sólido.

Hidrotermal

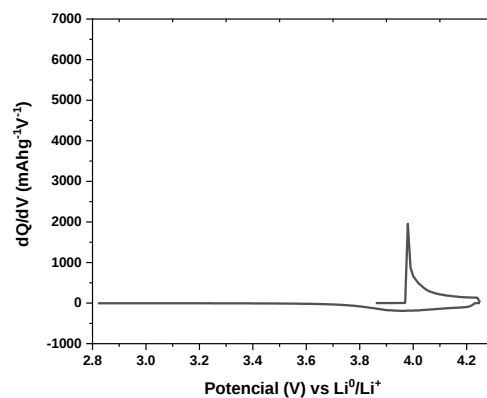


Figura A. 9 Perfil de dQ/dV del primer ciclo correspondiente al material obtenido por el método de síntesis hidrotermal

Coprecipitación

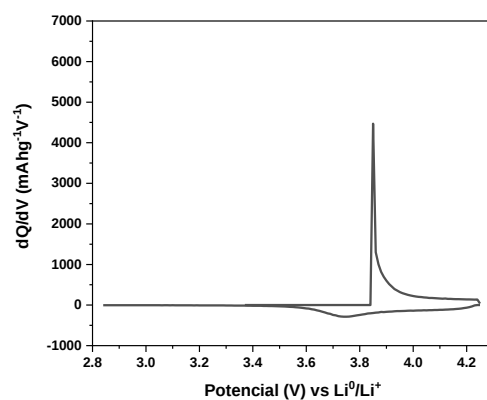


Figura A. 10 Perfil de dQ/dV del primer ciclo correspondiente al material obtenido por el método de síntesis coprecipitación

Comercial

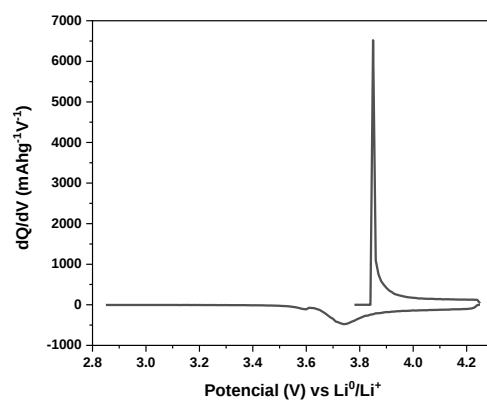


Figura A. 11 Perfil de dQ/dV del primer ciclo correspondiente al material comercial

Tabla A. 11 Intensidades de los picos anódico y catódico durante el primer ciclo

Método de síntesis	Carga		Descarga	
	V	dQ/dV ($\text{mAhg}^{-1}\text{V}^{-1}$)	V	dQ/dV ($\text{mAhg}^{-1}\text{V}^{-1}$)
Estado sólido	3.85	1815.00	*	*
Hidrotermal	3.97	1957.30	3.95	189.31
Coprecipitación	3.85	4474.89	3.74	280.68
Material comercial	3.85	6519.42	3.74	476.26

A.10 Conceptos

Ecuación de Scherrer

La ecuación de Scherrer, permite determinar el tamaño de los cristales en un sólido.

$$D = \frac{K \lambda}{B_1 \cos \theta_B}$$

D: Tamaño de cristalita (nm)

K: Constante de Scherrer (0.94 nm)

λ : Wavelength of X-rays used in XRD (Cu° 1540 Å)

B: Ancho de pico en la mitad de máxima (FWHM)

Θ : Angulo de Bragg (En grados)

Capacidad teórica

La capacidad teórica (C_T) se define como la cantidad máxima de carga eléctrica que el material puede almacenar o liberar durante la reacción electroquímica.

$$C_T = \frac{n F}{M}$$

n: Número de electrones transferidos en la reacción.

F: Constante de Faraday (96,458 C/mol).

M: Peso molecular del material activo (g/mol).

C: Capacidad teórica (mAh/g)

Eficiencia coulombica (EC)

La eficiencia coulombica, relaciona la carga eléctrica total (Coulomb) en la cual se extrae durante el proceso de la descarga de la batería entre la diferencia de la caga eléctrica total (Coulomb) durante en el proceso de carga.

$$\text{Eficiencia coulombica (EC)} = \frac{Q_{\text{Descarga}}}{Q_{\text{Carga}}} * 100$$

$Q_{\text{Carga/Descarga}}$: Carga de energía almacenada (Coulomb)

- Conversión: 3600 C es igual a 1 A h

Corriente

Para determinar la corriente necesaria relaciona el material sintetizado por la capacidad teórica del material dividido por la tasa de litación/deslitación.

$$I = \frac{(M_{\text{Cátodo}} - M_{\text{Aluminio}}) * (F_{MA}) * (C_{\text{Teórica}}) * 1000}{(C_{\text{Rate}})}$$

I: Corriente eléctrica. (μA)

M_{Cátodo}: Peso del cátodo. (g)

M_{Aluminio}: Peso del aluminio. (g)

F_{MA}: Fracción del material sintetizado.

C_{Teórica}: Capacidad teórica del material NMC 1:1:1. (280 m Ah g⁻¹)

C_{Rate}: Es la tasa litación/deslitación del material (h)

Retención de carga

La retención de carga de una batería se define como la capacidad de un material para mantener la cantidad de energía después de un número de ciclos.

$$\text{Retención (\%)} = \frac{\text{Capacidad especifica en el ciclo (n)}}{\text{Capacidad especifica inicial}} * 100$$

C₀: Capacidad especifica durante el primer ciclo.

C_n: Capacidad especifica durante el ciclo número (n).

A.11 Composición de EDS

De la **Figura A.12** a la **Fig. A.15**, se muestra los patrones de espectroscopia de dispersión de energía (EDS), la cual se tomaron de tres puntos del material activo.

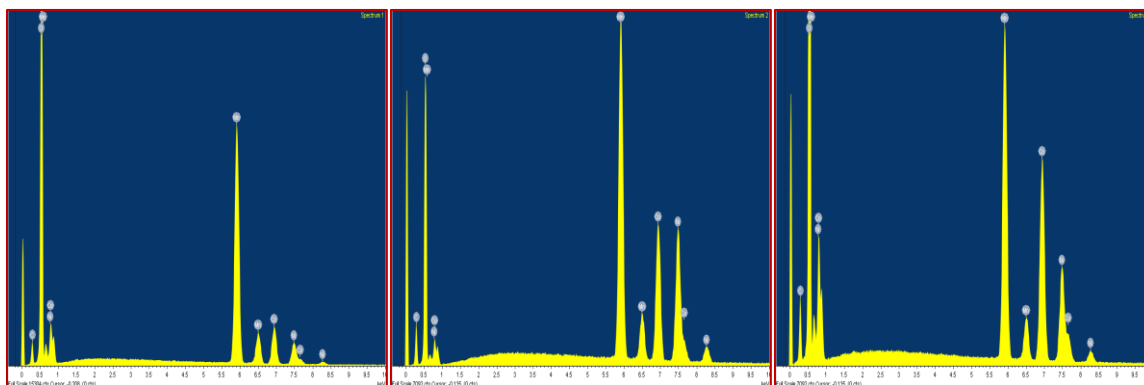


Figura A. 12 Patrones de EDS del material NMC sintetizado mediante el método de síntesis en estado sólido.

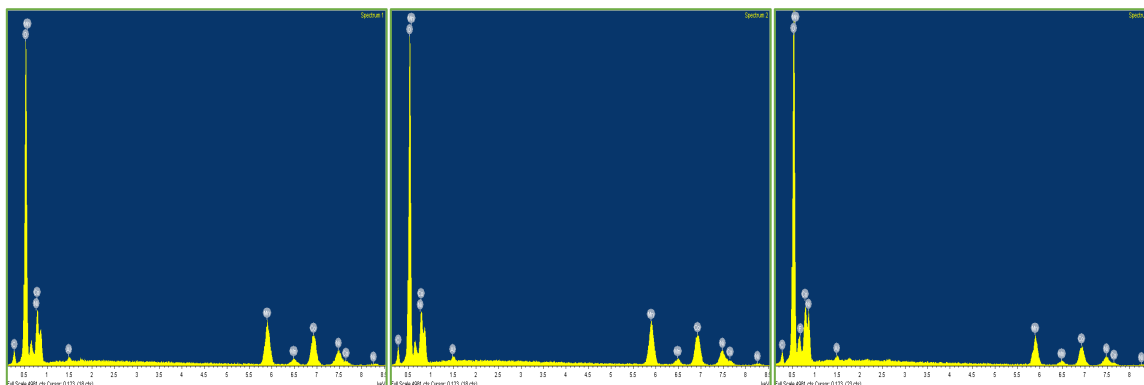


Figura A. 13 Patrones de EDS del material NMC sintetizado mediante el método de síntesis hidrotérmica

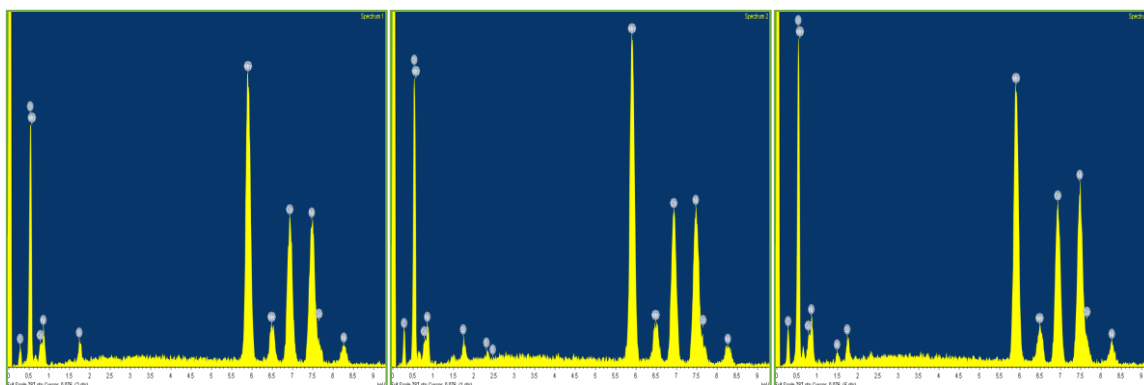


Figura A. 14 Patrones de EDS del material NMC sintetizado mediante el método de síntesis hidrotérmica (urea).

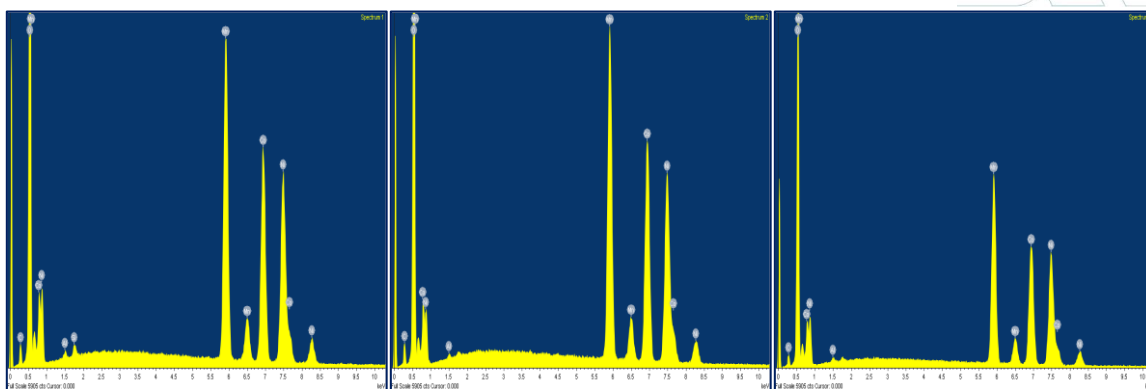


Figura A. 15 Patrones de EDS del material NMC sintetizado mediante el método de síntesis por coprecipitación.

A.12 Resultados de los materiales catódicos con respecto a la espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

Método de síntesis en estado sólido

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma			Conc.	Corn.		Sigma			Conc.	Corn.		Sigma	
C K	16.44	0.4488	13.62	0.34	27.97	C K	15.10	0.5316	9.79	0.26	17.18	C K	20.48	0.5031	13.24	0.29	23.26
O K	78.28	0.9311	31.27	0.25	48.20	O K	182.92	1.2144	51.92	0.22	68.40	O K	148.66	1.0265	47.09	0.23	62.10
Mn K	62.56	0.9626	24.17	0.16	10.85	Mn K	71.98	0.8975	27.64	0.14	10.61	Mn K	47.87	0.9361	16.63	0.11	6.39
Co K	33.97	0.8368	15.10	0.13	6.32	Co K	15.12	0.8039	6.48	0.08	2.32	Co K	38.72	0.8295	15.18	0.11	5.43
Ni K	37.40	0.8784	15.84	0.14	6.65	Ni K	10.20	0.8441	4.16	0.07	1.49	Ni K	20.93	0.8662	7.86	0.09	2.82
Totals			100.00			Totals			100.00			Totals			100.00		

Método de síntesis hidrotermal (urea)

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma			Conc.	Corn.		Sigma			Conc.	Corn.		Sigma	
C K	14.87	0.4255	10.92	1.31	21.48	C K	25.36	0.4524	15.15	1.18	27.40	C K	25.48	0.4505	14.84	1.22	26.33
O K	111.41	0.8986	38.73	0.97	57.21	O K	123.13	0.8130	40.93	0.92	55.56	O K	135.03	0.8210	43.14	0.94	57.47
Si K	1.68	0.4355	1.21	0.15	1.01	Si K	1.27	0.4582	0.75	0.12	0.58	Al K	0.73	0.3442	0.56	0.11	0.44
Mn K	59.20	0.9736	19.00	0.46	8.17	S K	0.63	0.6847	0.25	0.07	0.17	Si K	1.65	0.4569	0.95	0.11	0.72
Co K	38.21	0.8342	14.31	0.42	5.74	Mn K	60.88	0.9580	17.18	0.39	6.79	Mn K	51.68	0.9617	14.10	0.34	5.47
Ni K	44.52	0.8775	15.85	0.46	6.38	Co K	37.07	0.8296	12.08	0.34	4.45	Co K	38.96	0.8360	12.23	0.34	4.42
						Ni K	43.99	0.8709	13.65	0.38	5.05	Ni K	47.37	0.8756	14.19	0.38	5.15
Totals			100.00			Totals			100.00			Totals			100.00		

Método de síntesis hidrotermal (hidróxido de amonio)

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma			Conc.	Corn.		Sigma			Conc.	Corn.		Sigma	
C K	3.04	0.5832	4.95	0.38	10.63	C K	4.00	0.5902	6.31	0.38	13.28	C K	1.16	0.6186	2.11	0.36	4.10
O K	73.21	1.7370	39.94	0.44	64.42	O K	71.97	1.6867	39.70	0.43	62.75	O K	85.99	1.9758	48.99	0.70	71.57
Al K	0.30	0.6781	0.42	0.07	0.41	Al K	0.33	0.6819	0.45	0.07	0.42	F K	1.10	0.2395	5.17	0.94	6.35
Mn K	17.99	0.9431	18.08	0.33	8.49	Mn K	17.85	0.9394	17.67	0.32	8.13	Al K	0.24	0.6969	0.38	0.08	0.33
Co K	20.81	0.8524	23.13	0.44	10.13	Co K	20.68	0.8494	22.64	0.43	9.72	Mn K	12.22	0.9142	15.04	0.37	6.40
Ni K	12.57	0.8834	13.48	0.44	5.93	Ni K	12.52	0.8802	13.23	0.43	5.70	Co K	13.76	0.8342	18.57	0.48	7.36
												Ni K	7.47	0.8632	9.74	0.45	3.88
Totals			100.00			Totals			100.00			Totals			100.00		

Método de síntesis por coprecipitación

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corn.		Sigma			Conc.	Corn.		Sigma			Conc.	Corn.		Sigma	
C K	6.37	0.4248	5.91	0.29	12.32	C K	6.82	0.4247	6.45	0.30	13.74	C K	5.92	0.4286	5.51	0.39	11.48
O K	122.55	1.1754	41.12	0.24	64.32	O K	110.22	1.1463	38.62	0.24	61.72	O K	126.19	1.2013	41.90	0.31	65.50
Al K	0.28	0.3859	0.28	0.04	0.26	Al K	0.21	0.3809	0.22	0.04	0.21	Al K	0.27	0.3846	0.28	0.05	0.26
Si K	0.43	0.5063	0.34	0.03	0.30	Mn K	44.03	0.9839	17.98	0.12	8.37	Mn K	42.42	0.9775	17.31	0.16	7.88
Mn K	43.01	0.9771	17.36	0.12	7.91	Co K	40.23	0.8527	18.95	0.14	8.22	Co K	36.99	0.8503	17.35	0.18	7.36
Co K	37.77	0.8503	17.52	0.13	7.44	Ni K	39.49	0.8925	17.77	0.14	7.74	Ni K	39.35	0.8896	17.65	0.19	7.52
Ni K	39.38	0.8896	17.46	0.14	7.44												
Totals			100.00			Totals			100.00			Totals			100.00		

En la **Fig. A.16**, se muestra el OCV del material obtenido por hidrotérmal utilizando como agente quelante la urea, la muestra con un potencial de 3.0 V y se estabiliza hasta un potencial de 3.3 V.

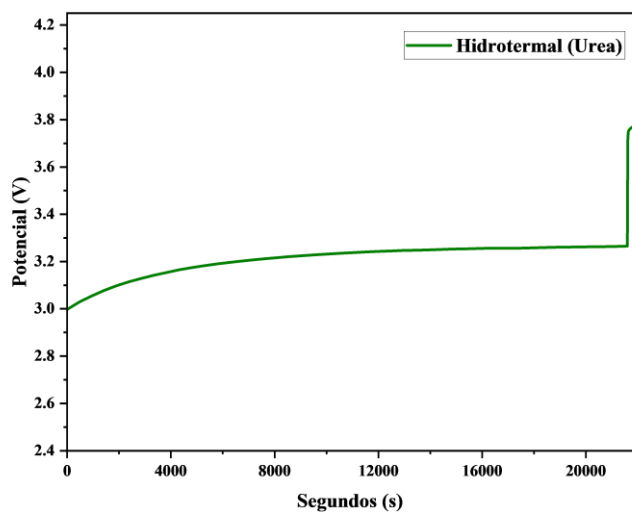


Figura A. 16 Perfil de OCV en materiales NMC sintetizado por el método de síntesis hidrotérmal (urea)



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00167

Matrícula: 2223803210

Análisis comparativo del efecto del método de síntesis de NMC (111) en sus propiedades electroquímicas en baterías de Ion de Li.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 16:00 horas del día 24 del mes de julio del año 2025 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES
DR. JOSE JARIB ALCARAZ ESPINOZA
DRA. PAULINA MERCEDES GONZALEZ PUENTE

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DE: EDUARDO LUCIANO JIMENEZ CABAÑAS

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



EDUARDO LUCIANO JIMENEZ CABAÑAS
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Román Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES

VOCAL

DR. JOSE JARIB ALCARAZ ESPINOZA

SECRETARIA

DRA. PAULINA MERCEDES GONZALEZ
PUENTE