

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el SECIHTI (Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Electrónica y Telecomunicaciones
con orientación en Instrumentación y Control**

**Diseño y caracterización de electrodos a base de silicio
para el almacenamiento de iones de litio**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

José Norberto Jacobo Eaton

Ensenada, Baja California, México

2025

Tesis defendida por
José Norberto Jacobo Eaton

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
Director de tesis

Dra. Sandra Beatriz Aguirre Vega

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez

Dr. Daniel Saucedo Carvajal

Dr. Daniel Jáuregui Vázquez



Dra. María del Carmen Maya Sánchez
Coordinadora del Posgrado en Electrónica y Telecomunicaciones

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **José Norberto Jacobo Eaton** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Electrónica y Telecomunicaciones con orientación en Instrumentación y Control.

Diseño y caracterización de electrodos a base de silicio para el almacenamiento de iones de litio

Resumen aprobado por:

Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
Director de tesis

El presente trabajo de tesis se enfocó en el desarrollo y evaluación de un material compuesto del tipo Si/Gr@C como una alternativa sostenible y eficiente para el almacenamiento de iones de litio. Cinco muestras fueron preparadas con una concentración fija de 10% en peso de Si y variando la concentración en peso de grafeno (Gr) y carbono (C) derivado de polipropileno (PP) desde 90 al 30%. Estas se sintetizaron mediante un procedimiento de tres pasos: (i) dispersión de silicio y grafeno, (ii) incorporación del polipropileno y (iii) pirólisis. La caracterización fisicoquímica de las muestras confirmó la formación de un material compuesto por nanopartículas de Si soportadas en Gr y recubiertas por C derivado del reciclaje de PP. La MEB mostró la formación de microesferas de carbono de hasta 2 μm cuya forma se pierde conforme incrementa la concentración de grafeno de acuerdo con el análisis de elemental. Asimismo, la cristalinidad del carbono y grado de grafitización de las muestras Si/Gr@C cambia con el aumento de la concentración de grafeno. La evaluación electroquímica de las muestras reveló la presencia de procesos redox bien definidos donde la corriente generada tiene una contribución Faradaica alta que disminuye inversamente proporcional a la cantidad de grafeno. La muestra Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀ exhibió el valor más alto capacidad específica de 560 mAh/g a una densidad de corriente de 100 mA/g después de 100 ciclos de carga y descarga, con una retención de capacidad del 50%. Mientras que la muestra Si₁₀Gr₄₅@C₄₅ presentó la mejor respuesta a diferentes densidades de corriente desde 25 hasta 400 mA/g. las muestras presentaron resistencias a la transferencia de carga moderadas <100 Ω y coeficientes de difusión de iones de litio de $6.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $2.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$. Los cálculos teóricos demostraron que el mecanismo de almacenamiento de litio de las muestras Si/Gr@C no actúa como una simple combinación de materiales independientes, sino como una estructura interconectada en la que existe una clara interacción entre el silicio y los materiales de carbono donde los iones de litio tienden a estabilizarse inicialmente en la interfaz entre ambos materiales.

Palabras clave: Si/Gr@C, microesferas, ánodo, almacenamiento de litio, interfaz.

Abstract of the thesis presented by **José Norberto Jacobo Eaton** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Electronics and Telecommunications with orientation Instrumentation and Control.

Design and Characterization of Silicon-Based Electrodes for Lithium-Ion Storage

Abstract approved by:

Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
Thesis Director

The present thesis focused on the development and evaluation of a composite material of the Si/Gr@C type as a sustainable and efficient alternative for lithium-ion storage. Five samples were prepared with a fixed silicon (Si) content of 10 wt%, varying the graphene (Gr) and polypropylene-derived carbon (C) content from 90 to 30 wt%. These were synthesized through a three-step process: (i) dispersion of silicon and graphene, (ii) incorporation of polypropylene (PP), and (iii) pyrolysis. The physicochemical characterization of the samples confirmed the formation of a composite material consisting of Si nanoparticles supported on Gr and coated with carbon derived from recycled PP. SEM images showed the formation of carbon microspheres up to 2 μm , whose shape was lost as the graphene concentration increased, according to elemental analysis. Likewise, the carbon crystallinity and degree of graphitization of the Si/Gr@C samples changed with increasing graphene content. Electrochemical evaluation revealed well-defined redox processes, where the generated current exhibited a high Faradaic contribution that decreased inversely with the amount of graphene. The Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀ sample exhibited the highest specific capacity value of 560 mAh/g at a current density of 100 mA/g after 100 charge-discharge cycles, with a capacity retention of 50%. Meanwhile, the Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅ sample showed the best response at various current densities ranging from 25 to 400 mA/g. The samples exhibited moderate charge transfer resistances <100 Ω and lithium-ion diffusion coefficients ranging from $6.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ to $2.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$. Theoretical calculations demonstrated that the lithium storage mechanism of the Si/Gr@C samples does not behave as a simple combination of independent materials, but rather as an interconnected structure in which there is a clear interaction between silicon and the carbon materials, where lithium ions tend to initially stabilize at the interface between both materials.

Keywords: Si/Gr@C, microspheres, anode, lithium storage, interface.

Dedicatoria

El presente trabajo está dedicado a mi madre, quien me ha brindado su amor incondicional, esfuerzo incansable y confianza permanente.

Agradecimientos

Agradezco al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) por su formación académica y hacerme sentir como en casa, así como a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el apoyo económico proporcionado a lo largo de mis estudios de posgrado.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), en especial a los laboratorios de Modelado de Nanomateriales y Nanocatálisis, por el soporte técnico y por facilitar el acceso a la supercomputadora de la UNAM, donde se llevaron a cabo las simulaciones computacionales en el proyecto del Centro de Supercómputo LANCAD-UNAM-DGTIC-368.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), por brindar acceso a sus laboratorios de caracterización durante mi estadía académica.

Al Dr. Jassiel Rodríguez Barreras, director de tesis, por su compromiso, constante guía y tiempo de apoyo para la realización del presente trabajo.

A los Dres. Jonathan Guerrero, Carlos Belman, Balter Trujillo, Sandra Aguirre, María de Jesús Carreón y Eunice Varga, por su valioso apoyo y orientación durante este trabajo.

A los miembros de mi comité de tesis, por sus comentarios, observaciones y sugerencias que enriquecieron el contenido y la escritura de este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio, por las charlas, el intercambio de ideas y las discusiones informales que contribuyeron a profundizar mi análisis y comprensión de los resultados.

Y finalmente, pero no menos importante, a toda mi familia por su apoyo constante en cada etapa de mi vida, especialmente a mi madre, Rosa Eaton Guerrero, por ser mi mayor ejemplo de esfuerzo y dedicación, por siempre estar a mi lado con su amor, paciencia y fortaleza. A mis hermanos, por sus palabras de aliento que me motivaron a seguir adelante.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas.....	x
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes.....	3
1.1.1 Baterías de iones de litio.	4
1.1.1.1 Tipos de reacciones en materiales de electrodos para baterías de iones de litio	5
1.1.1.2 Ánodos de silicio	6
1.1.2 Desechos plásticos.....	8
1.1.3 Obtención de partículas de carbono mediante pirólisis	10
1.1.3.1 Aplicación de las partículas de carbono obtenidas por pirólisis.....	10
1.1.4 Teoría funcional de la densidad	11
1.2 Hipótesis	12
1.3 Objetivos.....	12
1.3.1 Objetivo general:	12
1.3.2 Objetivos específicos:	12
Capítulo 2. Metodología.....	14
2.1 Reactivos, materiales y equipos	14
2.2 Síntesis de muestras, Si/Gr@C.	15
2.3 Técnicas de caracterización fisicoquímicas.....	16
2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	16
2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	16

2.3.3	Difracción de rayos X (DRX)	17
2.3.4	Espectroscopía de energía dispersiva (EED)	17
2.3.5	Espectroscopía Raman (RAMAN)	18
2.3.6	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (EITF)	18
2.3.7	Análisis termogravimétrico (ATG)	19
2.4	Preparación del electrodo y la batería.....	19
2.5	Técnicas de caracterización electroquímicas.....	20
2.5.1	Voltametría cíclica (VC)	21
2.5.2	Ciclado galvanostático de carga y descarga (CGCD).....	22
2.5.3	Técnica de titulación galvanostática intermitente (TTGI)	22
2.5.4	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).....	23
2.5.5	Método computacional.	25
2.5.6	Optimización del grafeno	25
2.5.7	Optimización del silicio tipo diamante (111).....	26
2.5.8	Optimización de la interface silicio/grafeno	26
2.5.9	Cálculo de sitios preferenciales de adsorción de litio	26
Capítulo 3.	Resultados	28
3.1	Caracterización fisicoquímica	28
3.2	Caracterización electroquímica	34
3.3	Simulación computacional.....	47
3.3.1	Adsorción de iones de litio en superficies de carbono y silicio	47
3.3.2	Evaluación de sitios de inserción de Li ⁺ en el sistema híbrido Si/Gr	49
Capítulo 4.	Conclusiones	52
	Literatura citada	54
	Anexos.....	59

Lista de figuras

	Página
Figura 1. (A) Diagrama de una batería de Iones de Litio y (B) Diagrama de Ragone de las baterías recargables (B).....	4
Figura 2. Reciclaje de los residuos plásticos y sus aplicaciones (Faraca & Astrup, 2019).....	9
Figura 3. Esquema de los pasos realizados en la síntesis de las muestras Si/Gr@C.....	15
Figura 4. Esquemas representativos del funcionamiento de las técnicas de caracterización fisicoquímicas: A) MEB, B) MET, C) DRX, D) ATG, E) EED y F) RAMAN G) EITF.....	20
Figura 5. Esquemas representativos del funcionamiento de las técnicas de caracterización electroquímicas: A) VC, B) CGCD, C) TTGI, y D) EIE.	24
Figura 6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier del polipropileno reciclado...	28
Figura 7. Micrografías de MEB y espectros EED de las muestras: (A) Si ₁₀ @C ₉₀ , (B) Si ₁₀ /Gr ₃₀ @C ₆₀ , (C) Si ₁₀ /Gr ₄₅ @C ₄₅ , (D) Si ₁₀ /Gr ₆₀ @C ₃₀ y (E) Si ₁₀ /Gr ₉₀	29
Figura 8. Micrografías de MET de (A, B) baja y (C, D) alta magnificación de la muestra de Si ₁₀ /Gr ₄₅ @C ₄₅	31
Figura 9. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de las muestras Si/Gr@C.	32
Figura 10. Espectro Raman de las muestras Si ₁₀ /Gr ₄₅ @C ₄₅ y Si ₁₀ /Gr ₃₀ @C ₆₀	33
Figura 11. Curvas de ATG de las muestras Si/Gr@C en atmósfera de aire.....	34
Figura 12. Curvas de voltametría cíclica (VC) de las diferentes muestras Si/Gr@C a 0.1 mV/s: A) Si ₁₀ @C ₉₀ , B) Si ₁₀ /Gr ₃₀ @C ₆₀ , C) Si ₁₀ /Gr ₄₅ @C ₄₅ , D) Si ₁₀ /Gr ₆₀ @C ₃₀ y E) Si ₁₀ /Gr ₉₀	36
Figura 13. Curvas de voltametría cíclica (CV) de las muestras correspondientes su tercer ciclo a diferentes velocidades de barrido de 0.1 a 3.2 mV/s: A) Si ₁₀ @C ₉₀ , B) Si ₁₀ /Gr ₃₀ @C ₆₀ , C) Si ₁₀ /Gr ₄₅ @C ₄₅ , D) Si ₁₀ /Gr ₆₀ @C ₃₀ y E) Si ₁₀ /Gr ₉₀	36
Figura 14. Corriente pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, después de realizar un ajuste lineal durante la A) carga y B) descarga.	37
Figura 15. Valores del parámetro <i>b</i> obtenidos a partir del ajuste lineal de log(<i>i</i>) vs log(<i>v</i>) para las distintas muestras durante los procesos de A) carga y B) descarga.	38
Figura 16. Gráfico de barras 3D que muestra la contribución por intercalación en función de la velocidad de barrido de potencial de las muestras Si/Gr@C.....	39
Figura 17. Curva de VC de la muestra Si ₁₀ /Gr ₄₅ @C ₄₅ a una velocidad de barrido de 1.6 mV/s con contribuciones faradaicas (intercalación) y no faradaicas (capacitancia).	40

Figura 18. Evaluación electroquímica de las muestras Si/Gr@C: A) Capacidad específica durante los ciclos de carga y descarga galvanostáticos a diferentes corrientes específicas. Perfiles de carga y descarga para las muestras: B) Si₁₀@C₉₀, C) Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀, D) Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅, E) Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀ y F) Si₁₀/Gr₉₀. 41

Figura 19. Evaluación electroquímica de las muestras Si/Gr@C a 100 mA/g durante 200 ciclos: A) capacidad específica, B) eficiencia coulombica. 42

Figura 20. Estudio de difusión aparente de los iones de litio en las muestras Si/Gr@C. A) grafico TTGI a una densidad de corriente de 100 mA/g. Perfiles de los coeficientes de log(D) en voltaje de circuito abierto en estado cuasi estacionario: B) Si₁₀@C₉₀, C) Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀, D) Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅, E) Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀ y F) Si₁₀/Gr₉₀. 44

Figura 21. Espectros de impedancia electroquímica de las muestras A) Si₁₀@C₉₀, B) Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀, C) Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅, D) Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀ y E) Si₁₀/Gr₉₀ antes y después de la activación y ciclado. 45

Figura 22. Curvas de impedancia real en la región de baja frecuencia para las distintas muestras. 46

Figura 23. Celdas unitarias optimizadas de grafeno (A) y silicio (B). 47

Figura 24. Configuraciones optimizadas de adsorción de litio sobre grafeno y silicio orientado en (111). En el grafeno: A) Centro, B) Puente Largo, C) Puente Corto y D) Arriba. En el silicio: E) Baricentro, F) Puente Largo, G) Hexágono y H) Centro. 48

Figura 25. Sistema final relajado junto con la inserción del ion de litio en cinco configuraciones distintas: A) Sistema final relajado B) GrafenoTop, C) GrafitoAB, D) InterfazCorta, E) InterfazLarga y F) SiCentro. 49

Figura 26. Configuraciones estructurales más estables del sistema Si-Gr con diferentes contenidos de litio (A-H) y gráfico de la energía total del sistema en función del número de átomos de litio en el sistema (I). 50

Figura 27. Energía total del sistema en función del número de átomos de litio en el sistema. 51

Figura 28. Histogramas de distribución de diámetro de partícula de las muestras Si/Gr@C: A) Si₁₀@C₉₀, B) Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀, C) Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅, D) Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀ y E) Si₁₀/Gr₉₀. 59

Figura 29. Optimización de la celda de la hoja de grafeno (A-B) y del silicio (C-D). 60

Figura 30. Optimización de la distancia silicio-carbono. 60

Lista de tablas

	Página
Tabla 1. Composición en peso (%) de las muestras sintetizadas con diferentes proporciones de silicio (Si), grafeno (Gr) y polipropileno (PP).	15
Tabla 2. Pendientes anódicas y catódicas (m) y coeficientes de difusión aparente de Li^+ (D) calculados mediante la ecuación de Randles-Sevcik.	37
Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste en la región de Warburg (<1 Hz) para las diferentes muestras Si/Gr@C.	46
Tabla 4. Energía total del sistema grafeno con un átomo de litio para distintas configuraciones. ..	48
Tabla 5. Energía total del sistema silicio (111) con un átomo de litio para distintas configuraciones.	48
Tabla 6. Energía total del sistema Si-Gr con ion de litio insertado en distintas configuraciones estructurales.	49
Tabla 7. Energía total (eV) del sistema Si-Gr en función del número de iones Li^+ insertados en Grafito AB, Interfaz y SiCentro.	50

Capítulo 1. Introducción

Las baterías de iones de litio (BIL por sus siglas) son una tecnología para el almacenamiento de energía eléctrica. Estas han revolucionado el mercado de la electrónica portátil debido a su alta densidad energética, potencia y capacidad de carga rápida, lo que permite prolongar el funcionamiento, la portabilidad y reducir los tiempos de carga de dispositivos tales como los teléfonos móviles, computadoras y herramientas eléctricas portátiles, entre otros. Las BIL han sido funcionales y han logrado satisfacer la demanda energética de estos dispositivos electrónicos hasta el momento. No obstante, con su constante avance tecnológico y autonomía se han incrementado significativamente los requerimientos energéticos de nuevos dispositivos inteligentes, lo cual está llevando a las BIL comerciales (basadas principalmente en ánodos de grafito) a acercarse a su límite teórico de capacidad (372 mAh/g), valor que es insuficiente para cubrir las necesidades energéticas actuales y futuras sin comprometer su comodidad de uso y diseño, es decir, peso, tamaño y/o volumen. Asimismo, el uso de esta tecnología de almacenamiento de energía se ha diversificado ampliamente en la última década, hasta llegar a ser consideradas para su uso en redes híbridas de suministro de energía eléctrica y en electromovilidad. En el primer caso: las BIL ayudan a gestionar la intermitencia de la generación de energía eléctrica renovable producida en parques fotovoltaicos y eólicos, porque ésta depende de factores como el clima, la hora del día y la estación del año; en el segundo caso, las BIL simultáneamente suministran la energía que propulsa a los vehículos y reduce las emisiones de gases de efecto invernadero. Ambos casos son de interés para la industria y el estado, pero su demanda y popularidad es tal que resulta indispensable el desarrollo de mejores sistemas de almacenamiento con capacidades superiores, mayor eficiencia y estabilidad a largo plazo. Estas mejoras no solo permitirían responder adecuadamente a la creciente demanda energética, sino también consolidar la integración de energías renovables a gran escala y la transición hacia una movilidad más sostenible. (T. Chen et al., 2020).

Para lograr lo anterior, se han llevado a cabo numerosos estudios enfocados en mejorar el desempeño de los diferentes componentes de las BIL: ánodo, cátodo, separador y electrolito. En el caso del ánodo, su composición y comportamiento electroquímico influyen directamente en la capacidad, la eficiencia y la estabilidad del sistema. Mientras que el cátodo limita el voltaje, el separador evita el cortocircuito y el electrolito brinda un camino para conducir los iones de litio. En consecuencia, los materiales anódicos se han estudiado ampliamente porque la motivación

principal en el desarrollo de las BIL ha sido aumentar la capacidad energética del sistema. Esto ha llevado comprender sus mecanismos de almacenamiento de iones de litio, entre los que se identifican tres tipos de reacciones electroquímicas: intercalación (capacidad baja-moderada), conversión (capacidad moderada-alta) y aleación (capacidad alta y extraordinaria). Entre los materiales anódicos que almacenan iones de litio mediante reacciones de aleación destaca el silicio con una capacidad específica teórica de 4200 mAh/g, esta es 11.3 veces mayor que la del grafito grado batería. Además, el Si presenta un potencial estándar de reducción similar al del grafito, operando a un bajo voltaje (de 400 a 10 mV), lo que facilita su integración en las BIL, pero presenta una conductividad eléctrica baja y durante el proceso de descarga llega a expandirse hasta un 300%, características poco deseadas en las BIL (Zhu et al., 2019).

Ante los desafíos asociados al uso del silicio como material anódico en las BIL, se han desarrollado diversas metodologías para mejorar su desempeño y viabilidad comercial. Entre las que se tiene la reducción del tamaño de partícula alrededor de los 150 nm, lo cual permite que la expansión volumétrica del silicio ocurra sin fracturar las partículas, ya que su porosidad facilita el acomodo del cambio de volumen que el Si experimenta durante los ciclos de carga y descarga. Otra estrategia relevante es el dopado con elementos como nitrógeno, boro o cobre, los cuales modifican la estructura electrónica del silicio y mejora significativamente su conductividad eléctrica. Asimismo, el diseño de heteroestructuras porosas con nanotubos de carbono, fulerenos y nanofibras de carbono permite absorber la expansión del silicio dentro de una red tridimensional, protegiendo la integridad del electrodo y favoreciendo el transporte de iones y la conductividad eléctrica. Finalmente, el recubrimiento de las partículas de silicio con una capa de carbono ha demostrado ser especialmente efectivo, ya que no solo mejora la conductividad eléctrica y estabiliza la formación de la interfaz de electrolito sólido (IES), sino que también actúa como soporte mecánico para contener la expansión volumétrica y mantener la cohesión de las partículas del material activo.

Dentro de las estrategias desarrolladas para mejorar el desempeño de los materiales activos a base de silicio, el recubrimiento con carbono y la incorporación de estructuras porosas se destacan como dos de las más utilizadas. Sin embargo, estas pueden llegar a ser considerablemente costosas porque el proceso de fabricación de nanotubos de carbono (NTC), fulerenos (C_{60}) y nanofibras de carbono (NFC) son ineficientes, genera muchos residuos, utilizan solventes y procedimientos que requieren grandes cantidades de energía, es decir, pueden representar un problema ambiental y

son costosos. En contraste, el grafito y grafeno son materiales más amigables con el medio ambiente y económicos porque no se requiere el uso de metodologías complejas y tecnologías avanzadas para su procesamiento. En este contexto, el carbono amorfo derivado de residuos plásticos, desechos abundantes que representa un problema ambiental por la generación de microplásticos que contaminan el aire, el suelo y el agua, no solo es una alternativa prometedora para mejorar el desempeño electroquímico de los ánodos a base de silicio, sino que también pueden ayudar a resolver el problema de la acumulación de residuos plásticos, promoviendo un modelo más sostenible, accesible y alineado con los principios de la economía circular en el desarrollo de tecnologías para las BIL (Manthiram et al., 2013).

Actualmente, el desarrollo de soluciones más sostenibles requiere no solo del diseño de nuevos materiales, sino también una comprensión profunda de sus propiedades fisicoquímicas y su desempeño electroquímico. En esta dirección, la simulación computacional de cálculos de primeros principios se ha consolidado como una herramienta clave para la comprensión detallada de las propiedades electrónicas, estructurales y energéticas de los ánodos de las BIL a escala microscópica (Gao et al., 2023).

Por lo tanto, la presente tesis se enfoca en el desarrollo de electrodos a base de partículas de silicio soportadas en grafeno y recubiertas con carbono derivado de la pirólisis de polipropileno para el almacenamiento de iones de litio. Así, como en la comprensión profunda de los fenómenos electroquímicos que tienen lugar en estos materiales, por medio de estudios experimentales y teóricos.

1.1 Antecedentes

En los últimos años, se ha intensificado la investigación en tecnologías de almacenamiento de energía, con especial énfasis en las baterías de iones de litio debido. Diversos estudios han abordado tanto el funcionamiento de estos dispositivos como el desarrollo de nuevos materiales anódicos, entre los cuales el silicio destaca por su alta capacidad específica. Paralelamente, han surgido enfoques sustentables como la valorización de residuos plásticos mediante pirólisis para obtener materiales de carbono, así como el uso de herramientas computacionales como la Teoría del

Funcional de la Densidad para comprender y optimizar estos sistemas.

1.1.1 Baterías de iones de litio.

Las baterías de iones de litio son los dispositivos de almacenamiento de energía más utilizados debido a su baja tasa de autodescarga ($\approx 1\%$ /mes), su larga vida útil (hasta 13 años en condiciones óptimas) y sus altas densidades de energía (250-300 Wh/kg) (Alam et al., 2014; Boriani et al., 2016; Knight et al., 2024). Estas cuentan con un ánodo de grafito compuesto por capas de átomos de carbono donde se almacenan los iones de litio (C_6Li). Durante el proceso de descarga, los átomos de litio ceden electrones al circuito externo para realizar un trabajo y posteriormente llegar al cátodo ($Li_{0.5}CoO_2$). Entonces, los iones de litio son atraídos por las cargas negativas acumuladas en el cátodo, lugar hacia donde fluyen a través del electrolito para compensar el desequilibrio de cargas, Figura 1a. Esta redistribución de los iones genera un flujo constante de corriente eléctrica hasta que se consume el litio almacenado en el ánodo (de carbono tipo grafito) y formando $LiCoO_2$ en el cátodo (Winter et al., 2018). Mientras tanto, durante el proceso de carga (conexión a la red eléctrica) se aplica un voltaje entre los dos electrodos provocando que los iones de litio regresen al ánodo para recuperar el estado inicial (C_6Li) e iniciar un nuevo proceso de descarga (Deng et al., 2022). En la Figura 1b se observa la alta densidad de energía (volumen y masa) de las BIL en comparación con otras baterías secundarias.

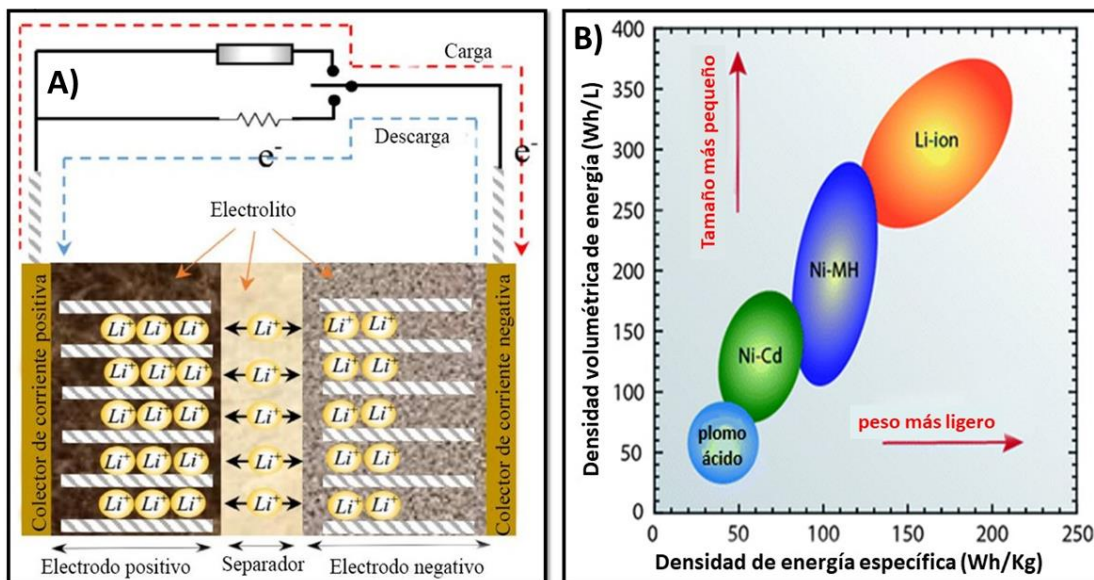


Figura 1. (A) Diagrama de una batería de Iones de Litio y (B) Diagrama de Ragone de las baterías recargables (B).

1.1.1.1 Tipos de reacciones en materiales de electrodos para baterías de iones de litio

Existen diferentes tipos de reacciones que permiten almacenar iones de litio de manera reversible en los electrodos anódicos de las BIL, estas tienen sus propias características, ventajas y desafíos por superar durante su implementación:

Reacciones de Intercalación ($\text{Li} + \text{M}_y\text{O}_z \rightarrow \text{LiM}_y\text{O}_z$): Estos materiales de electrodo poseen estructura laminar que les permite almacenar cantidades bajas o moderadas de iones de litio en el espacio que existe entre las láminas, presentando una expansión volumétrica mínima de 5 - 10 %, alta eficiencia y retención de la capacidad. El grafito comercial es el material laminar más utilizado como ánodos en BIL, sin embargo, existen algunos sulfuros como el TaS_2 y MoS_2 que también almacenan iones de litios mediante este tipo de reacciones (J. Li et al., 2015).

Reacciones de conversión ($x\text{Li} + \text{M}_y\text{O}_z \rightarrow \text{Li}_x\text{O}_z + y\text{M}$): El litio puede reaccionar fácilmente con óxidos, calcogenuros y nitruros de metales de transición y metaloides a través de reacciones de conversión donde el litio desplaza al metal y reacciona con el agente oxidante presente, almacenando grandes cantidades de iones de litio, lo cual permite entregar valores altos de capacidad específica (Wang et al., 2023). Los óxidos de metales de transición, como el óxido de manganeso (MnO_2) y el óxido de hierro (Fe_3O_4), son materiales prometedores debido a sus altas capacidades teóricas. Por ejemplo, el óxido de manganeso puede alcanzar 1233 mAh/g. Sin embargo, su baja conductividad eléctrica y los cambios volumétricos durante el ciclado son retos significativos. El uso de estructuras nanoporosas y la combinación con materiales conductores, como el grafeno, han mostrado mejorar sus propiedades electroquímicas (Guo et al., 2015).

Reacciones de aleación ($x\text{Li} + y\text{M} \rightarrow \text{Li}_x\text{M}_y$): Las aleaciones de litio han sido estudiadas ampliamente para su aplicación como ánodos de baterías recargables por almacenar una gran cantidad de iones de litio y entregar valores altos de capacidad específica. El litio puede formar aleaciones con Si, Ge, Sn, Sb, P, Pb, Bi, As, entre otros (Liang et al., 2013). Estos elementos tienden a presentar una conductividad eléctrica baja (por ejemplo, el silicio, que cuenta con un valor de 10^{-4} S/cm), por tanto, siempre se busca mejorar esta propiedad a través de la formación de aleaciones o materiales funcionales que permitan un mejor desempeño. Por ejemplo, las aleaciones de estaño con cobre pueden alcanzar capacidades de 992 mAh/g (J. Wang et al., 2015). Sin embargo, al igual que el silicio,

sufren grandes cambios volumétricos durante el ciclado, lo que genera problemas de estabilidad y por ello, se diseñan compuestos híbridos con partículas de carbono para superar estos desafíos (Zhang, 2011).

1.1.1.2 Ánodos de silicio

El silicio ha sido ampliamente investigado como material de ánodo para baterías de iones de litio debido a que es capaz de almacenar 4.4 átomos de litio por cada átomo de silicio, brindando una capacidad teórica de 4200 mAh/g. Sin embargo, uno de los principales desafíos que enfrenta es su expansión y contracción volumétrica significativa durante los ciclos de carga y descarga del 300% (Shen et al., 2023), lo que afecta negativamente la estabilidad del electrodo y la vida útil de la batería (Z. Liu et al., 2022). A continuación, se describen diversos tipos de materiales activos de ánodo a base de silicio y algunas de sus características más relevantes:

Micropartículas de silicio: estas tienden a tener áreas superficiales específicas bajas ($<50 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que genera una descomposición menor del electrolito durante los ciclos de carga y descarga, promoviendo una mayor eficiencia por parte de los electrodos. Sin embargo, durante los procesos de inserción y extracción de litio, estas presentan regiones con diferentes fases cristalinas debido a la presencia de distintas concentraciones de litio, lo cual genera estrés, fracturas y la pulverización de las partículas del material activo causando que el electrodo pierda capacidad de manera prematura durante los ciclos de carga y descarga (Fang et al., 2021).

Nanopartículas de silicio: estas presentan un tamaño de partícula promedio menor a los 200 nm con áreas superficiales específicas $>50 \text{ m}^2/\text{g}$, lo cual brinda un mayor número de sitios para la difusión de los iones de litio, incrementando la velocidad de carga y la capacidad de almacenamiento de iones de litio. Esto se ve reflejado en una mejora en el desempeño electroquímico de los electrodos que utilizan nanopartículas de silicio. Sin embargo, la eficiencia inicial de las nanopartículas es menor a la entregada por las micropartículas (Zhou et al., 2012).

Dopaje de silicio: elementos como el boro, fósforo y germanio han permitido mejorar la conductividad eléctrica de las nanopartículas de silicio sin modificar su estructura cristalina. Además, la incorporación de boro en silicio genera la formación de nuevas rutas de difusión para los

iones de litio y mejora el transporte electrónico durante el ciclado, alcanzando capacidades específicas de 1500 mAh/g a una densidad de corriente de 0.84 A/g, con una retención del 93% después de 150 ciclos (Ren et al., 2019). Además, el dopado de fósforo en silicio promueve la formación de nuevas rutas de difusión para los iones de litio y mejora el transporte electrónico durante el ciclado, lo que permite alcanzar capacidades específicas superiores a 2000 mAh/g con una retención del 74.3% después de 50 ciclos, sin alterar la morfología del material (Tang et al., 2022). Similarmente, la adición sustitucional de germanio en nanopartículas de silicio mejorar la difusión de los iones de litio y genera la formación de nuevas rutas de difusión para los iones de litio mejorando el transporte electrónico durante el ciclado, por el carácter metálico del germanio, alcanzando capacidades específicas de 1158 mAh/g a una densidad de corriente de 1000 mA/g, con una retención electroquímica cercana al 100% después de 150 ciclos (Yang et al., 2018).

Nanopartículas de silicio soportadas en carbono: la incorporación de partículas de carbono (grafito, grafeno y nanotubos de carbono) en los electrodos de silicio permiten mejorar la conductividad eléctrica y mejora la conductividad eléctrica ($>10^3$ S/m) y la estabilidad de los ánodos de baterías de iones de litio, incrementando su eficiencia y rendimiento. La incorporación de grafito en silicio permite acomodar su expansión volumétrica, logrando una alta capacidad reversible alrededor de 1232.4 mAh/g a una corriente de 0.5 A/g y una excelente retención de capacidad del 87% después de 200 ciclos de carga y descarga (X. Liu et al., 2022). Por otro lado, el grafeno proporciona una notable capacidad para mitigar la expansión volumétrica de las partículas de silicio, resultando en un rendimiento superior, con alta capacidad específica reversible de 1276.8 mAh/g con una eficiencia coulombica próxima al 99% (Cong et al., 2021). Mientras que, la adición de nanotubos de carbono en los electrodos proporciona alta estabilidad estructural y conductividad eléctrica 10^6 S/m, entregando una capacidad de 568.8 mAh/g a 1.0 A/g con una retención del 60.1% de retención después de 200 ciclos de carga y descarga (Qiao et al., 2021).

Estructuras tipo core@shell: Esta presentan un núcleo de silicio recubierto por una capa de carbono, la cual actúa como un soporte estructural efectivo contra la expansión del silicio y mejora la conductividad eléctrica de las partículas de silicio y el ánodo en general. Esto tiene como consecuencia un incremento de la eficiencia y la capacidad específica (400 mAh/g) y la retención de capacidad (95% a los 40 ciclos) (Yin et al., 2020).

Otro enfoque involucra el confinamiento de nanopartículas de silicio dentro de micro- y nano-fibras huecas de carbono con dopaje de nitrógeno, obtenidas a partir de la pirólisis de polidopamina. Estas fibras presentan una estructura interna porosa que permite una mejora en el desempeño electroquímico y en la estabilidad mecánica del electrodo. Como resultado, las Si-NFC entregaron una capacidad de 500 mAh/g a 5 A/g, con una retención del 72.6% luego de 50 ciclos (Kong et al., 2013). También, se ha reportado el encapsulamiento de silicio en esferas huecas de carbono y entre hojas flexibles de grafeno. Estas estructuras en forma de cápsula son conductoras y distribuyen homogéneamente las partículas activas, proporcionando una alta capacidad reversible de 813.2 mAh/g luego de 100 ciclos incrementando tanto la estabilidad estructural como la eficiencia en el transporte de electrones (X. Liu et al., 2020). Mientras que las estructuras en forma de sándwich permiten estabilizar el contacto interfacial del silicio y absorber las tensiones mecánicas generadas durante el ciclado, alcanzando una capacidad específica de 1600 mAh/g con una retención del 80% después de 100 ciclos (B. Wang et al., 2013). Otra metodología ha sido el recubrimiento simultáneo del silicio con carbono y elementos metálicos derivados de redes metal-orgánicas (MOFs). Estas estructuras forman nanocubos de cobalto y carbono dopados con nitrógeno que permiten que el silicio alcance capacidades específicas de hasta 1361 mAh/g después de 1000 ciclos, sufriendo una expansión volumétrica inferior al 10% (Kim et al., 2022).

1.1.2 Desechos plásticos

La producción y el consumo de plásticos han experimentado un crecimiento exponencial desde la segunda mitad del siglo XX. Entre 1950 y 2018, se produjeron aproximadamente 6.3 mil millones de toneladas de plásticos a nivel mundial, de las cuales solo el 9% se recicló y el 12% se incineró. El resto, el 79%, se almacenó en vertederos o se liberó directamente en el medio ambiente, contribuyendo a la contaminación global (Okunola A et al., 2019). Solo en 2016, se produjeron 335 millones de toneladas de plásticos, y se estima que la producción podría duplicarse en los próximos 20 años (Drzyzga & Prieto, 2019). En el mismo año, México generó un total de 42 millones de toneladas de residuos plásticos, de los cuales una gran parte terminó en vertederos (Cruz et al., 2022). La acumulación de desechos plásticos tiene un impacto ambiental significativo, especialmente en los océanos. Se estima que entre 5 y 13 millones de toneladas de desechos plásticos ingresan a los océanos cada año desde países costeros (Jambeck et al., 2015). Estos

desechos, en el ambiente marino, no solo contaminan el lecho marino, sino también otros ecosistemas acuáticos y costeros (como ríos, lagos y humedales). Además, ingresan a la cadena trófica como microplásticos, que pueden ser ingeridos por organismos marinos y, eventualmente, por el ser humano a través del consumo de pescado (W. C. Li et al., 2016).

El polipropileno (PP) es uno de los plásticos más utilizados y desechados a nivel mundial. Sin embargo, presenta una tasa de reciclaje extremadamente baja (<2%) (Nulwala et al., 2022), como se muestra en la Figura 2. Este material constituye el 48% de los residuos de plástico duro y el 25% de los residuos de película plástica, siendo principalmente utilizado en los envases no alimentarios. Otros plásticos como HDPE, PET y PVC también generan altos niveles de desecho y se emplean en aplicaciones diversas, incluyendo electrónicos y construcción. Esto resalta no solo la prevalencia del PP, sino también la necesidad de incrementar el reciclaje.

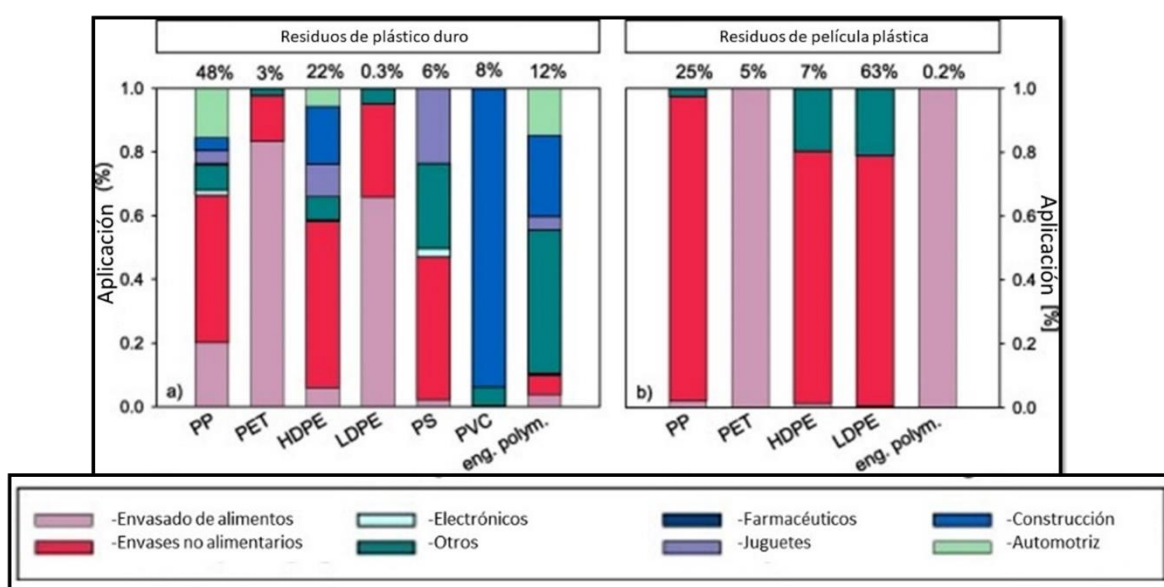


Figura 2. Reciclaje de los residuos plásticos y sus aplicaciones (Faraca & Astrup, 2019).

El PP es muy utilizado en la industria por sus características de durabilidad y estabilidad química y térmica, pero esto implica más plástico descartado y una acumulación creciente debido a su baja velocidad de degradación en el medio ambiente. Por tanto, se requieren procesos de reciclaje con el propósito de disminuir su acumulación a través de un enfoque sustentable con potencial económico.

1.1.3 Obtención de partículas de carbono mediante pirólisis

La pirólisis ha emergido como una solución prometedora para la valorización de residuos plásticos, debido a que permite producir líquidos y/o gases con valor comercial y de interés para la industria energética, lubricantes y farmacéutica. Este proceso termoquímico descompone los materiales orgánicos a altas temperaturas en ausencia de oxígeno, como resultado: (i) a temperaturas mayores a 850 °C se obtiene una mezcla de gas cuyos componentes usualmente son H₂, CH₄, CO, CO₂ y otros compuestos volátiles procedentes de la descomposición térmica de las moléculas orgánicas, acompañados de residuos sólidos (Xu et al., 2021); (ii) mientras que en un rango de temperaturas de 500 a 550 °C se obtienen principalmente líquidos, compuestos básicamente por hidrocarburos de cadenas largas como alquitranes, aceites, fenoles, los cuales se condensan a temperatura ambiente (Horne & Williams, 1996). Los residuos sólidos de la pirólisis son aquellos materiales que no han sido transformados o proceden de una condensación molecular con un alto contenido en carbono, metales pesados y otros componentes inertes (N. Wang et al., 2020).

1.1.3.1 Aplicación de las partículas de carbono obtenidas por pirólisis

Los materiales a base de carbono son fundamentales en las baterías secundarias porque permiten incrementar la conductividad eléctrica de los electrodos, y son muy estables en medios ácidos y alcalinos de los diferentes dispositivos. En el caso particular de las baterías de iones de litio, los materiales de carbono brindan una mejora estructural y permiten incrementar la tasa de carga y descarga, su retención de energía, eficiencia coulombica y desempeño electroquímico en general.

En el contexto de los ánodos para BIL, las partículas de carbono obtenidas por pirólisis se han utilizado como material activo, entregando una capacidad específica >200 mAh/g a una velocidad de carga de 100 mA/g (Han et al., 2014). También, estas se han utilizado como soporte para nanopartículas de SiO_x, las cuales presentan una densidad energética de 301 Wh/kg con una retención del 93.3% después de 100 ciclos (Yan et al., 2020). Además, se han estudiado los recubrimientos de carbono derivado de la pirólisis de polimetilmetacrilato (PMMA) en polvo de silicio, los cuales presentaron una capacidad específica de 1083 mAh/g con una eficiencia del 99% después de 200 ciclos (Shi et al., 2021). Además de los recubrimientos obtenidos por pirólisis de

PMMA, se han desarrollado otras rutas alternativas utilizando polímeros como precursores de carbono para mejorar el desempeño electroquímico del silicio. Por ejemplo, se han fabricado compuestos de silicio y carbono mediante pirólisis de una mezcla de nanopartículas de silicio y una solución de policloruro de vinilo (PVC) y una matriz de papel de carbono derivada de fibras de poliacrilonitrilo y cáñamo, recubriendo de manera efectiva las partículas de silicio, que se encuentran soportados en hojas de carbono, entregando una capacidad de 710 mAh/g a 0.1 A/g después de 250 ciclos con una eficiencia cercana al 100% (Si et al., 2014). Similarmente, partículas de óxido de silicio han sido recubrimientos en múltiples capas con partículas de carbón, plaquetas de carbono, carbono derivado de precursores poliméricos como alcohol polivinilo (PVA) y polietilenimina (PEI) y nanotubos de carbono (CNTs), que tras su molienda y pirólisis generan un compuesto que presentó una capacidad de 645.8 mAh/g a 0.5 A/g después de 700 ciclos con una eficiencia de 73.91% (Hou et al., 2023).

1.1.4 Teoría funcional de la densidad

En los últimos años, el uso de simulaciones computacionales basadas en primeros principios, particularmente la teoría funcional de la densidad (TFD) se ha consolidado como una herramienta esencial en el diseño y evaluación de materiales para baterías de iones de litio (BIL). Estas simulaciones permiten estudiar los procesos de intercalación, difusión iónica, estabilidad estructural y propiedades electrónicas de los materiales activos a escala microscópica. De manera particular, se ha aplicado esta metodología al estudio de la interacción del litio con silicio cristalino, identificando rutas de difusión preferentes entre sitios tetraédricos e intermedios hexagonales, con barreras de activación que disminuyen conforme aumenta la concentración de litio. La inserción progresiva del ion de litio genera una expansión volumétrica sostenida y ruptura de enlaces los silicio-silicio, lo que facilita su migración a medida que avanza la reacción (Haldar & Chatterjee, 2014). Asimismo, se ha demostrado mediante simulaciones de primeros principios combinadas con cinética de Monte Carlo que la litiación induce una transición de fase hacia una aleación amorfa rica en litio, acompañada por una disminución energética en las barreras de difusión de hasta 0.4 eV y una expansión estructural mayor al 300% (Moon et al., 2014). En otro enfoque, se ha demostrado que el co-dopado de silicio con Cu y Ni mejora la afinidad electrónica hacia los iones de litio y acelera su migración de acuerdo con la predicción computacional, lo que permitió diseñar un material, SiCuNi, que almacenó

una capacidad de 1092.4 mAh/g tras 100 ciclos (Mi et al., 2023). Además, el análisis por TFD reveló que el dopado de MoCx en partículas Si eleva su conductividad electrónica, lo cual alcanzar una capacidad de 976.6 mAh/g después de 250 ciclos (Z. Chen et al., 2024). Sin embargo, a pesar del avance en el modelado de estos materiales, aún existe una limitada comprensión sobre el comportamiento de la interfaz silicio/carbono durante la litación, debido a la complejidad estructural y electrónica que esto implica. Esta área representa un vacío en la literatura, lo que resalta la necesidad de profundizar en la comprensión del papel de dichas interfaces en el desempeño de los ánodos.

1.2 Hipótesis

Los electrodos a base de nanopartículas de silicio soportadas en grafeno y recubiertas con carbono derivado de polipropileno reciclado presentarán valores altos de capacidad específica y desempeño electroquímico en el almacenamiento de iones de litio.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general:

Desarrollar y caracterizar electrodos a base de nanopartículas de silicio soportadas en grafeno y recubiertas con carbono derivado de polipropileno reciclado para el almacenamiento de iones de litio.

1.3.2 Objetivos específicos:

- Sintetizar los materiales activos del tipo Si/Gr@C por el método de pirólisis.
- Caracterizar fisicoquímicamente los diferentes materiales activos mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva, difracción de

rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión.

- Fabricar ánodos utilizando los materiales activos.
- Caracterizar los ánodos por medio de técnicas electroquímicas como: voltametría cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica, ciclos galvanostáticos de carga y descarga, y titulación galvanostática intermitente.
- Simular el proceso de inserción de iones de litio en la interfaz silicio/carbono utilizando TFD, mediante el uso del paquete de simulación Viena ab initio (VASP).

Capítulo 2. Metodología

En este capítulo se describen detalladamente los materiales y procedimientos experimentales empleados para la síntesis de los materiales activos de interés en la presente tesis. Además, se explican las técnicas de caracterización fisicoquímica utilizadas para analizar la morfología, cristalinidad y composición química de las muestras. También, se especifican las técnicas electroquímicas utilizadas para conocer la capacidad específica, la eficiencia, perfiles de carga-descarga y la estabilidad de los electrodos durante la inserción/extracción de iones de litio. Finalmente, se describe el enfoque teórico utilizado para el estudio de la interface silicio/carbono.

2.1 Reactivos, materiales y equipos

La síntesis de los materiales activos, la fabricación de los ánodos y el ensamblado de las baterías tipo moneda modelo CR-2032 utilizaron diferentes reactivos, materiales y equipos, los cuales se listan a continuación:

Reactivos: nanopartículas de silicio (Si, pureza 99% y tamaño de partícula <100 nm), grafeno (Gr, pureza 99% y área superficial de 300 m²/g), N-metil-2-pirrolidona (NMP, C₅H₉NO, pureza 99%), solución 1.0 M de hexafluorofosfato de litio en carbonatos de etileno y dietilo (1.0 M LiPF₆ en EC:DEC, pureza 100%), carbonato de fluoroetileno (FEC, C₃H₃FO₃, pureza 99%), 2-propanol (C₃H₈O, pureza grado industrial), acetona (C₃H₆O, pureza grado industrial) y polipropileno reciclado (PP, pureza grado industrial), láminas de cobre (Cu), hoja de litio (Li), carbono super P (pureza 100%) y el fluoruro de polivinilideno (PVDF, pureza 100%);

Materiales: viales, vasos de precipitado, sustrato de vidrio rectangular, espátulas, cuchillas para depósito de películas, piezas de acero para ensamblado de batería (lamina, resorte, tapas positiva y negativa);

Equipos: balanza analítica, planchas de calentamiento, estufa de vacío, bombas mecánicas, horno tubular, campana de extracción de humos, cámara de guantes, ciclador de baterías.

2.2 Síntesis de muestras, Si/Gr@C.

Las muestras de interés para el presente proyecto de tesis se prepararon mediante un procedimiento de tres pasos (figura 3), como se describe a continuación: (i) dispersión de grafeno y nanopartículas de silicio en alcohol isopropílico durante 30 min, seguido de su mezclado y evaporación del solvente a 100 °C durante 6 h. (ii) la mezcla resultante se dispersó en polipropileno derretido durante 1 h. y (iii) la pirólisis de la mezcla Si/Gr@PP se realizó a 700 °C durante 1 h con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El polvo negro resultante fue denominado Si/Gr@C. Este procedimiento se repitió cinco veces, manteniendo constante la concentración en peso de silicio (10%) y variando las concentraciones de grafeno y carbono derivado del polipropileno (del 90% al 30%), ver la tabla 1.

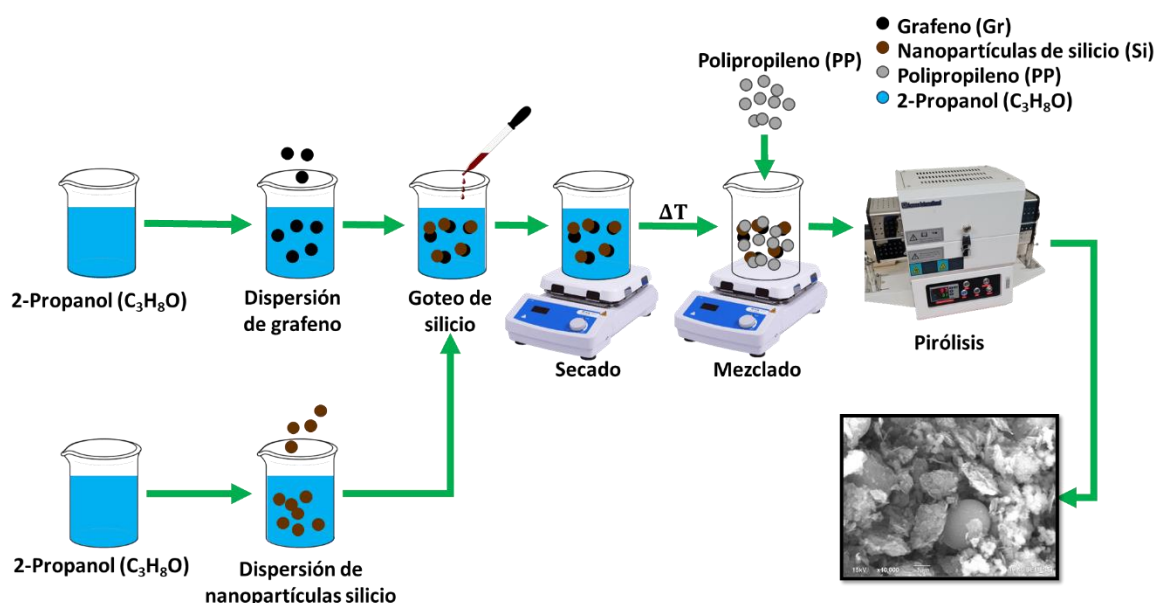


Figura 3. Esquema de los pasos realizados en la síntesis de las muestras Si/Gr@C.

Tabla 1. Composición en peso (%) de las muestras sintetizadas con diferentes proporciones de silicio (Si), grafeno (Gr) y polipropileno (PP).

Abreviación	% Si	% Gr	% PP
Si ₁₀ @C ₉₀	10	0	90
Si ₁₀ /Gr ₃₀ @C ₆₀	10	30	60
Si ₁₀ /Gr ₄₅ @C ₄₅	10	45	45
Si ₁₀ /Gr ₆₀ @C ₃₀	10	60	30
Si ₁₀ /Gr ₉₀	10	90	0

2.3 Técnicas de caracterización fisicoquímicas

Con el propósito de analizar las propiedades morfología, cristalinas, microestructuras, químicas, ópticas y térmicas de las muestras Si/Gr@C, estas se estudiaron con diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica, tales como: microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de energía dispersiva (EED), espectroscopía Raman, espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (EITF) y análisis termogravimétrico (ATG).

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología de los materiales se estudió por microscopía electrónica de barrido (MEB) (Figura 4A). Esta técnica permite obtener imágenes de alta magnificación a escala de micrómetros mediante el barrido de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra. La interacción entre el haz y los átomos del material genera electrones secundarios que, al ser detectados, proporcionan información detallada sobre la forma, el tamaño y la distribución de las partículas. En este trabajo de tesis, la caracterización morfológica se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV en modo de electrones secundarios con un voltaje de 20 kV.

2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La morfología y las características nanométricas de las muestras se analizaron a mayor profundidad por microscopía electrónica de transmisión (MET) (Figura 4B). Esta técnica permite obtener imágenes de alta magnificación a nivel nanométrico mediante la transmisión de un haz de electrones a través de secciones ultrafinas de la muestra, <300 nm. La interacción del haz de electrones con los átomos del material genera contrastes que revelan detalles estructurales como el espesor de las capas, la distribución interna de las fases, la orientación cristalina y la presencia de defectos o vacíos. La caracterización estructural mediante MET resulta fundamental para evaluar la calidad de los recubrimientos de carbono, la integración entre las nanopartículas como el silicio y el grafeno. Las micrografías de MET se adquirieron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL

JEM 2010 en modos claro y oscuro a un voltaje de 200 kV.

2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

La estructura cristalina de las muestras se caracterizó con la técnica de difracción de rayos X (DRX) (Figura 4C). Esta técnica permite analizar el orden estructural de los sólidos mediante la interacción de rayos X con los planos cristalinos formados por los arreglos de los átomos del material. La DRX funciona al hacer incidir un haz de rayos X monocromático sobre la muestra. Cuando los átomos del material están organizados de manera periódica, el haz es dispersado y parte de esta radiación sufre interferencia constructiva, generando un patrón de difracción, la cual tiene lugar cuando se cumple la ley de Bragg (Ec. 1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde: λ es la longitud de onda de la radiación, d es la distancia entre planos cristalinos, y θ es el ángulo de incidencia. En este trabajo se utilizó un difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert PRO MPD con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), en configuración 2θ de Bragg-Brentano en el rango de 2θ de 10° a 80° .

2.3.4 Espectroscopía de energía dispersiva (EED)

La presencia de los elementos constituyentes de las muestras fue confirmada por espectroscopía de energía dispersiva (EED) (Figura 4D). Esta técnica permite la identificación cualitativa y cuantitativa de elementos químicos mediante la detección de rayos X característicos emitidos por los átomos del material, resultado de su excitación por un haz de electrones. El principio de funcionamiento de la EED se basa en la interacción entre el haz de electrones y los átomos de la muestra. Esta interacción provoca la expulsión de electrones de capas internas del átomo (como la capa K o L), generando vacantes que son ocupadas por electrones de niveles superiores. Esta transición libera energía en forma de rayos X con longitudes de onda características de cada nivel atómico específica para cada elemento. Al registrar y analizar esta emisión, es posible identificar qué elementos están presentes en la región analizada. En esta tesis, los análisis de EED se llevaron

a cabo utilizando un detector EED de la marca Bruker, integrado en el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV.

2.3.5 Espectroscopía Raman (RAMAN)

El grado de cristalinidad del carbono presente en las muestras fue analizado mediante espectroscopía Raman (Figura 4E). El principio de funcionamiento de esta técnica se basa en la dispersión inelástica de la luz láser (monocromática) que se hace incidir sobre la muestra. Donde, una pequeña fracción de los fotones emitidos por esta interacción experimenta un cambio en su energía, dispersión de Stokes y anti-Stokes, generando un espectro característico para cada material, el cual funciona como una huella digital de sus enlaces químicos y modos vibracionales. Los análisis de espectroscopia Raman de las muestras fueron realizados utilizando un espectrómetro Dimension-P2™ λ s Raman system, el cual permitió obtener espectros con alta resolución y sensibilidad.

2.3.6 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (EITF)

La identidad química del plástico utilizado como precursor en la síntesis de la muestra de interés fue determinada mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (EITF) (Figura 4F). Esta técnica se fundamenta en la absorción de radiación infrarroja por los enlaces químicos polares del material, lo que genera un espectro vibracional característico que permite identificar los grupos funcionales presentes. En el proceso, la radiación infrarroja transmitida por la muestra es dirigida hacia un interferómetro de Michelson, donde se modula para producir un interferograma. Este es posteriormente transformado matemáticamente mediante la transformada de Fourier, dando lugar a un espectro infrarrojo convencional representado como absorbancia o transmitancia en función del número de onda (cm^{-1}). Cada banda registrada en el espectro corresponde a un modo vibracional específico, lo que permite asociarla a un grupo funcional determinado con alta sensibilidad y especificidad. Las mediciones se realizaron utilizando un espectrómetro Thermo Fisher Nicolet 6700, operando en un rango espectral de 4000 a 500 cm^{-1} .

2.3.7 Análisis termogravimétrico (ATG)

La cantidad de silicio presente en cada muestra se determinó por medio de la técnica de análisis termogravimétrico (ATG) (Figura 4G). Esta técnica permite cuantificar la pérdida de masa de un material en función de la temperatura, revelando información clave sobre su estabilidad térmica, procesos de descomposición y contenido de fases inorgánicas o carbonáceas. El principio de funcionamiento del ATG consiste en calentar la muestra bajo una atmósfera controlada mientras se mide continuamente su peso. Durante el calentamiento, las fases orgánicas del material se descomponen y se eliminan como gases, mientras que las fases inorgánicas, como el silicio, permanecen como residuo sólido. Este residuo final puede utilizarse para estimar indirectamente la fracción de silicio presente en cada muestra. Los análisis de ATG de las muestras se realizaron en un analizador termogravimétrico TA Instruments Q500 (New Castle, DE, USA), controlado mediante el software TA Universal Analysis 2000. En el análisis se incrementa la temperatura desde 25 °C hasta 800 °C, a una velocidad de 20 °C/min, bajo una atmósfera de aire seco a flujo constante de 50 mL/min.

2.4 Preparación del electrodo y la batería

La fabricación de los ánodos a base de las muestras, Si/Gr@C, se llevó a cabo utilizando una metodología similar a la reportada por Rodríguez (Rodríguez et al., 2024), la cual se describe a continuación: primero se preparó una mezcla sólida, compuesta por una relación en peso de material activo (Si/Gr@C):PVDF:carbono Super P de 8:1:1. La mezcla resultante se dispersó en NMP, dejando una proporción de sólidos del 20%. Posteriormente, la dispersión se aplicó sobre una lámina de cobre, obteniendo una película húmeda con un espesor de 150 μm , la cual se secó a 80 °C bajo condiciones de vacío durante 12 h para remover el solvente. Finalmente, se obtuvo una película seca, la cual se cortó en forma de discos con un diámetro de 12 mm. Estos fueron utilizados como ánodos o electrodos de trabajo para fabricar baterías tipo moneda CR-2032. Además, durante el ensamblado de la batería se utilizó un disco de litio como contraelectrodo, una membrana porosa de polipropileno como separador, y una solución de 1 M de LiPF_6 en EC:DEC (v/v) como electrolito. Todas las celdas fueron ensambladas en atmósfera controlada de gas inerte, con niveles de O_2 y H_2O < 1.0 ppm.

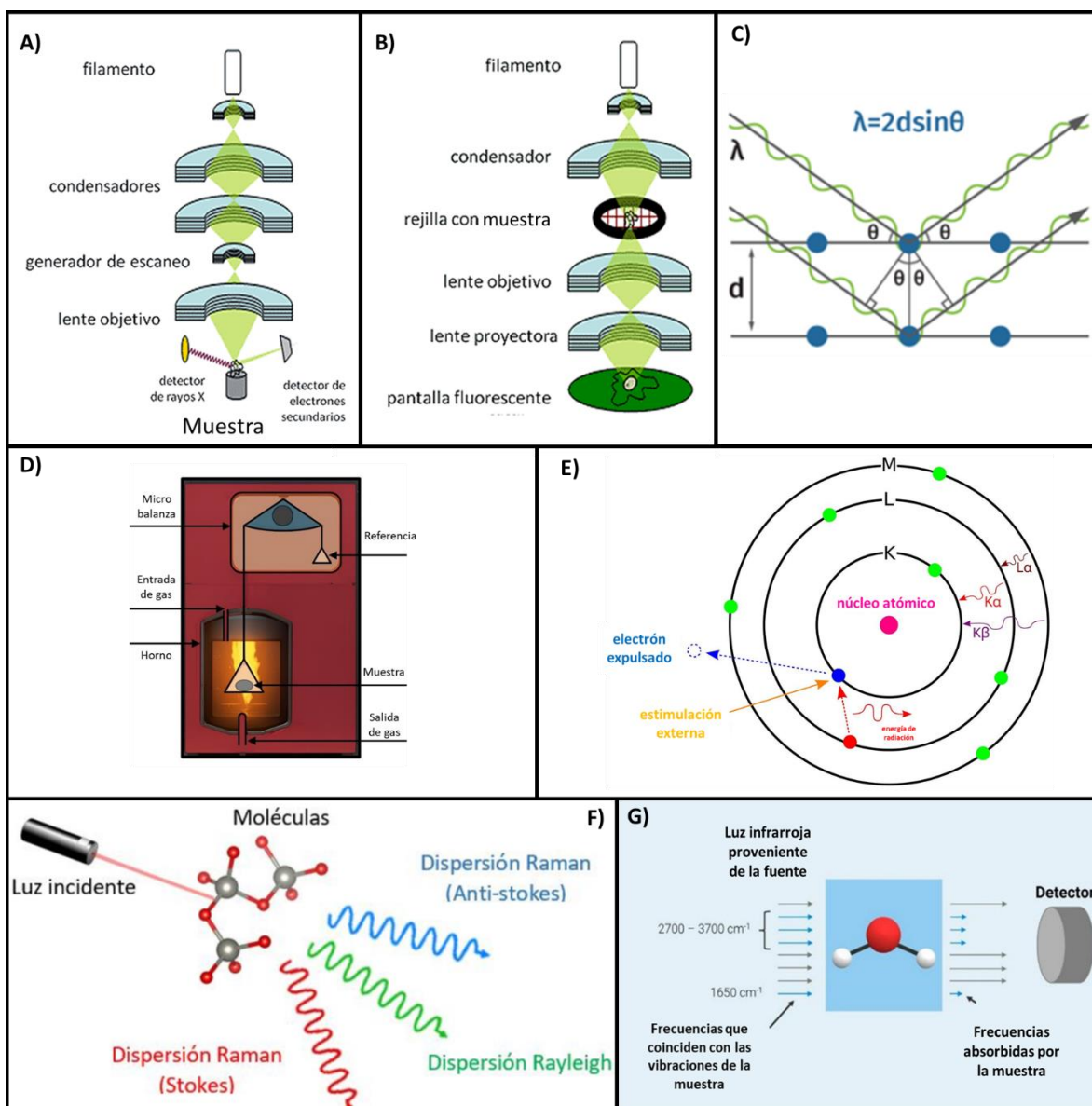


Figura 4. Esquemas representativos del funcionamiento de las técnicas de caracterización fisicoquímicas: A) MEB, B) MET, C) DRX, D) ATG, E) EED y F) RAMAN G) EITF.

2.5 Técnicas de caracterización electroquímicas

Las propiedades de almacenamiento de iones de litio de las muestras, Si/Gr@C, se evaluaron bajo condiciones potencioestáticas y galvanostáticas. Para ello, se aplicaron distintas técnicas electroquímicas: voltametría cíclica, ciclos galvanostáticos de carga y descarga, espectroscopía de impedancia electroquímica y la técnica de titulación galvanostática intermitente. Se empleó un cicladador de baterías BioLogic modelo BCS-805 para todas las mediciones electroquímicas.

2.5.1 Voltametría cíclica (VC)

La determinación de los potenciales a los que ocurren los procesos de oxidación y reducción de los iones de litio en los electrodos a base de Si/Gr@C se llevó a cabo por medio de la técnica de voltametría cíclica (Figura 5A). Esta técnica consiste en aplicar un barrido lineal de potencial sobre un electrodo de trabajo, dentro de una ventana de potencial definida, mientras se mide la corriente resultante. El comportamiento de esta corriente está relacionado con las reacciones electroquímicas, la velocidad de transferencia de carga y el transporte de especies iónicas. Desde un enfoque fundamental, la corriente generada durante el barrido depende del potencial aplicado y de las resistencias del sistema, en un principio descrito por la ley de Ohm ($I = V/R$). Sin embargo, en procesos electroquímicos más complejos, la relación entre corriente y velocidad de barrido se puede expresar mediante una ecuación de tipo potencial (Ec. 2):

$$i(V) = av^b \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde: $i(V)$ es el pico de corriente registrado a un potencial dado; v es la velocidad de barrido; a es una constante relacionada con las propiedades del sistema; y el exponente b permite identificar el mecanismo dominante de almacenamiento de carga. Un valor de b cercano a 0.5 indica un proceso controlado por difusión, asociado a la intercalación de iones de litio. Mientras que un valor cercano a 1.0 corresponde a un comportamiento capacitivo. Considerando que en la mayoría de los sistemas reales coexisten ambos mecanismos, la ecuación puede reformularse según el enfoque propuesto por Dunn (Ec. 3):

$$i(V) = k_1v + k_2v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde: el término k_1v representa la contribución capacitiva, mientras que $k_2v^{\frac{1}{2}}$ corresponde al proceso controlado por difusión. Esta forma permite cuantificar de manera independiente las fracciones de corriente atribuibles a almacenamiento de energía con origen capacitivo o de inserción de litio en el material activo. En este estudio, las mediciones de VC se realizaron en una ventana de potencial de 0.01 V a 2.0 V vs Li/Li⁺, aplicando 6 velocidades de barrido de 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 y 3.2 mV/s.

La estimación de los coeficientes de difusión de los iones de litio se realizó con la ecuación de

Randles-Sevcik (Ec. 4):

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{0.5} n^{1.5} A D^{0.5} C v^{0.5} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde: i_p es el pico de corriente anódica o catódica (A), n representa el número de electrones transferidos en la reacción redox, A es igual al área del electrodo (cm^2), F la constante de Faraday (C/mol), C es igual a la concentración molar (mol/cm^3), v es velocidad de barrido (V/s), R representa la constante de los gases (J/molK), T es la temperatura (K) y D es el coeficiente de difusión (cm^2/s).

2.5.2 Ciclado galvanostático de carga y descarga (CGCD)

La capacidad específica y la eficiencia coulombica de los electrodos fabricados con las muestras Si/Gr@C se obtuvieron bajo las pruebas de ciclado galvanostático de carga y descarga (Figura 5B). Esta técnica consiste en aplicar una corriente constante durante ciclos sucesivos, registrando la variación del voltaje del electrodo en función del tiempo. Las curvas obtenidas reflejan el comportamiento del electrodo durante los procesos de inserción y extracción de iones de litio, y permiten calcular la capacidad específica del material a partir del tiempo de descarga y la corriente aplicada. Además, comparando las curvas de carga y descarga, es posible estimar la eficiencia coulombica de los electrodos o materiales activos. Las baterías se evaluaron dentro de una ventana de potencial de 0.01 V a 2.0 V vs Li/Li⁺. Inicialmente, se aplicaron diferentes densidades de corriente, 25, 50, 100, 200 y 400 mA/g para posteriormente regresar a 50 mA/g; cada una durante 5 ciclos, con el fin de observar la recuperación de la capacidad del electrodo tras el estrés a altas densidades de corriente. Posteriormente, se realizó el ciclado electroquímico, donde se aplicó una densidad de corriente de 100 mA/g durante 200 ciclos de carga y descarga.

2.5.3 Técnica de titulación galvanostática intermitente (TTGI)

Con la finalidad de estudiar la respuesta de los electrodos a base de Si/Gr@C a los pulsos de corriente, se empleó la técnica de titulación galvanostática intermitente. Esta técnica permite

analizar tanto la respuesta resistiva como los procesos de difusión de los iones de litio dentro del material activo, bajo condiciones controladas de pulsos de corriente y reposo (Figura 5C). El procedimiento consiste en aplicar pulsos de corriente durante un tiempo definido, seguidos por un periodo de reposo en el cual se interrumpe el paso de corriente. Durante esta etapa de reposo, el voltaje de la batería desciende inicialmente debido a la resistencia interna del sistema (caída óhmica), y posteriormente continúa disminuyendo de forma más lenta como consecuencia de la difusión de los iones de litio hasta alcanzar un estado estacionario. Este comportamiento permite obtener información detallada sobre los procesos de transporte en el interior del electrodo. En este estudio, se aplicaron pulsos con una densidad de corriente de 100 mA/g con una duración de 10 min, seguidos de periodos de reposos de 10 min., dentro de una ventana de potencial de 0.01 V a 2.0 V vs Li/Li⁺. Los perfiles obtenidos se utilizaron para evaluar el transporte iónico y la respuesta del sistema en condiciones cuasi estacionarias.

Los coeficientes de difusión de TTGI se calcularon por medio de la ecuación de Weppner-Huggins (Ec. 5):

$$D = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{n_m v_m}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde: D es el coeficiente de difusión (cm²/s). τ la duración del pulso de corriente (s), n_m la cantidad de moles de litio en el electrodo (mol), v_m el volumen molar del electrodo (m³/mol), S el área del electrodo (m²), ΔE_s la diferencia de potencial entre dos estados estacionarios sucesivos (V) y ΔE_t el cambio de potencial durante el pulso (V).

2.5.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

Las resistencias internas de los electrodos a base de Si/Gr@C se obtuvieron utilizando espectroscopía de impedancia electroquímica (Figura 5D). Esta técnica se basa en aplicar una señal de voltaje alterno de pequeña amplitud a través del sistema electroquímico, registrando la corriente resultante en función de un amplio rango de frecuencias. La relación entre la señal aplicada y la respuesta medida permite obtener el valor de la impedancia total del sistema a cada frecuencia. Aunque comúnmente los datos se presentan en un gráfico bidimensional (diagrama de Nyquist), el

análisis completo es tridimensional, ya que la impedancia varía con la frecuencia. En este sentido, la tercera dimensión es implícita: cada punto en el gráfico representa una respuesta a una frecuencia específica, que va desde frecuencias altas (donde dominan los fenómenos de transferencia electrónica y resistencias internas) hasta frecuencias bajas (donde intervienen procesos de difusión iónica). El sistema electroquímico puede modelarse mediante un circuito equivalente compuesto por elementos eléctricos ideales que representan diferentes procesos internos. En el análisis de impedancia, es posible identificar regiones bien definidas del espectro asociadas a las resistencias del electrolito, de la interfase sólido-electrolito, de la transferencia de carga en el electrodo y de la difusión iónica. Estas zonas se manifiestan en distintas partes del diagrama de Nyquist, lo que permite descomponer el comportamiento global del sistema en contribuciones independientes.

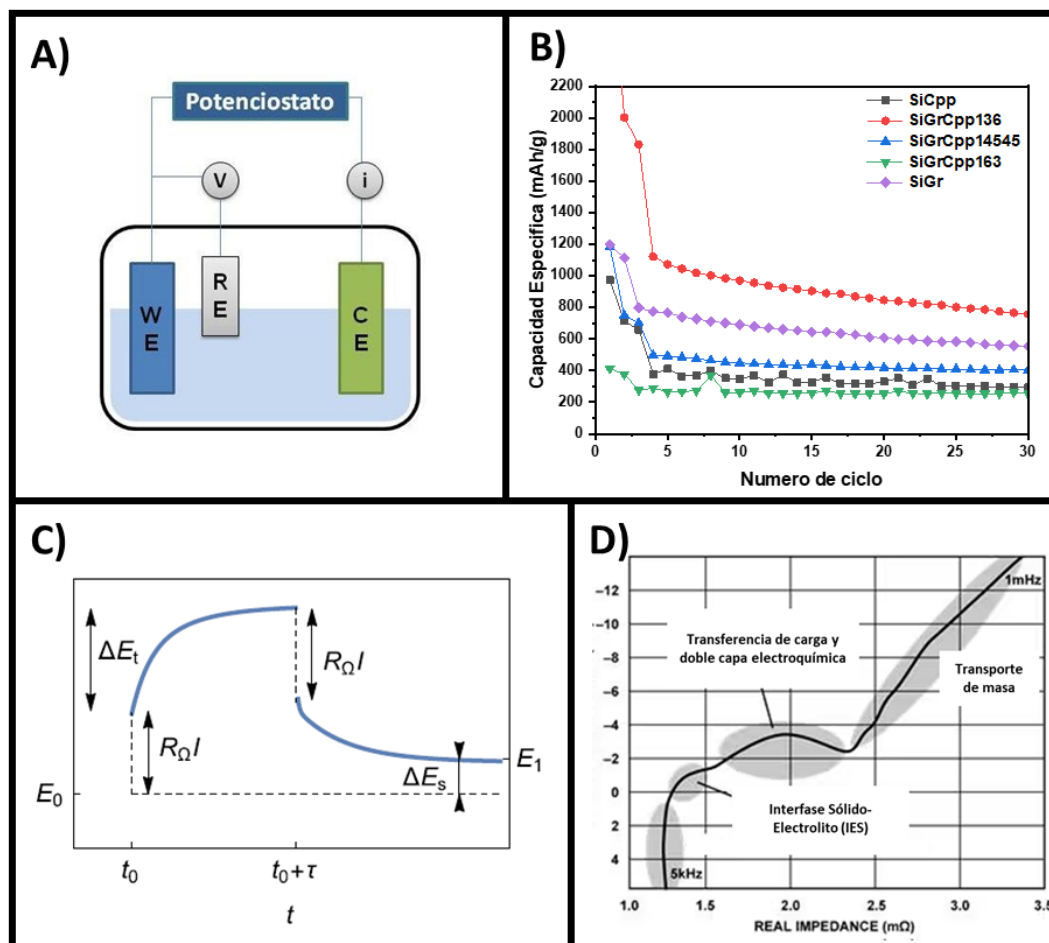


Figura 5. Esquemas representativos del funcionamiento de las técnicas de caracterización electroquímicas: A) VC, B) CGCD, C) TTGI, y D) EIE.

El cálculo de los coeficientes de difusión aparentes de iones de litio de las muestras se realizó a partir

en los espectros de impedancia aplicando la siguiente ecuación de Warburg (Ec. 6):

$$D = \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{\sigma A F^2 n^2 C} \right)^2 \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde: D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), R es la constante universal de los gases (J/molK), T es la temperatura absoluta (K), σ es el coeficiente de Warburg (obtenido de la pendiente del gráfico de Warburg ($\text{Re}(Z')$ vs $\omega^{-1/2}$) ($\Omega\text{s}^{1/2}$), A es igual al área del electrodo (cm^2), F es la constante de Faraday (C/mol), n es el número de electrones transferidos por ion litio y C es la concentración molar del ion litio en el electrodo (mol/cm^3).

2.5.5 Método computacional.

Para llevar a cabo estos cálculos, se utilizó el paquete de simulación Viena Ab initio (VASP) para el cálculo del estado estacionario de sistemas electrónicos. La generación y visualización de estructuras atómicas se realizó mediante el software VESTA. Se empleó el método de ondas de valencia proyectadas (PAW) bajo el esquema de la teoría del funcional de la densidad, utilizando la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Además, se realizaron dos correcciones en los cálculos, una por efectos de dispersión tipo Van der Waals y otra por efecto del momento angular en elementos pesados para una descripción más precisa de las interacciones interatómicas.

2.5.6 Optimización del grafeno

A partir de la celda unitaria del grafeno con parámetros de red $a = b = 2.46 \text{ \AA}$ y $c = 12 \text{ \AA}$ con $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ se construyó una supercelda de grafeno extendida tres veces en las direcciones cristalográficas a y b , con una única repetición en la dirección c . La energía de corte del sistema se optimizó en el rango de 200 a 800 eV con incrementos de 50 eV. El muestreo de la primera zona de Brillouin se realizó utilizando el esquema de Monkhorst-Pack, variando los valores de los puntos k en las direcciones a y b desde 2 hasta 15 en pasos unitarios dejando la dirección c en 1, hasta minimizar la diferencia energética entre iteraciones sucesivas.

2.5.7 Optimización del silicio tipo diamante (111)

A partir de la celda unitaria cúbica del silicio tipo diamante con $a = b = c = 5.46 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ se generó una orientación cristalográfica (111) con $a = b = 3.86 \text{ \AA}$ y $c = 6.94 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, con la que se construyó una supercelda expandida dos veces en las direcciones a y b , y una vez en c . La energía de corte se evaluó desde 325 hasta 600 eV, en incrementos de 25 eV, hasta identificar el punto de estabilidad energética. Para el muestreo de la primera zona de Brillouin se empleó el esquema de puntos k de Monkhorst-Pack, variando los valores de a , b y c desde 1 hasta 6 en pasos unitarios, con el objetivo de minimizar la diferencia energética entre configuraciones sucesivas. Una vez alcanzada la convergencia, los parámetros de red fueron refinados con precisión decimal y posteriormente centesimal, buscando una coincidencia con los valores experimentales reportados para el silicio cristalino.

2.5.8 Optimización de la interface silicio/grafeno

Una vez optimizadas las estructuras de grafeno y silicio por separado, se construyó el sistema híbrido depositando dos hojas de grafeno sobre la superficie (111) del silicio. Para evitar interacciones artificiales entre capas periódicas, se añadieron átomos de hidrógeno en la parte inferior del silicio con el fin de saturar enlaces y estabilizar la estructura. La primera hoja de grafeno fue posicionada sobre la superficie de silicio y se llevó a cabo un estudio sistemático para determinar la distancia óptima de interacción. Por tanto, se realizaron múltiples iteraciones modificando la distancia de separación de ambas estructuras en incrementos de $0.1 \text{ \AA}$. Posteriormente, en el intervalo donde se observó una tendencia hacia la energía mínima, se ejecutó un barrido más preciso con pasos de $0.01 \text{ \AA}$ para afinar el valor óptimo de distancia. Entonces, sobre la estructura se colocó la segunda hoja de grafeno en base al valor interlaminar correspondiente al apilamiento tipo AB del grafito, con el objetivo de replicar configuraciones energéticamente estables observadas experimentalmente en estructuras gráficas, finalizando con una relajación estructural completa del sistema.

2.5.9 Cálculo de sitios preferenciales de adsorción de litio

Para determinar las posiciones más estables para el almacenamiento del litio en los cristales de

silicio, grafeno y la interfaz Si/Gr, se propusieron varios sitios simétricos sobre la superficie y en el interior de las estructuras, evaluando la estabilidad relativa a partir de la energía total del sistema con un ion de litio adsorbido. Para el grafeno, se analizaron cuatro configuraciones principales de adsorción: i) centro, el ion de litio se ubica en el centro del hexágono formado por átomos de carbono; ii) puente largo, el litio se coloca en el punto medio del lado más largo de un triángulo isósceles formado por tres átomos de carbono; iii) puente corto, el litio se posiciona a la mitad de la distancia entre dos átomos de carbono contiguos; iv) arriba, el ion de litio se sitúa directamente sobre un átomo de carbono. En el caso del silicio (111), se evaluaron las siguientes configuraciones: i) baricentro, el ion de litio se ubica en el baricentro formado por tres átomos de silicio; ii) puente largo, el litio se coloca en el punto medio del lado más largo de un triángulo isósceles formado por átomos de silicio; iii) hexágono, el ion de litio se sitúa en el centro de las caras hexagonales formadas por los átomos de silicio; iv) centro, el litio se encuentra en el centro formado por las caras hexagonales. En el caso de la interfaz Si/Gr, se estudiaron cinco configuraciones: i) GrafenoTop, el litio se sitúa directamente sobre un sitio hexagonal en la hoja de grafeno; ii) GrafitoAB, el litio se encuentra entre dos hojas de grafeno dentro del grafito (en sitios hexagonales desplazados); iii) interfaz corta, el litio se posiciona en la mitad de la distancia mínima de separación entre el silicio y la hoja de grafeno; iv) interfaz larga, el litio se encuentra en la mitad de la distancia máxima de separación entre el silicio y la hoja de grafeno; v) SiCentro, el litio se encuentra en el centro formado por las caras hexagonales del silicio. Una vez identificada la región con menor energía de adsorción, se procedió a introducir progresivamente más iones de litio en la interfaz hasta detectar un cambio en los sitios de adsorción con mínima energía y, por ende, en la zona de inserción inicial.

El cálculo de la capacidad específica del sistema se realizó empleando la siguiente ecuación:

$$C_{esp} = \frac{nF}{3.6 \text{ mW}} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde: C_{esp} es la capacidad específica en mAh/g, n es el número de iones de litio insertados en la estructura, F es la constante de Faraday (96 485 C/mol), mW corresponde al peso molar de la estructura considerada (g/mol).

Capítulo 3. Resultados

En la presente sección se muestran y discuten los resultados obtenidos durante la síntesis, caracterizaciones fisicoquímicas, evaluaciones electroquímicas y simulación computacional de las muestras de interés para el presente trabajo de tesis.

3.1 Caracterización fisicoquímica

Para verificar que el material reciclado y utilizado para el recubrimiento de carbono amorfo C en las muestras Si/Gr@C correspondía a polipropileno, se caracterizó el plástico mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (EITF). En el espectro obtenido, presentado en la Figura 6, se observan los picos característicos del polipropileno en sus regiones correspondientes. Estos aparecen en valores de longitud de onda de 2966, 2865, 1444, 1371, 1166, 997, 971, 840 y 808 cm^{-1} . Las bandas en 2966 y 2865 cm^{-1} se asocian a los estiramientos asimétrico y simétrico de los enlaces C-H del grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) y metilo ($-\text{CH}_3$). Las señales en 1444 y 1371 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de flexión del grupo metilo ($-\text{CH}_3$).

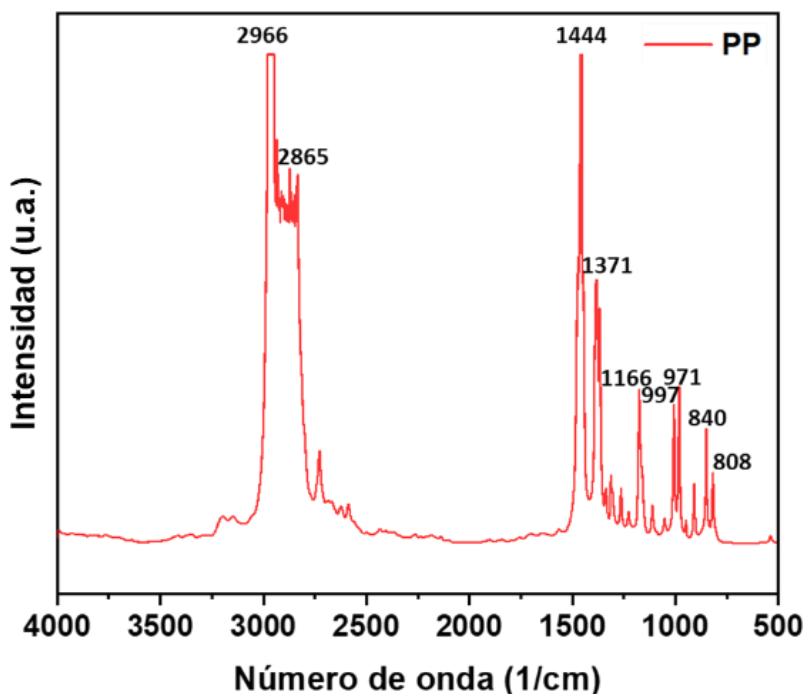


Figura 6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier del polipropileno reciclado.

Por otro lado, los picos en 1166, 997 y 971 cm^{-1} son atribuidos a las vibraciones de los enlaces C-H, C-C y CH₃. Las bandas en 840 y 808 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de balanceo fuera del plano de los enlaces C-H con C-C, características del polipropileno. La presencia de estos picos confirma que el polímero reciclado es polipropileno, validando su uso como precursor en la síntesis de las muestras (Mazhar et al., 2014).

La Figura 7 presenta las imágenes de la morfología y los espectros del análisis elemental de las muestras Si/Gr@C. Las imágenes revelan una evolución en la morfología conforme varía la concentración de carbono derivado de la pirólisis del PP, lo cual favorece la formación de esferas de carbono de tamaño micrométrico. En la imagen de la muestra Si₁₀@C₉₀ (Figura 7A), se observan esferas de carbono bien definidas y dispersas, con diámetros promedio de 2.4 μm . En contraste, la muestra Si₁₀/Gr₉₀ (Figura 5E), la cual no contiene recubrimiento de carbono, presenta únicamente láminas de grafeno, con dimensiones que alcanzan los 5 μm .

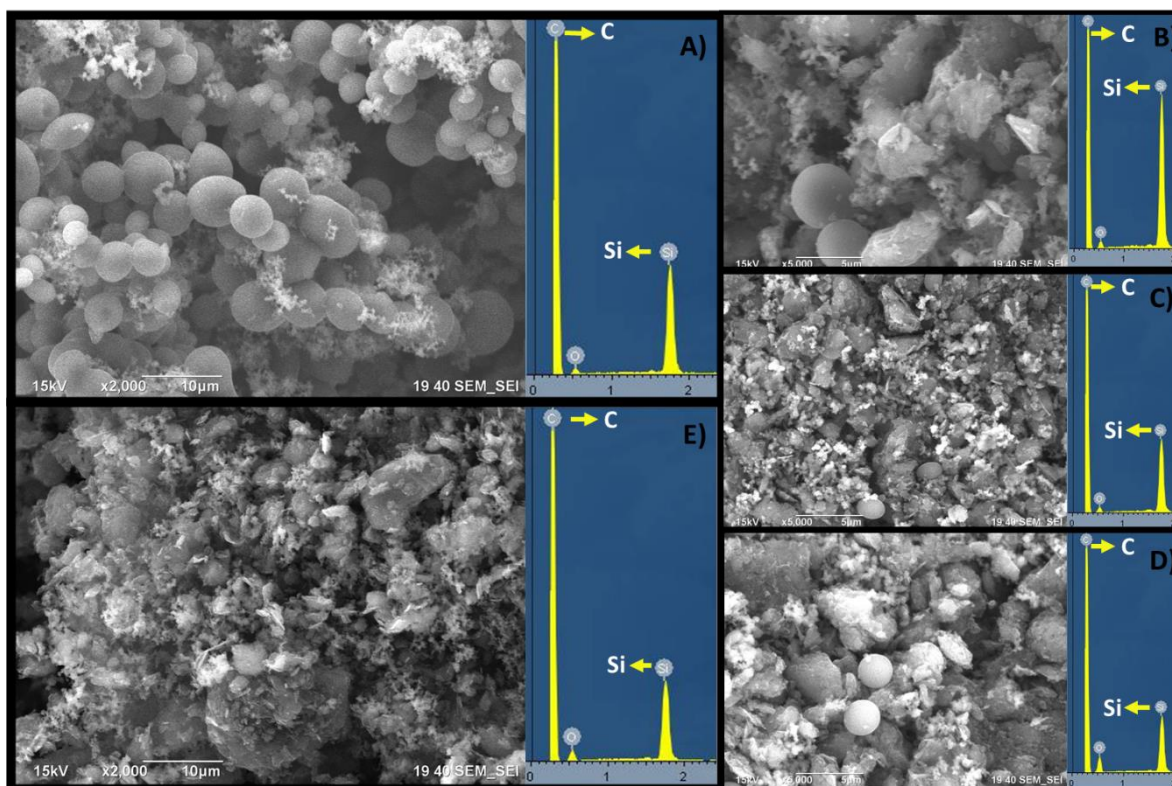


Figura 7. Micrografías de MEB y espectros EED de las muestras: (A) Si₁₀@C₉₀, (B) Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀, (C) Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅, (D) Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀ y (E) Si₁₀/Gr₉₀.

Las muestras intermedias presentan una mezcla de partículas esféricas (micro- y nanométricas) y

láminas. Por ejemplo, la muestra $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{30}@\text{C}_{60}$ (Figura 7B) está integrada por partículas esféricas con un diámetro promedio de $1.84\ \mu\text{m}$. En la muestra $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$ (Figura 7C), se observa una integración parcial de partículas esféricas con un diámetro mayoritario por debajo de $2.04\ \mu\text{m}$. Finalmente, la muestra $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{60}@\text{C}_{30}$ (Figura 7D) presenta esferas rugosas entremezcladas con estructuras alargadas, con tamaños promedio de $2.18\ \mu\text{m}$ (Anexo A). Por otra parte, los espectros EED confirmaron la presencia de los elementos esperados en todas las muestras, siendo el carbono el pico principal, seguido por la señal correspondiente al silicio. También se detectó una señal menor atribuida al oxígeno, la cual puede estar asociada a la formación de una capa de pasivación de óxidos de silicio. En ningún caso se observó contaminación por metales de transición u otro elemento no mencionado.

La Figura 8 presenta el análisis microestructural correspondiente a la muestra $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$, realizado mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). En la micrografía de la Figura 8A se observan aglomerados formados por partículas de distintos tamaños y contrastes. Se distingue una lámina de carbono sobre la cual se encuentran varias partículas agrupadas (posiblemente nanopartículas de silicio), así como una tercera fase que las recubre parcialmente, la cual podría atribuirse al carbono derivado de la pirólisis del PP. Similarmente, la Figura 8B complementa la información mencionada, mostrando otra zona donde una hoja de grafeno se encuentra recubierta por nanopartículas de silicio que están cubiertas con carbono. La Figura 8C muestra una micrografía de MET de alta magnificación, donde se observan claramente planos cristalinos con una separación de $0.313\ \text{nm}$, que coinciden con los planos (111) del silicio cristalino, de acuerdo con el archivo ICCD No. 005-0565. Esto confirma que el Si conserva su estructura cristalina tipo diamante incluso después del proceso de síntesis. Además, se observa que esta partícula de silicio está recubierta con una capa de carbono de bajo orden cristalino, con un grosor de aproximadamente $6.3\ \text{nm}$. Esta capa es atribuida al carbono generado por la pirólisis del PP, lo que sugiere un encapsulamiento efectivo del silicio, favoreciendo su protección frente al electrolito en futuras aplicaciones electroquímicas. La Figura 8D muestra otra micrografía de MET de alta magnificación, donde se aprecian planos bien definidos con una distancia interplanar de $0.335\ \text{nm}$, correspondiente al plano (002) del carbono grafítico, de acuerdo con el archivo ICCD No. 026-1080. Este apilamiento es característico de estructuras tipo grafeno multicapa o de láminas delgadas de grafito. Además, se observa que estas láminas están recubiertas por carbono turbostráctico parcialmente cristalino, lo cual evidencia la presencia de regiones ordenadas en el recubrimiento de carbono derivado del PP.

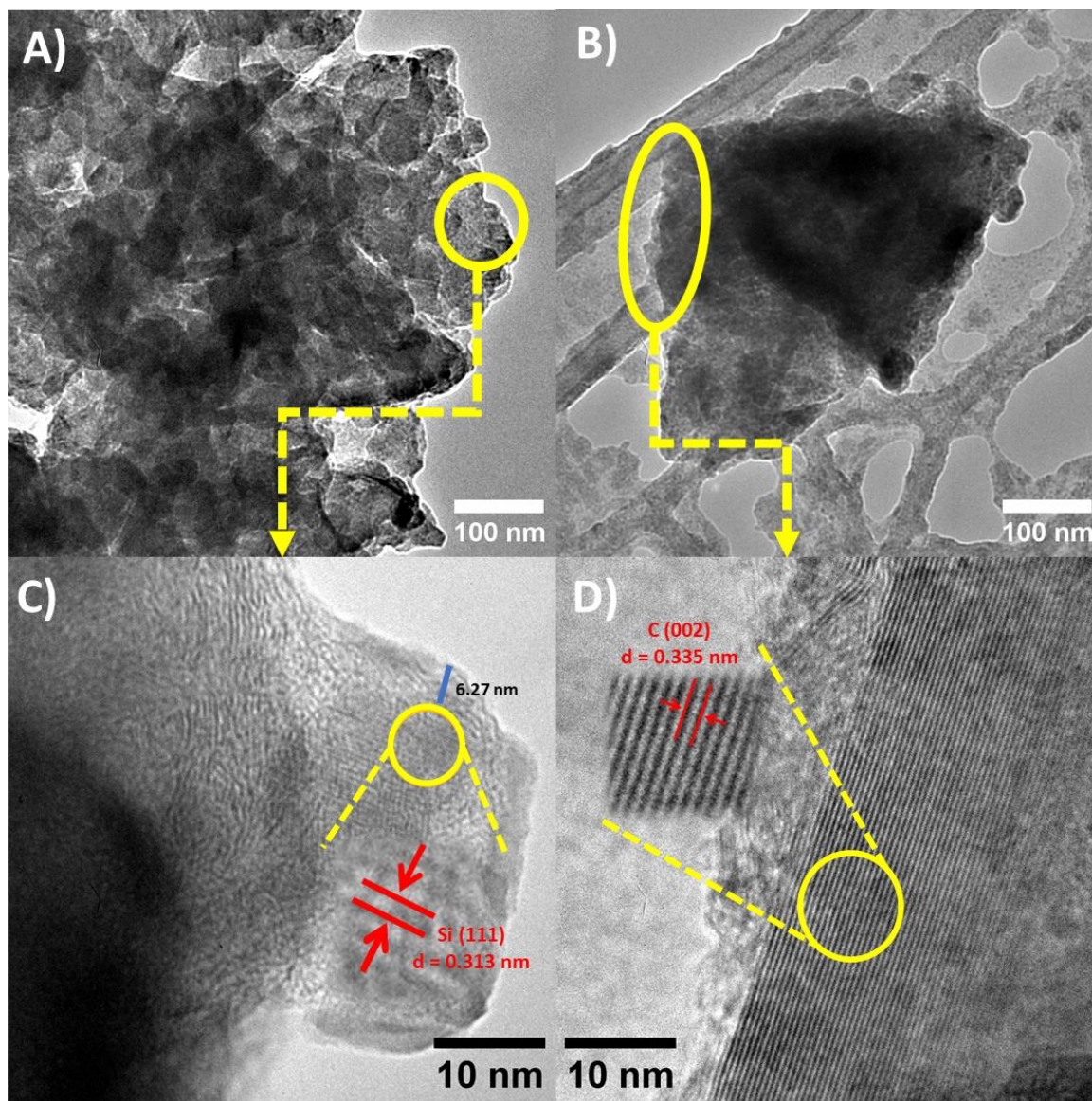


Figura 8. Micrografías de MET de (A, B) baja y (C, D) alta magnificación de la muestra de $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$.

La Figura 9 muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) obtenidos para las muestras $\text{Si}/\text{Gr}@\text{C}$. En todos los difractogramas se observan los mismos picos de difracción ubicados en posiciones $2\theta \approx 26.7^\circ, 28.7^\circ, 42.5^\circ, 44.67^\circ, 47.6^\circ, 54.794^\circ, 56.4^\circ, 69.5^\circ, 76.65^\circ$ y 77.699° , es decir todas las muestras derivadas de sus componentes individuales. Los picos de difracción detectados en posiciones 2θ de $26.7^\circ, 42.5^\circ, 44.67^\circ, 54.794^\circ$ y 77.699° , corresponden a los planos cristalinos (002), (100), (102), (004) y (110) del carbono tipo grafito de acuerdo con el archivo ICDD No 026-1080. Mientras que los picos de difracción en posiciones 2θ de $28.7^\circ, 47.6^\circ, 56.4^\circ, 69.5^\circ$ y 76.65° , se asocian a los índices de Miller (111), (220), (311), (400) y (331), de la estructura cúbica centrada en

las caras del silicio cristalino, de acuerdo con la carta ICCD 005-0565. A medida que incrementa la proporción de carbono derivado del PP en las muestras, se observa una leve disminución en la intensidad y un ensanchamiento del plano (002), lo cual se atribuye a la presencia de carbono turbostrático parcialmente cristalino, el cual se generó durante la pirólisis. Este efecto se acentúa particularmente en la muestra $\text{Si}_{10}\text{@C}_{90}$, donde el único carbono presente proviene de dicho recubrimiento.

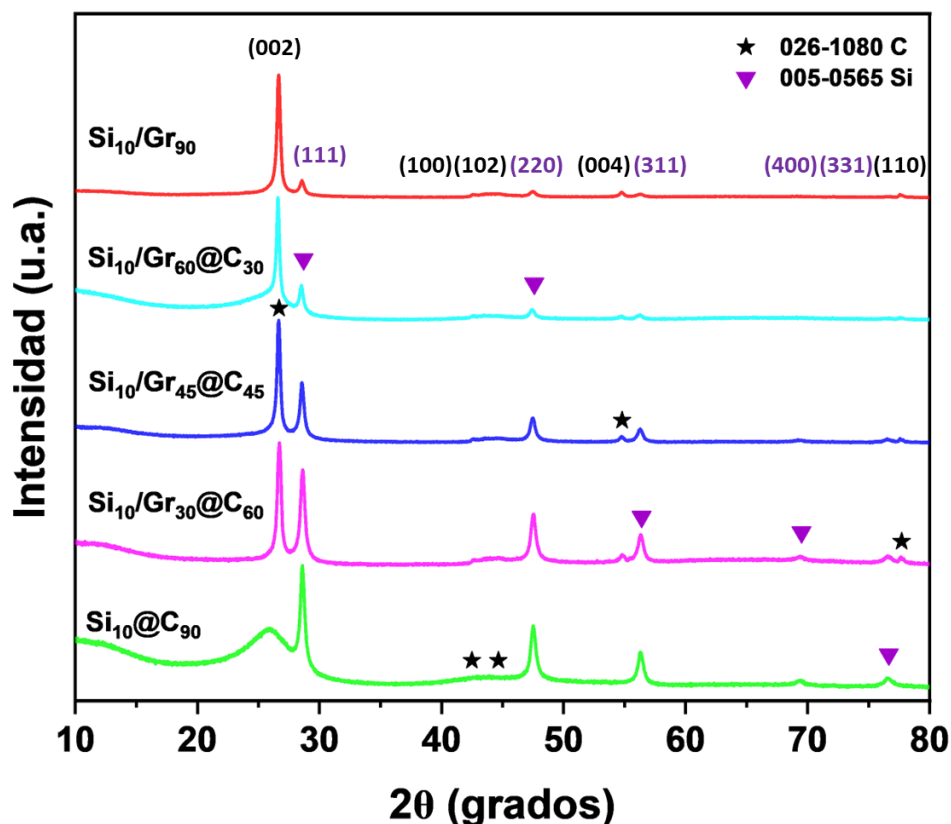


Figura 9. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de las muestras Si/Gr@C.

En la Figura 10 se presenta el espectro Raman de 2 muestras Si/Gr@C, donde se observan claramente las bandas características tanto del silicio como del carbono que contiene. La banda centrada en 520 cm^{-1} se atribuye a la vibración del enlace Si-Si de las nanopartículas policristalinas. Por otra parte, las bandas más tenues localizadas entre 1600 y 1300 cm^{-1} se asocian a las vibraciones características del carbono con hibridación sp^2 (G) y a sus defectos (D), respectivamente, donde la relación de las áreas de las bandas D y G (A_D/A_G) indica el grado de desorden estructural, siendo 0.67 para $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}\text{@C}_{45}$ y 1.38 para $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{30}\text{@C}_{60}$ (Bezza et al., 2017). Esto demuestra que la incorporación de una mayor cantidad de carbono derivado de la pirólisis del PP disminuye el grado

de cristalinidad del carbono presente en la muestra. (Bezza et al., 2017). Esto demuestra que la incorporación de una mayor cantidad de carbono derivado de la pirolisis del PP disminuye el grado de cristalinidad del carbono presente en la muestra.

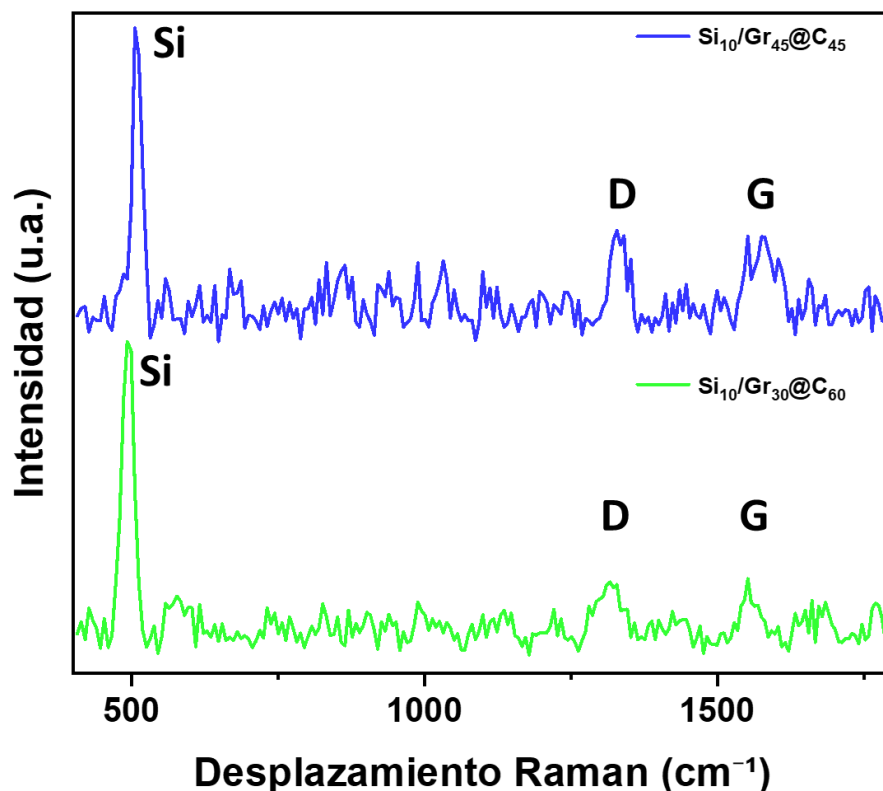


Figura 10. Espectro Raman de las muestras $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$ y $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{30}@\text{C}_{60}$.

La Figura 11 presenta las curvas de pérdida de peso obtenidas durante el análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras $\text{Si}/\text{Gr}@\text{C}$, las cuales permiten estimar el contenido de materia inorgánica presente. Todas las muestras comienzan a presentar una pérdida significativa de masa a partir de los 500 °C, lo cual indica el inicio de la descomposición térmica del carbono. No obstante, se observa que las formulaciones que combinan grafeno con el recubrimiento de carbono derivado del PP presentan una mayor estabilidad térmica. Esto originó que las muestras $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{60}@\text{C}_{30}$, $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$ y $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{30}@\text{C}_{60}$ presenten pérdidas de peso del 82%, 74% y 67% al llegar a los 800 °C (Song et al., 2013), sin alcanzar la pérdida máxima observada en otras muestras (~90%). En contraste, las muestras compuestas únicamente por grafeno o por carbono derivado del PP presentaron una descomposición térmica más rápida y pronunciada. Por tanto, las muestras $\text{Si}_{10}@\text{C}_{90}$ y $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{90}$ alcanzaron una pérdida de peso del 89% y 87% a los 700 y 800 °C, respectivamente.

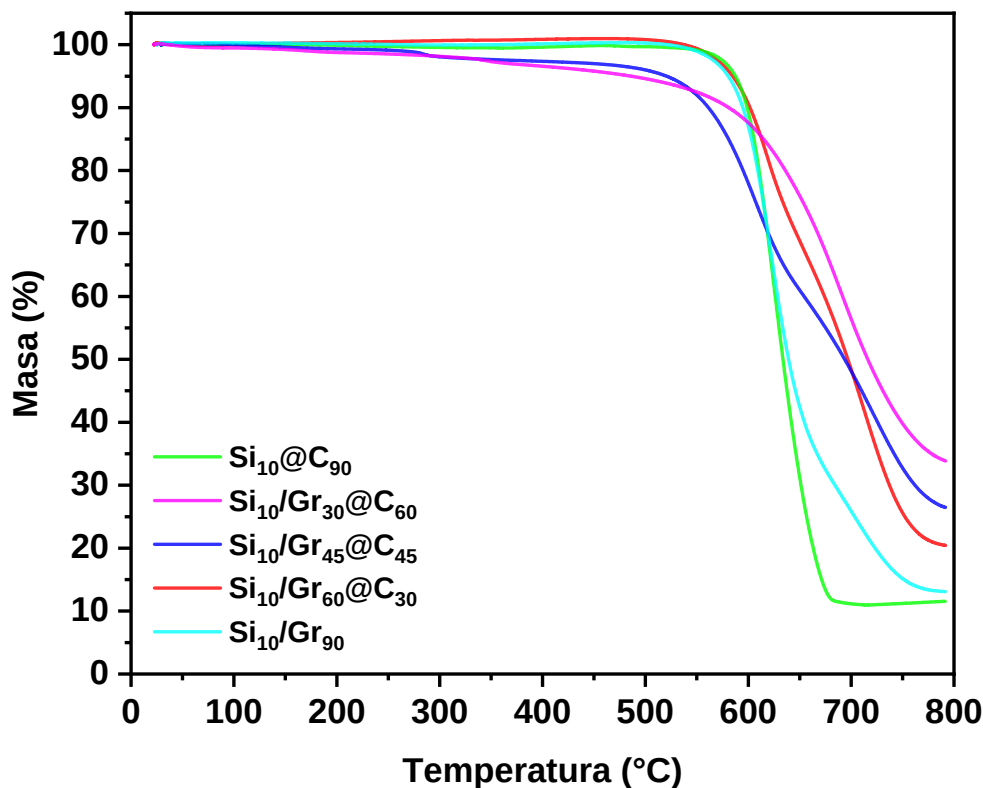
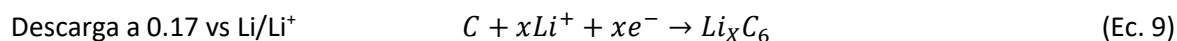
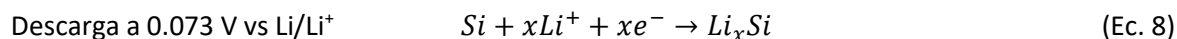
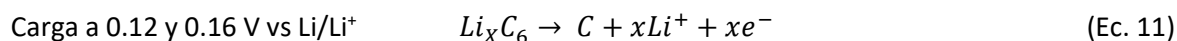
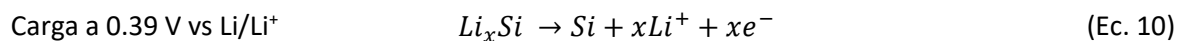


Figura 11. Curvas de ATG de las muestras Si/Gr@C en atmósfera de aire.

3.2 Caracterización electroquímica

La Figura 12 presenta los perfiles de voltametría cíclica (CV) de las cinco muestras Si/Gr@C a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. En estos gráficos se pueden apreciar los procesos de inserción (catódicos, valores negativos) y extracción (anódicos, valores positivos) de iones de litio (Li^+) en regiones de potencial características para el silicio y carbono. Durante el primer ciclo de descarga, destaca una corriente catódica inicial atribuida a la formación de la capa de interfase electrolito sólido (CIES), originada por la descomposición del electrolito sobre la superficie del electrodo. Este fenómeno no se repite en ciclos posteriores y resulta en una pérdida de capacidad inicial observable como el área entre las curvas de descarga del primer (color rojo) y segundo ciclo (color verde). En estos procesos las reacciones catódicas (descarga) y anódicas (carga) son las siguientes:





La Figura 12A presenta la curva de VC del Si₁₀@C₉₀, donde el recubrimiento de carbono derivado del PP cubre las partículas de silicio con una capa gruesa de carbono, dificultando su participación en las reacciones de inserción y extracción. Como resultado, no se aprecia la señal característica de la reacción del silicio (Ecs. 8 y 10). Por ende, esta muestra presenta únicamente un pico catódico a 10 mV, el cual inició en 1.25 V y corresponde al proceso de intercalación de litio en el carbono turbostráctico (Ec. 9). Este mismo fenómeno se observa en la curva de carga, pero con una banda principal centrada en 0.21 V, que corresponde al proceso de desintercalación de litio. En las muestras Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀, Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅ y Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀ (Figura 12B-D), una menor proporción de carbono derivado del PP permite una mayor exposición del silicio. Esto favorece la aparición de picos de corriente bien definidos durante los procesos de descarga y carga (Ecs. 8 y 10), los cuales se atribuyen a la participación del silicio. La superposición de las curvas de descarga y carga después del segundo ciclo indica que las reacciones electroquímicas son reversibles, y que estas ocurren principalmente por debajo de 0.4 V, una condición favorable para evitar sobrepotenciales elevados. Finalmente, la muestra Si₁₀/Gr₉₀ (Figura 12E), sin recubrimiento de carbono derivado del PP, presenta una pérdida importante de corriente asociada a la formación de la CIES. Asimismo, los picos anódicos del silicio y del carbono (Ecs. 8 y 9) aparecen ensanchados y desplazados a voltajes superiores a 0.4 V, lo cual es indeseable, ya que indica una mayor polarización debida a los valores bajos de conductividad eléctrica del silicio (Yang et al., 2021). Lo anterior sugiere que el carbono derivado del PP contribuye a estabilizar la corriente entregada por el electrodo, así como el potencial donde ocurren las reacciones y la formación de la CIES, promoviendo un buen desempeño. No obstante, un recubrimiento de carbono en exceso puede aislar las partículas de silicio, impidiendo su interacción con los iones de litio y reduciendo la corriente entregada por el electrodo. La Figura 13 presenta las curvas de VC realizadas a diferentes velocidades de barrido, con el objetivo de evaluar el comportamiento cinético de cada muestra. Donde se observa un corrimiento en el potencial de los picos redox conforme aumenta la velocidad de escaneo, acompañado de un ensanchamiento de las regiones en las que originalmente se presentan picos bien definidos. Este comportamiento es indicativo de fenómenos pseudo-capacitivos, donde las reacciones superficiales y de almacenamiento rápido de carga dominan la respuesta electroquímica (Y. Li et al., 2023).

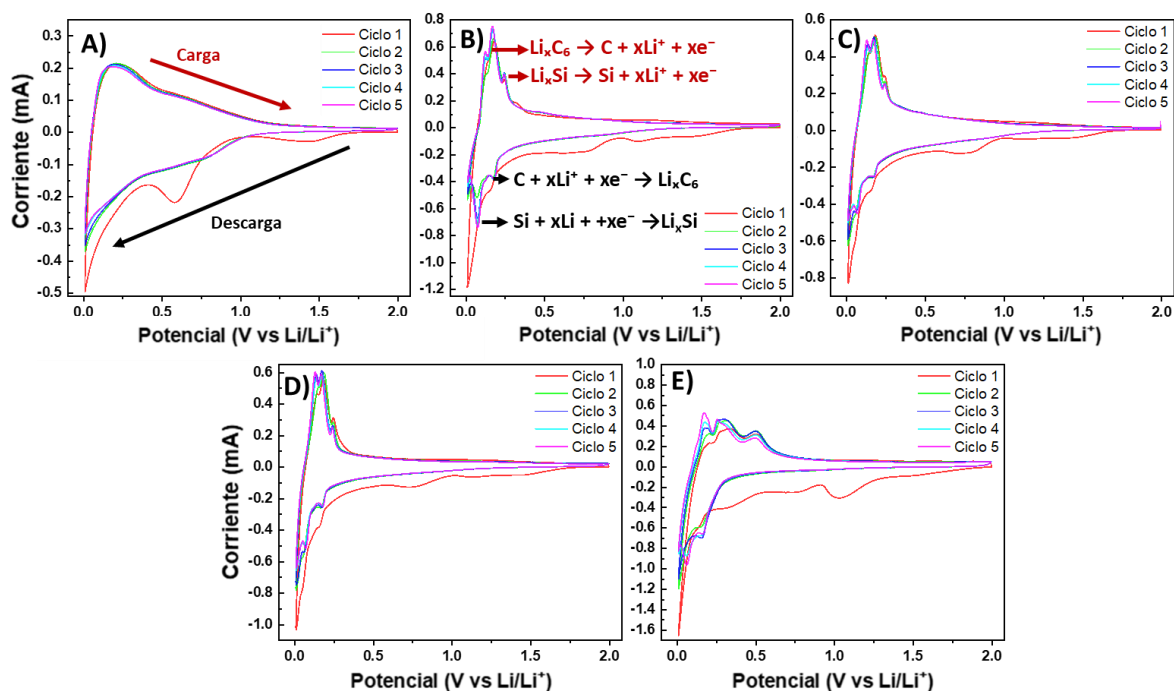


Figura 12. Curvas de voltametría cíclica (VC) de las diferentes muestras Si/Gr@C a 0.1 mV/s: A) Si₁₀@C₉₀, B) Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀, C) Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅, D) Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀ y E) Si₁₀/Gr₉₀.

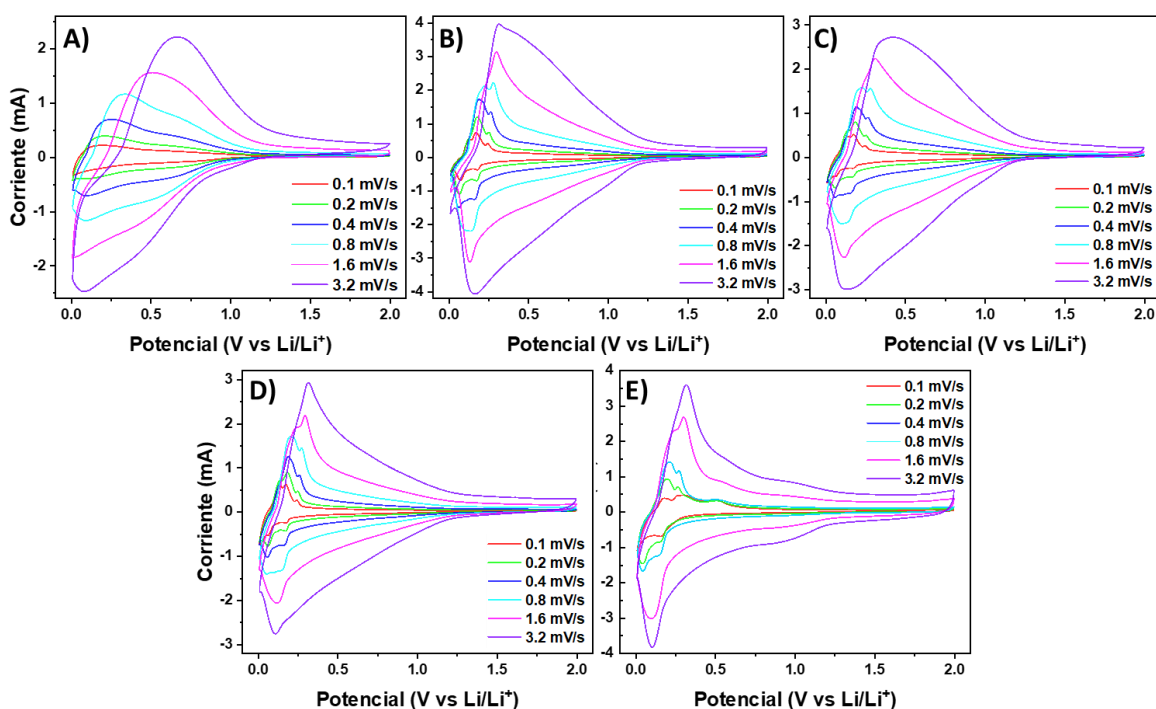


Figura 13. Curvas de voltametría cíclica (CV) de las muestras correspondientes su tercer ciclo a diferentes velocidades de barrido de 0.1 a 3.2 mV/s: A) Si₁₀@C₉₀, B) Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀, C) Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅, D) Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀ y E) Si₁₀/Gr₉₀.

Además, a velocidades de barrido más altas se evidencia la desaparición progresiva de los picos

característicos del silicio y el grafito. Esto se atribuye a la falta de tiempo suficiente para que las reacciones controladas por difusión se completen, lo que provoca que estas regiones pierdan definición y sus picos se ensanchen considerablemente.

Este comportamiento sugiere limitaciones en la cinética de difusión de los iones de litio dentro de las muestras. Para evaluar la cinética de difusión de los iones de litio dentro de las muestras, se analizaron las corrientes anódicas y catódicas máximas en función de la raíz cuadrada de las velocidades de barrido, como se muestra en la Figura 14A (proceso de carga) y Figura 14B (proceso de descarga). A partir de las pendientes obtenidas en estas gráficas, se calcularon los coeficientes de difusión aparente de Li^+ utilizando la ecuación de Randles-Sevcik (Ec. 4).

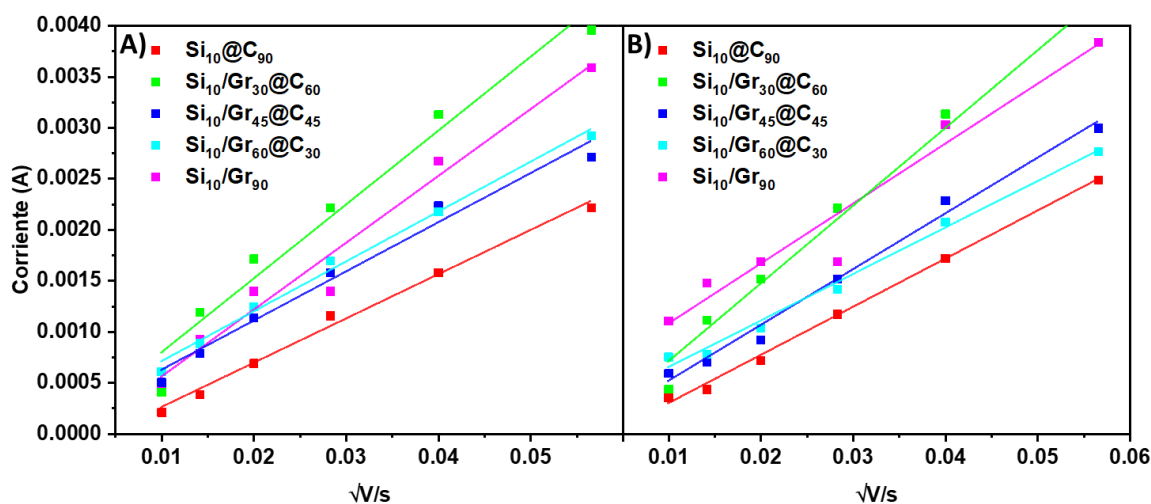


Figura 14. Corriente pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, después de realizar un ajuste lineal durante la A) carga y B) descarga.

Tabla 2. Pendientes anódicas y catódicas (m) y coeficientes de difusión aparente de Li^+ (D) calculados mediante la ecuación de Randles-Sevcik.

Muestra	$m_{\text{anódico}}$	$D_{\text{anódico}} (\text{cm}^2/\text{s})$	$m_{\text{catódico}}$	$D_{\text{catódico}} (\text{cm}^2/\text{s})$
Si₁₀@C₉₀	0.04341	2.03597×10^{-08}	0.04721	2.40802×10^{-08}
Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀	0.07247	5.67424×10^{-08}	0.07623	6.27832×10^{-08}
Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅	0.0482	2.51007×10^{-08}	0.05471	3.23389×10^{-08}
Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀	0.04891	2.58456×10^{-08}	0.04565	2.25151×10^{-08}
Si₁₀/Gr₉₀	0.06557	4.64517×10^{-08}	0.0588	3.73548×10^{-08}

Los valores resultantes para cada muestra, junto con sus pendientes anódicas y catódicas, se

resumen en la Tabla 2. Particularmente, la muestra $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{30}@\text{C}_{60}$ destacó al exhibir los mayores coeficientes de difusión tanto en el proceso anódico ($5.67 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) como en el catódico ($6.28 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$). Este resultado demuestra que el recubrimiento de carbono derivado del PP mejora la cinética de inserción y extracción de iones de litio en las muestras $\text{Si}/\text{Gr}@\text{C}$.

Para evaluar cuantitativamente las contribuciones faradaicas y no faradaicas se calcularon los valores de b obtenidos a partir de los ajustes lineales de $\log(I)$ vs $\log(v)$ (Ec. 1), presentados en la Figura 15A (proceso de carga) y Figura 15B (proceso de descarga). En el proceso de carga se observó que a potenciales cercanos a 0 V los valores de b tienden a aproximarse a 1, sugiriendo un predominio del almacenamiento capacitivo superficial, mientras que conforme el potencial aumenta hacia 2 V los valores de b disminuyen por debajo de 1, lo que evidencia una creciente contribución del mecanismo de intercalación. Mientras que durante la descarga, los valores de b alrededor de 2 V se acercan a 1, indicando nuevamente un comportamiento típicamente capacitivo. Sin embargo, al descender el potencial hacia 0 V, los valores de b se sitúan en un rango intermedio entre 0.5 y 1.0, lo que sugiere la coexistencia de mecanismos de difusión e interacciones superficiales.

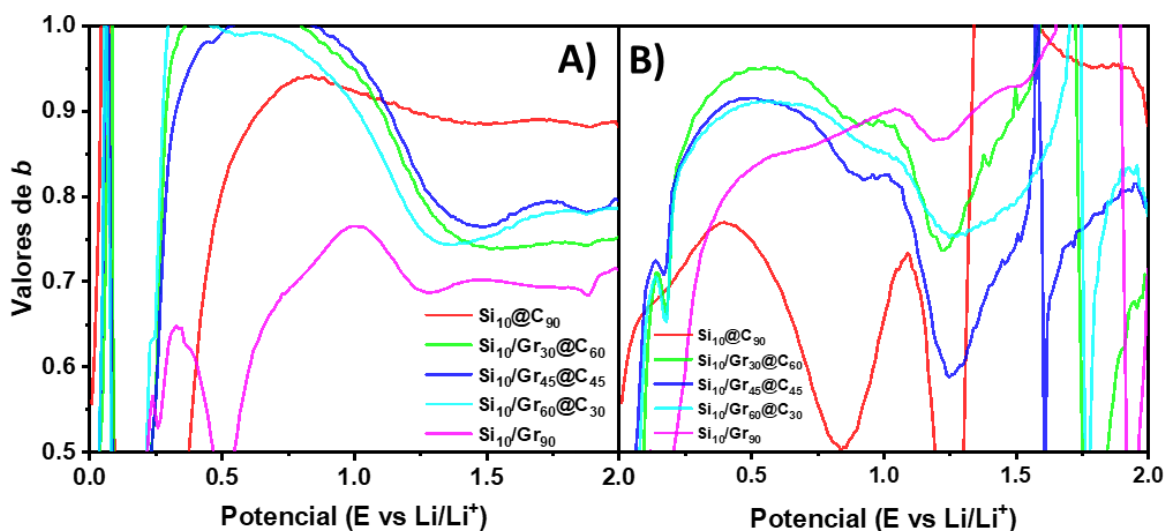


Figura 15. Valores del parámetro b obtenidos a partir del ajuste lineal de $\log(i)$ vs $\log(v)$ para las distintas muestras durante los procesos de A) carga y B) descarga.

Derivado de los valores de b obtenidos para cada muestra se estimaron las contribuciones faradaicas ($b = 1/2$) y no faradaicas ($b = 1$) en relación porcentual mediante el modelo de Dunn (Ec. 3). La figura 16 presenta un gráfico de barras 3D, donde se observa que el incremento de la velocidad de barrido

de potencial genera que el porcentaje de la corriente relacionada a la intercalación disminuya, ocurriendo una transición hacia un comportamiento más pseudo-capacitivo. Notando que el grafeno brinda un comportamiento estable a las diferentes condiciones de barrido, pero con una contribución inicial baja por parte de los procesos faradaicos (80%, muestra $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{90}$). Mientras que el recubrimiento con carbono derivado del PP contribuye a reducir la participación de mecanismos capacitivos a bajas velocidades de barrido (8%, muestra $\text{Si}_{10}@\text{C}_{90}$ a 0.1 mV/s). Sin embargo, este presenta una caída pronunciada a 0.2 mV/s exhibiendo un comportamiento capacitivo similar al grafeno, derivado de los defectos estructurales típicos del carbono turbostrático. Las muestras $\text{Si}/\text{Gr}@\text{C}$ presentan un comportamiento sinérgico por ambos procesos, lo cual promueve un decaimiento más estable y menos abrupto de las contribuciones faradaicas, siendo la muestra $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$ la más destacada al presentar una contribución del 66% a 3.2 mV/s. Esto sugiere una retención de la carga (contribución faradaica) más eficiente.

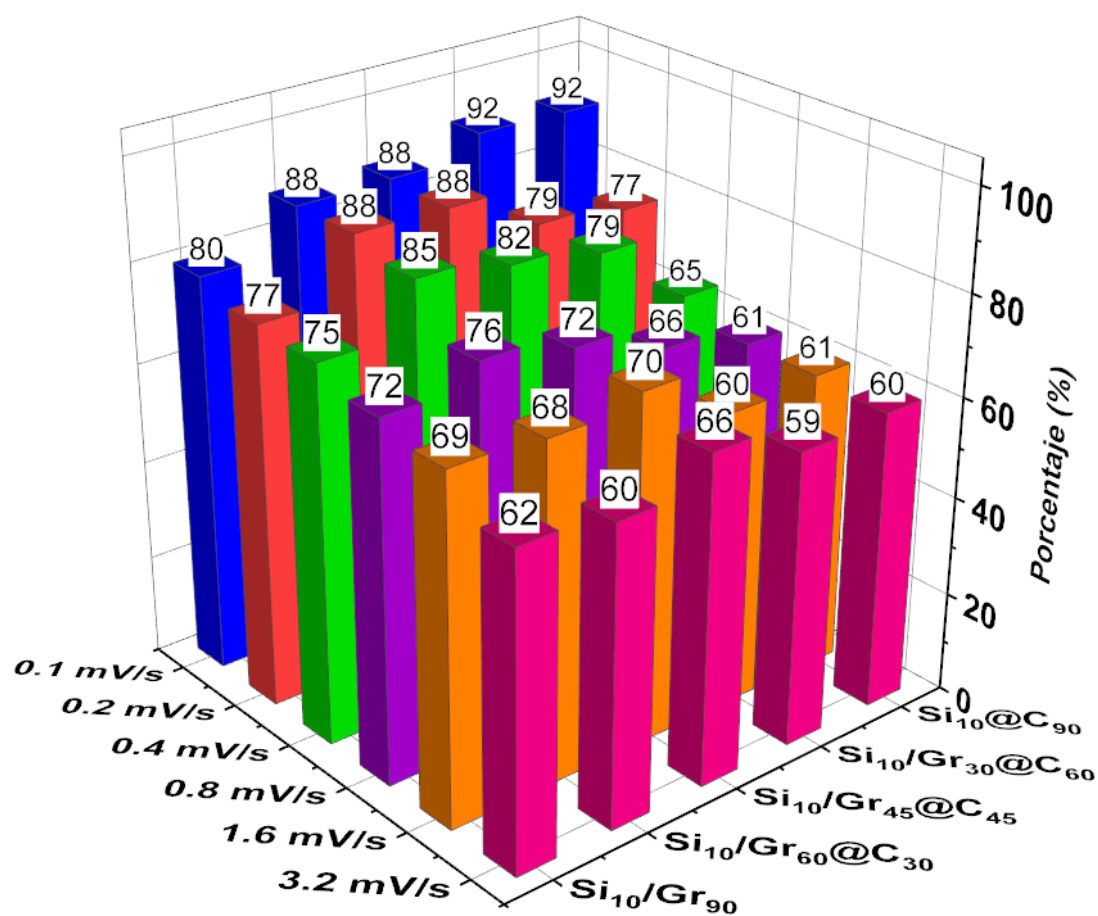


Figura 16. Gráfico de barras 3D que muestra la contribución por intercalación en función de la velocidad de barrido de potencial de las muestras $\text{Si}/\text{Gr}@\text{C}$.

La Figura 17 presenta la curva de VC de la muestra $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$ a una velocidad de barrido de potencial de 1.6 mV/s. En esta se observa que la corriente está dividida en dos contribuciones, faradaicas y no faradaicas, que varían dependiendo del potencial.

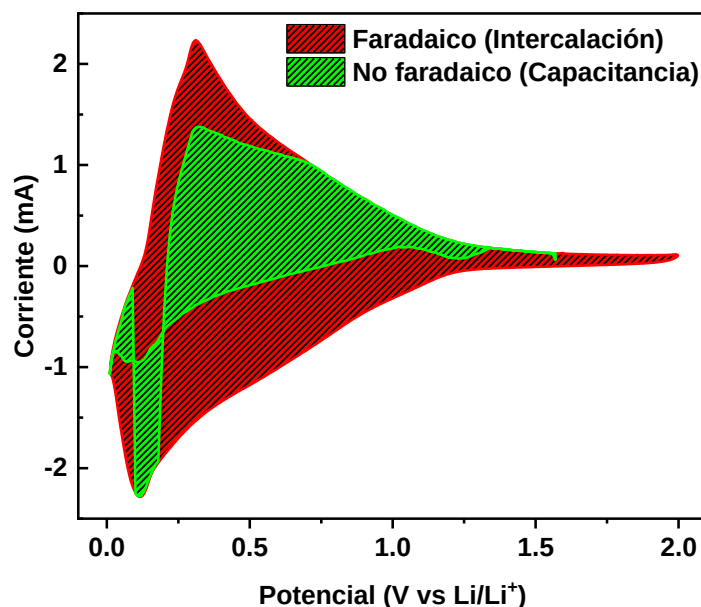


Figura 17. Curva de VC de la muestra $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$ a una velocidad de barrido de 1.6 mV/s con contribuciones faradaicas (intercalación) y no faradaicas (capacitancia).

La Figura 18 resume el comportamiento electroquímico de las muestras $\text{Si}/\text{Gr}@\text{C}$ a diferentes densidades de corriente. En la Figura 18A se presenta la respuesta de la capacidad respecto a la corriente aplicada, donde se observa que el incremento de la corriente induce una pérdida en la capacidad específica. Esto sucede debido a la limitación en la difusión de iones de litio a tasas de corriente altas. Sin embargo, las muestras con recubrimiento de carbono y grafeno mantienen mayor estabilidad y capacidad en comparación con las muestras $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{90}$ y $\text{Si}_{10}/\text{C}_{90}$. Ambas presentan caídas más pronunciadas, lo que indica que son más susceptibles a los cambios abruptos de corriente. En contraste, la muestra $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$ destaca por mostrar las mayores capacidades en todo el rango de intensidades evaluadas (696, 506, 457, 395, 326 y 425 mAh/g a corrientes aplicadas de 25, 50, 100, 200, 400 y 50 mA/g, respectivamente). Esta muestra retiene una capacidad del 84% al ser sometida a diferentes densidades de corriente y regresar a 50 mA/g, mientras que $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{60}@\text{C}_{30}$ logró la mayor retención de capacidad al regresar a 50 mA/g, con un 92%, lo cual indica que presenta una alta respuesta ante los cambios de densidad de corriente. Adicionalmente, la Figura 18B-18F presenta los perfiles galvanostáticos correspondientes al proceso de carga, donde

se observa que los electrodos entregan la mayor cantidad de carga por debajo de los 1.5 V vs Li/Li⁺, lo cual es deseable en un material anódico para su correcto aprovechamiento en baterías completas.

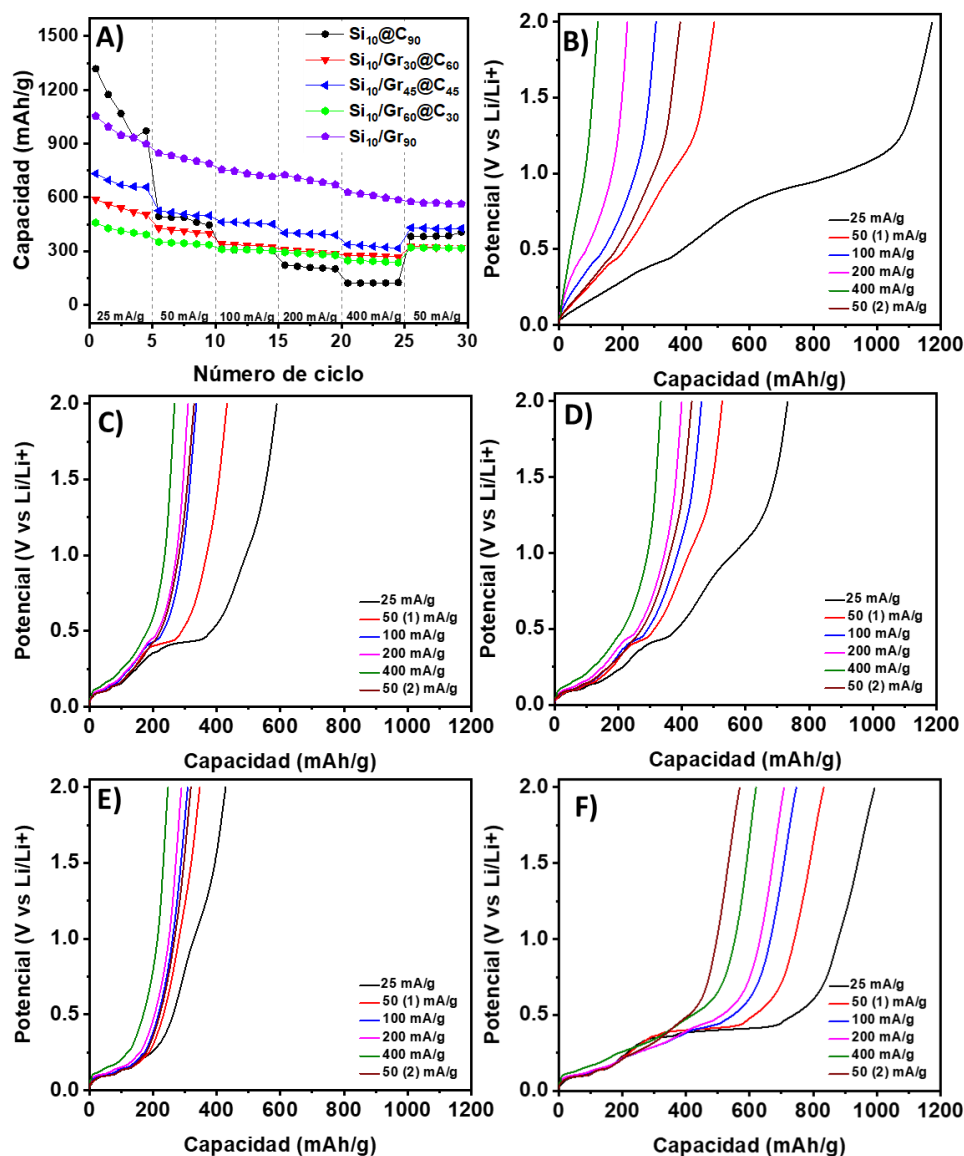


Figura 18. Evaluación electroquímica de las muestras Si/Gr@C: A) Capacidad específica durante los ciclos de carga y descarga galvanostáticos a diferentes corrientes específicas. Perfiles de carga y descarga para las muestras: B) Si₁₀@C₉₀, C) Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀, D) Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅, E) Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀ y F) Si₁₀/Gr₉₀.

Además, se observa que los perfiles siguen dos comportamientos típicos: uno asociado a una estructura cristalina como el grafeno, que presenta una meseta definida, y otro correspondiente al carbono turbostráctico derivado del PP, que muestra un perfil sin meseta. Estos comportamientos responden a dos casos particulares: en el primero, la inserción de litio ocurre de manera ordenada siguiendo caminos de difusión bien definidos (como en el grafeno), mientras que, en el segundo

caso, la difusión de los iones no sigue trayectorias definidas debido al arreglo turbostráctico del carbono derivado del PP.

Con base en el análisis realizado a los electrodos preparados con las muestras a diferentes densidades de corriente, se seleccionó una densidad de 100 mA/g para el estudio de ciclado, un valor utilizado en la literatura de manera convencional (Cong et al., 2022) La Figura 19 presenta el desempeño de las cinco muestras durante 200 ciclos. La figura 19A exhibe los valores de la capacidad específica durante la evaluación, entregando aproximadamente 210, 450, 390, 230 y 380 mAh/g para las muestras $\text{Si}_{10}@\text{C}_{90}$, $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{30}@\text{C}_{60}$, $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$, $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{60}@\text{C}_{30}$ y $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{90}$, respectivamente. Aunque la primera mostró la capacidad inicial más baja, destaca por su estabilidad al no exhibir pérdida de capacidad. Entre las formulaciones, $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{30}@\text{C}_{60}$ y $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$ sobresalieron no solo por sus altas capacidades específicas, sino también por su eficiencia coulombica superior al 94% (figura 19B), indicando procesos de carga y descarga altamente reversibles con una pérdida de capacidad de 0.65 mAh/g por ciclo. En cuanto a la estabilidad a largo plazo, la muestra $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$ presentó la mejor retención de capacidad, alcanzando un 86% después de 200 ciclos (después de la etapa de activación). Por su parte, $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{30}@\text{C}_{60}$, a pesar de lograr la mayor capacidad inicial (1120 mAh/g) y final (450 mAh/g), mantuvo una retención baja del 58%.

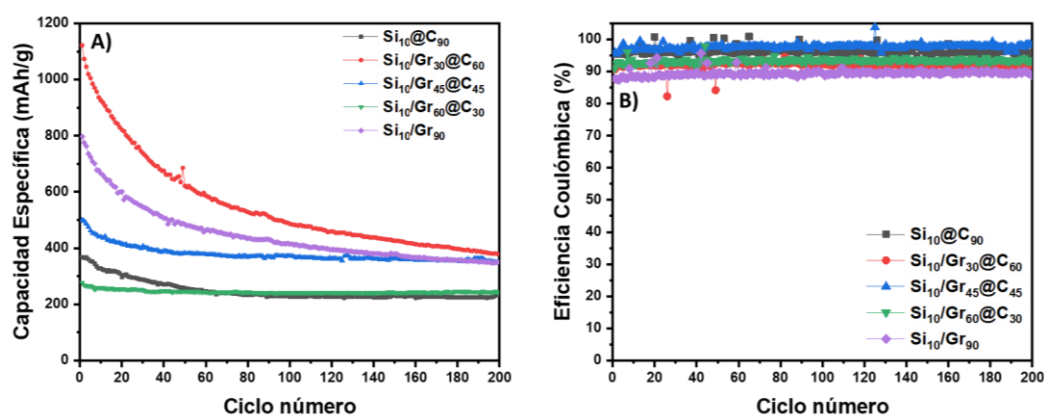


Figura 19. Evaluación electroquímica de las muestras Si/Gr@C a 100 mA/g durante 200 ciclos: A) capacidad específica, B) eficiencia coulombica.

Mientras que los compuestos $\text{Si}_{10}@\text{C}_{90}$ y $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{90}$ no muestran un desempeño deseado o ideal: el primero por entregar la menor capacidad específica (210 mAh/g) como posible resultado de un recubrimiento de carbono muy grueso, tanto que impide la litación del silicio; y el segundo por exhibir una de las tasas de pérdida de capacidad más alta, 1.9 mAh/g cada ciclo, resultado de la

pobre integración entre el silicio y grafeno por la falta del recubrimiento de carbono. Lo anterior indica que existe un punto óptimo en la relación Si:Gr:C que permite maximizar su capacidad o estabilidad de las muestras Si/Gr@C.

La Figura 20 presenta los resultados obtenidos del estudio de difusión de iones de litio de las muestras Si/Gr@C por medio de la TTGI. Donde la figura 20A exhibe un perfil típico de voltaje obtenido por esta técnica a una densidad de corriente de 100 mA/g, el cual es útil para estimar la caída IR y coeficientes de difusión en estado cuasi estacionario en una ventana de potencial de 0.01 a 2.0 V vs Li/Li⁺ como se observa en la figura 20B-F. La muestra Si₁₀@C₉₀ presentó un promedio de log(D) de -12.16 con una baja dispersión en los valores de los coeficientes de difusión (log(D_{max}) de -11.91 y log(D_{min}) de -12.75), lo que sugiere un transporte iónico uniforme sin cambio de fase aparente. En contraste, la muestra Si₁₀@Gr₉₀, obtuvo un promedio de Log(D) de -12.22 durante la carga y -12.27 durante la descarga, con una alta dispersión en los valores de los coeficientes de difusión (log(D_{max}) de -10.62 y log(D_{min}) de -12.60), asimismo se observan picos en los coeficientes de difusión que son atribuibles a los cambios de fase de las partículas de silicio y grafeno multicapa como se observa en la VC y DRX. Las muestras Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀, Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅ y Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀, que combinan silicio, grafeno y carbono derivado del PP, mostraron promedios de log D de -12.05, -11.98 y -11.84, respectivamente. El incremento en los valores de log(D) en las muestras Si/Gr@C en comparación con Si₁₀@C₉₀ y Si₁₀@Gr₉₀ se atribuye a un efecto de sinergia entre el grafeno y el recubrimiento de carbono. En particular, Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀ alcanzó los valores más altos de Log D_{max} de -9.51) y Log D_{min} de -12.55, lo que evidencia lo mencionado anteriormente sobre el efecto sinérgico. En conjunto, estos resultados evidencian que el recubrimiento de carbono derivado del PP mejora la difusión de los iones de litio, por ende, su almacenamiento en las partículas de Si/Gr.

El cambio en la resistencia de los electrodos fabricados con las muestras Si/Gr@C a lo largo de los ciclos de carga y descarga se evaluó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. La Figura 21 muestra los diagramas de Nyquist de cada celda, donde se presentan los valores de resistencia de cada electrodo para los ciclos 0 (fresco), 3 (activado) y 200 (ciclado). Estos datos revelan que en la mayoría de los casos la resistencia del electrodo disminuye después de la activación. Este efecto es consistente con la formación de una CIES estable y con el mecanismo de litio atrapado en carbono que mejora de la conductividad eléctrica.

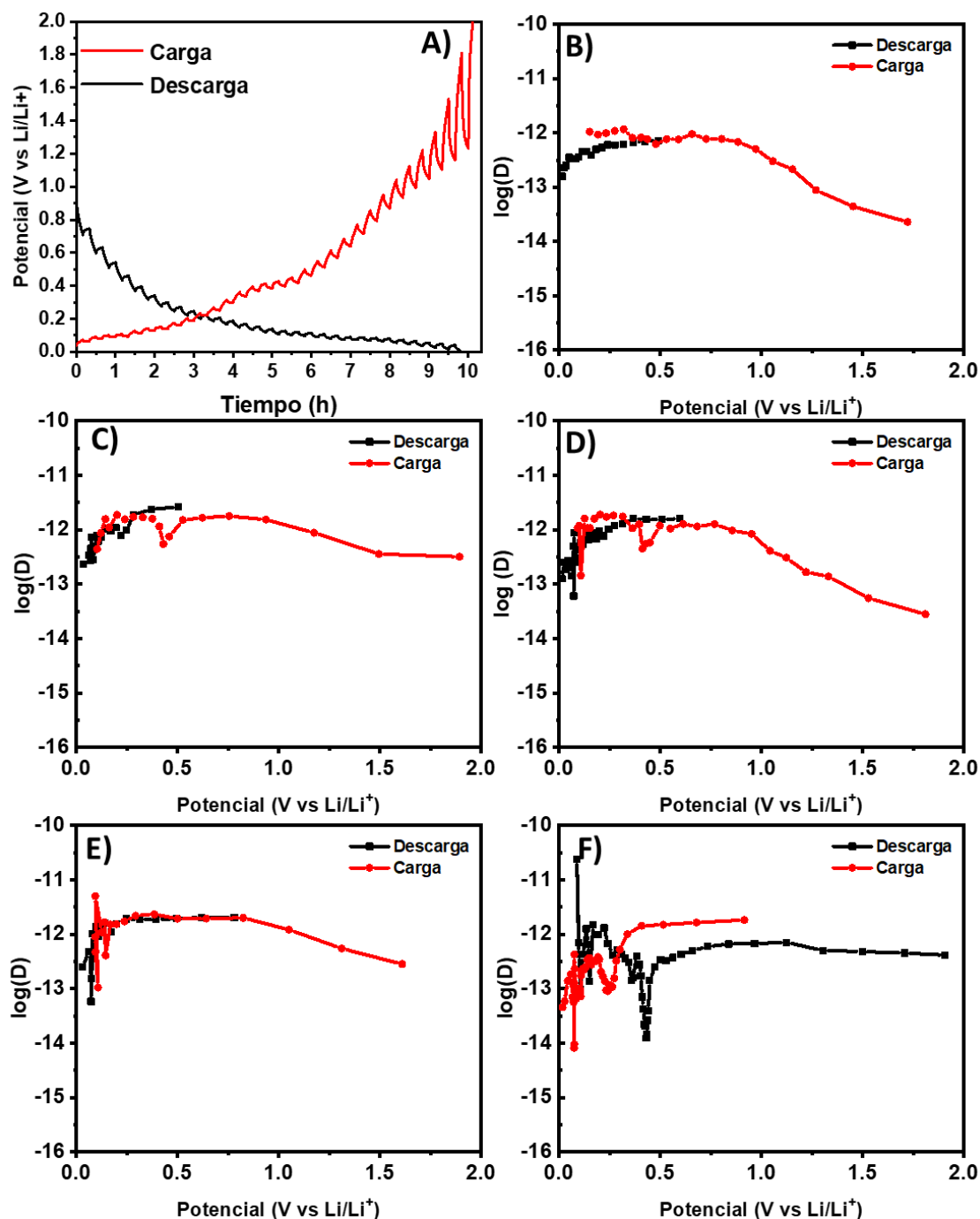


Figura 20. Estudio de difusión aparente de los iones de litio en las muestras Si/Gr@C. A) grafico TTGI a una densidad de corriente de 100 mA/g. Perfiles de los coeficientes de $\log(D)$ en voltaje de circuito abierto en estado cuasi estacionario: B) Si₁₀@C₉₀, C) Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀, D) Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅, E) Si₁₀/Gr₆₀@C₃₀ y F) Si₁₀/Gr₉₀.

En términos cuantitativos, la muestra Si₁₀@C₉₀ presentó una resistencia de 79.19 Ω en el ciclo 0, que se redujo a 62.42 Ω en el ciclo 3 y finalmente a 47.97 Ω en el ciclo 200, reflejando una disminución total del 39% respecto al ciclo 0. En contraste, la muestra Si₁₀/Gr₉₀ tuvo una

resistencia de 43.06, 37.59 y 193.21 Ω para los ciclos 0, 3 y 200, respectivamente, un aumento de más del 348% respecto al ciclo 0. Este comportamiento evidencia una degradación severa de la interfaz y pérdida de contacto eléctrico en ausencia de un recubrimiento protector de carbono derivado del PP. La muestra Si10/Gr60@C30 sobresale al presentar la resistencia más baja en todas las condiciones de ciclado 46.79, 37.14 Ω y 19.43 Ω para los ciclos 0, 3 y 200, logrando una reducción de la resistencia del 58%. Similarmente, la muestra Si10/Gr45@C45 experimentó valores bajos de resistencia, 61.92, 59.66 y 30.51 Ω , para las mismas condiciones con una reducción de la resistencia del 51%. Estos resultados confirman que la presencia de grafeno brinda una mayor conductividad (X. Liu et al., 2022), pero este no recubre efectivamente las partículas de silicio. Esto genera que durante el ciclado estas partículas se fracturen y descompongan más electrolito generando una CIES más resistiva conforme el número de ciclos aumenta. Por su parte, el recubrimiento de carbono derivado del PP evita que las partículas de silicio se fracturen y, por ende, la resistencia no incrementa a lo largo de los ciclos, favoreciendo un mejor contacto eléctrico entre todos los componentes del electrodo.

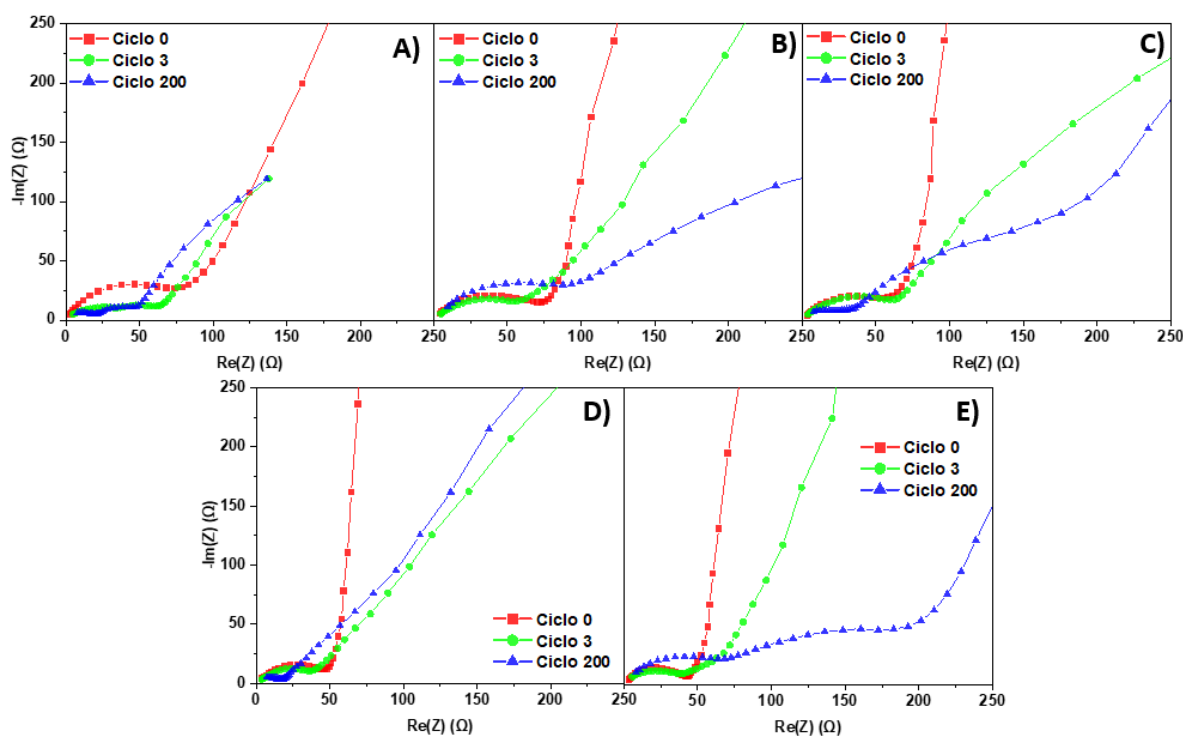


Figura 21. Espectros de impedancia electroquímica de las muestras A) Si10@C90, B) Si10/Gr30@C60, C) Si10/Gr45@C45, D) Si10/Gr60@C30 y E) Si10/Gr90 antes y después de la activación y ciclado.

La Figura 22 muestra el comportamiento de las muestras Si/Gr@C en la región de baja frecuencia

(<1 Hz), correspondiente al dominio de los procesos de difusión de los iones de litio de acuerdo con los datos de EIE. Entre las muestras evaluadas, Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅ y Si₁₀@C₉₀ exhibieron los valores más bajos del coeficiente de Warburg, σ (21.14 y 22.18 $\Omega \cdot s^{1/2}$), lo que permitió estimar los coeficientes de difusión más elevados: $3.25 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $2.95 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente (ver Tabla 3). Estos resultados sugieren que la muestras Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅ presentan la menor resistencia a la difusión de los iones de litio. Esto es debido a un posible efecto sinérgico de los materiales que integran al material activo, Si, Gr y C, porque la muestra Si₁₀/Gr₉₀ presentó un valor intermedio de σ (53.35 $\Omega \cdot s^{1/2}$), con un coeficiente de difusión de $5.11 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$. Esto concuerda con lo observado en análisis previos, donde el grafeno tiene un rol en la conductividad y capacidad, mientras que el carbono derivado del PP en la estabilidad, lo cual repercute en el desempeño electroquímico de las muestras Si/Gr@C.

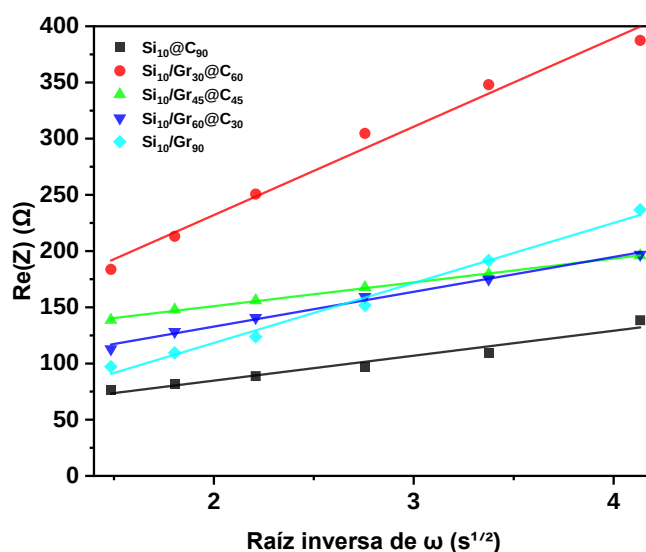


Figura 22. Curvas de impedancia real en la región de baja frecuencia para las distintas muestras.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste en la región de Warburg (<1 Hz) para las diferentes muestras Si/Gr@C.

Muestra	Constante Warburg σ ($\Omega s^{1/2}$)	Coeficiente de difusión D (cm^2/s)
Si ₁₀ @C ₉₀	22.18	2.95×10^{-17}
Si ₁₀ /Gr ₃₀ @C ₆₀	78.62	2.35×10^{-18}
Si ₁₀ /Gr ₄₅ @C ₄₅	21.14	3.25×10^{-17}
Si ₁₀ /Gr ₆₀ @C ₃₀	30.97	1.51×10^{-17}
Si ₁₀ /Gr ₉₀	53.35	5.11×10^{-18}

3.3 Simulación computacional

La simulación computacional permitió comprender en detalle la interacción entre los iones de litio y las superficies de grafeno, silicio y la interfaz híbrida Si/Gr. Inicialmente, las celdas unitarias de grafeno y silicio fueron optimizadas (Figuras 23A y B), obteniendo sus parámetros de red finales de $a = b = 2.46 \text{ \AA}$, $c = 8.68 \text{ \AA}$ para grafeno y $a = b = 3.86 \text{ \AA}$, $c = 6.94 \text{ \AA}$ para la orientación (111) del silicio. La energía de corte óptima se estableció en 500 eV para el grafeno y 450 eV para el silicio, mientras que el muestreo de la zona de Brillouin mediante el esquema de Monkhorst-Pack determinó mallas k de $13 \times 13 \times 1$ para grafeno y $6 \times 6 \times 6$ para silicio.

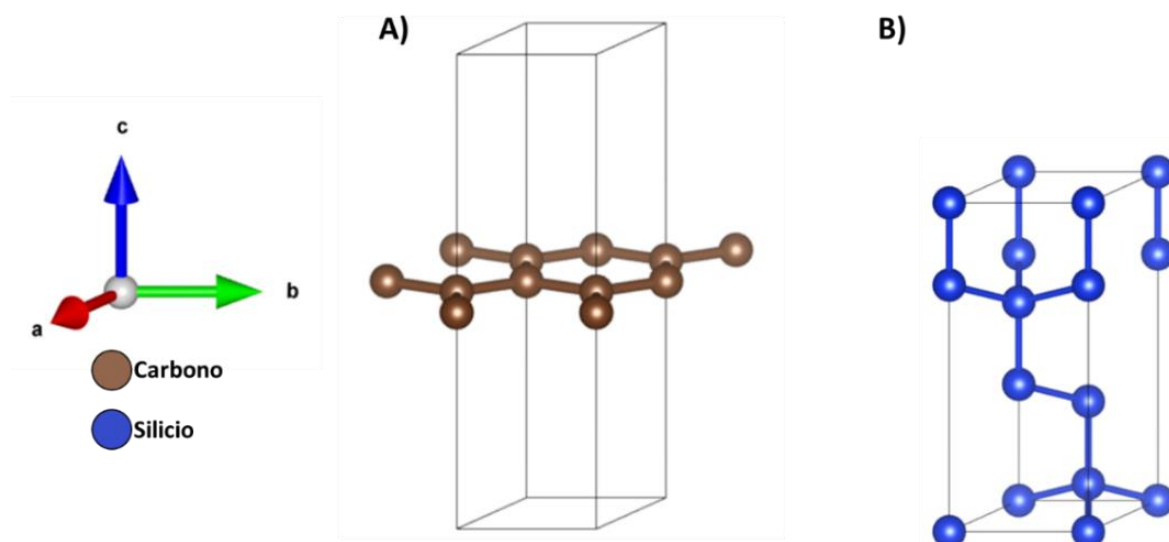


Figura 23. Celdas unitarias optimizadas de grafeno (A) y silicio (B).

3.3.1 Adsorción de iones de litio en superficies de carbono y silicio

Para comprender el almacenamiento de litio en las superceldas de grafeno ($3 \times 3 \times 1$) y silicio (111) se estudió la energía de adsorción de los iones de litio en diferentes posiciones en las estructuras para identificar los sitios de menor energía total de cada configuración. Por parte del grafeno (Figura 24A-D), las energías totales obtenidas tras la relajación del proceso inicial de litiación (ver tabla 4), las estructuras de grafeno centro y puente largo mostraron el mismo valor de energía y el más bajo de todas las estructuras (-462.5 eV), es decir los sitios energéticamente más estables y por ende más

probables para la adsorción de iones de litio. Mientras que los sitios puente corto y arriba presentaron energías de -462.2 eV y -462.1 eV, respectivamente.

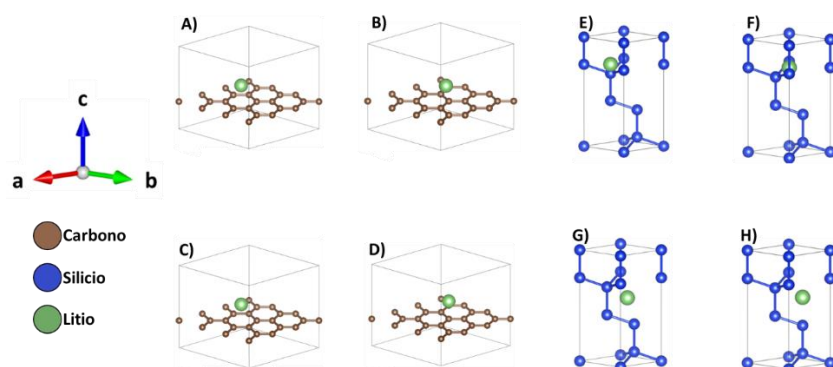


Figura 24. Configuraciones optimizadas de adsorción de litio sobre grafeno y silicio orientado en (111). En el grafeno: A) Centro, B) Puente Largo, C) Puente Corto y D) Arriba. En el silicio: E) Baricentro, F) Puente Largo, G) Hexágono y H) Centro.

Tabla 4. Energía total del sistema grafeno con un átomo de litio para distintas configuraciones.

Configuración	Energía total (eV)
Centro	-462.5
Puente largo	-462.5
Puente corto	-462.2
Arriba	-462.1

Estos valores son próximos a los del sitio centro y puente largo, pero no son los que presentan la mínima energía. En el caso del silicio (Figura 24E-H), los cálculos de energía total demostraron que los sitios puente largo y centro son los más estables, ambos con un valor de energía de -33.8 eV, seguidos por el sitio hexágono (-33.4 eV) y finalmente baricentro (-32.9 eV). Esto sugiere que, en la superficie (111) del silicio, las posiciones sobre los enlaces extendidos y los centros de cara son los más favorables para la inserción inicial de litio, como se resume en la Tabla 5.

Tabla 5. Energía total del sistema silicio (111) con un átomo de litio para distintas configuraciones.

Configuración	Energía total (eV)
Baricentro	-32.9
Puente largo	-33.8
Hexágono	-33.4
Centro	-33.8

3.3.2 Evaluación de sitios de inserción de Li^+ en el sistema híbrido Si/Gr

Para estudiar los posibles sitios de inserción de iones de litio en el sistema híbrido Si/Gr, se construyó un modelo compuesto por una superficie (111) de silicio sobre la que se depositaron dos capas de grafeno tipo grafito. (Figura 25A). Para comprender los posibles sitios de inserción más favorables para los iones de litio en el sistema híbrido Si/Gr, se realizó un análisis sistemático en el que se colocó un ion de litio en distintas posiciones de la estructura (Figura 25B-F).

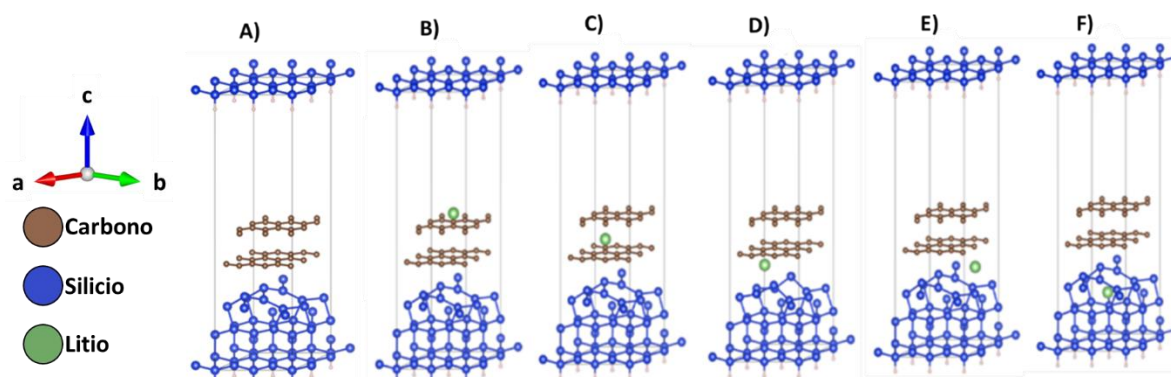


Figura 25. Sistema final relajado junto con la inserción del ion de litio en cinco configuraciones distintas: A) Sistema final relajado B) GrafenoTop, C) GrafitoAB, D) InterfazCorta, E) InterfazLarga y F) SiCentro.

Las energías de estas estructuras fueron -400.35 eV , -400.84 eV , -400.84 eV , -401.19 eV y -401.19 eV , las cuales corresponden a las posiciones GrafenoTop, GrafitoAB, SiCentro, InterfazCorta e InterfazLarga (Tabla 6), respectivamente. Estos resultados indican que las posiciones en la interfaz, InterfazCorta e InterfazLarga, son las más estables para la inserción inicial de litio en comparación a los sitios centro del grafeno y silicio que mostraron mínima energía anteriormente.

Tabla 6. Energía total del sistema Si-Gr con ion de litio insertado en distintas configuraciones estructurales.

Configuración	Energía total (eV)
GrafenoTop	-400.35
GrafitoAB	-400.84
InterfazCorta	-401.19
InterfazLarga	-401.18
SiCentro	-400.84

Una vez que se confirmó que el sitio más favorable en la estructura Si/Gr era la interfaz, se llevó a cabo un estudio de litiación para conocer su punto de saturación y el mecanismo de almacenamiento de iones de litio en la estructura. La Figura 26 presenta el proceso de litiación de la interfaz Si/Gr, donde se observa que la inserción de átomos de litio en la interfaz (representados en color verde) promueve el reacomodo de la superficie de silicio, recuperando gradualmente su cristalinidad. Este comportamiento se atribuye a una reorganización interna de la estructura hacia una configuración más cristalina que experimenta el silicio antes de una expansión volumétrica (McDowell et al., 2013). Este fenómeno permitió que la interfaz almacenara 6 átomos de litio como punto máximo de saturación. Posteriormente, se observó que la inserción del séptimo átomo de litio no se almacenó en la interfaz (-315.3 eV), sino que procedió a ocupar una posición de intercalación entre las dos capas de grafeno en apilamiento AB (-315.7 eV). Esta transición refleja un cambio en la afinidad del litio a medida que aumenta su concentración en la estructura Si/Gr. En el gráfico presentado en la Figura 26 y la Tabla 8 se observa claramente cómo la energía total del sistema, la correspondiente al grafito AB, se cruza con la energía de la interfaz al ocurrir la inserción del séptimo átomo de litio. Este comportamiento en el almacenamiento de iones de litio en la estructura Si/Gr idealmente podría entregar, al inicio de la reacción de inserción de iones de litio, una capacidad específica teórica de 105 mAh/g.

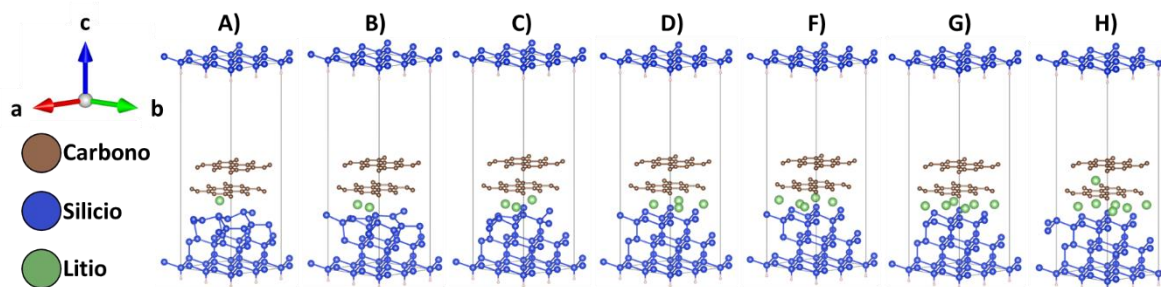


Figura 26. Configuraciones estructurales más estables del sistema Si-Gr con diferentes contenidos de litio (A-H) y gráfico de la energía total del sistema en función del número de átomos de litio en el sistema (I).

Tabla 7. Energía total (eV) del sistema Si-Gr en función del número de iones Li^+ insertados en Grafito AB, Interfaz y SiCentro.

Li^+	1	2	3	4	5	6	7
Grafito AB (eV)	-400.8	-403.1	-405.2	-408.6	-411.6	-414	-415.7
Interface (eV)	-401.1	-403.9	-406.8	-409.7	-412.1	-414.1	-415.3
SiCentro (eV)	-400	-403.2	-405.6	-408	-410.7	-412.4	-414

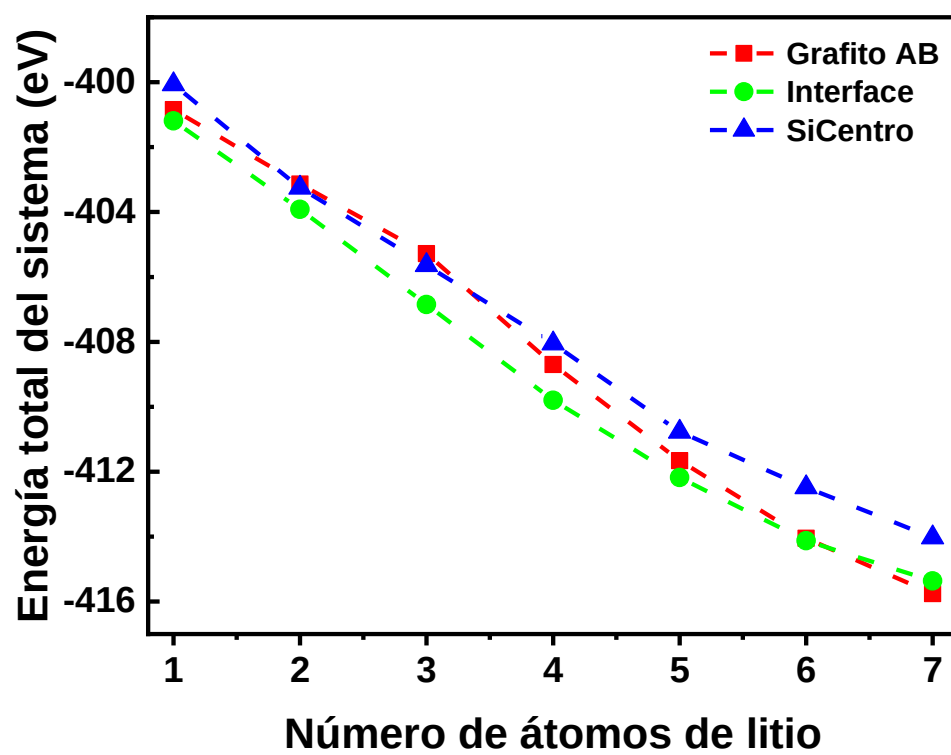


Figura 27. Energía total del sistema en función del número de átomos de litio en el sistema.

Capítulo 4. Conclusiones

Las conclusiones del presente trabajo de tesis son las siguientes:

Se realizó exitosamente la síntesis de materiales activos del tipo Si/Gr@C mediante un método de pirólisis.

Se comprobó mediante DRX y EED que los materiales presentes en las muestras son principalmente silicio, carbono cristalino y carbono turbostrático para la nanopartícula, el soporte y el recubrimiento, respectivamente.

Mediante MET, se confirmó la integración del silicio en el grafeno y la formación de un recubrimiento homogéneo de carbono derivado del PP que presentó un grosor de 6.3 nm en las muestras Si/Gr@C.

Se demostró por medio de CGCD que las muestras Si/Gr@C presentaron una mayor retención de capacidad (> 58%) a diferentes densidades de corriente en comparación con Si/Gr y Si@C.

La muestra Si₁₀/Gr₃₀@C₆₀ presentó la mayor capacidad específica de 450 mAh/g a 100 mA/g después de 200 ciclos de carga y descarga.

La muestra Si₁₀/Gr₄₅@C₄₅ entregó la mayor retención de capacidad, 86%, después de 200 ciclos.

Las muestras Si/Gr@C presentaron un mecanismo de almacenamiento de iones de litio con contribuciones faradaicas y no faradaicas que dependen de la velocidad de barrido de potencial.

Se determinó que la proporción óptima del recubrimiento derivado del PP para facilitar el transporte de iones de litio a través del recubrimiento está por debajo del 60% en peso.

Los estudios de EIE demostraron que el recubrimiento de carbono incrementó la estabilidad de las muestras Si/Gr@C al exhibir una disminución de la resistencia del ciclo 0 al 200, mientras que la muestra Si/Gr, presentó un aumento de la resistencia >150 Ω.

Los cálculos de energía de formación demostraron que la interfaz silicio/grafeno presenta los sitios más favorables para el almacenamiento de iones de litio en comparación con las estructuras de carbono y silicio.

Se determinó que la interfaz Si/Gr almacena el 3% de los átomos de litio antes de insertarse de manera preferencial en el carbono y silicio, como resultado de la reestructuración de la superficie de la partícula de silicio en la estructura.

Literatura citada

- Alam, M. B., Munir, M. B., Rattan, R., Flanigan, S., Adelstein, E., Jain, S., & Saba, S. (2014). Battery longevity in cardiac resynchronization therapy implantable cardioverter defibrillators. *Europace*, 16 2(2), 246–251. <https://doi.org/10.1093/EUROPACE/EUT301>
- Bezza, I., Trouillet, V., Fiedler, A., Bruns, M., Indris, S., Ehrenberg, H., & Saadoun, I. (2017). Understanding the lithiation/delithiation process in SnP2O7 anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 252, 446–452. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.09.023>
- Boriani, G., Ritter, P., Biffi, M., Ziacchi, M., Diemberger, I., Martignani, C., Valzania, C., Valsecchi, S., Padeletti, L., & Gadler, F. (2016). Battery drain in daily practice and medium-term projections on longevity of cardioverter-defibrillators: an analysis from a remote monitoring database. *Europace*, 18(9), 1366–1373. <https://doi.org/10.1093/EUROPACE/EUV436>
- Chen, T., Jin, Y., Lv, H., Yang, A., Liu, M., Chen, B., Xie, Y., & Chen, Q. (2020). Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems. *Transactions of Tianjin University*, 26(3), 208–217. <https://doi.org/10.1007/S12209-020-00236-W>
- Chen, Z., Lu, X., Zhang, Y., Kang, Y., Jin, X., Zhang, X., Li, Y., Wang, H., & Huang, W. (2024). Ultra-Low 4.3 wt% Silicon Thermal Reducing Doped Porous Si@MoC as Highly Capable and Stable Li-Ion Battery Anode. *Advanced Functional Materials*, 34(18), 2314176. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202314176>
- Cong, R., Jo, M., Martino, A., Park, H. H., Lee, H., & Lee, C. S. (2022). Three-dimensional network of nitrogen-doped carbon matrix-encapsulated Si nanoparticles/carbon nanofibers hybrids for lithium-ion battery anodes with excellent capability. *Scientific Reports*, 12, 16002(2022). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-20026-9>
- Cong, R., Park, H. H., Jo, M., Lee, H., & Lee, C. S. (2021). Synthesis and Electrochemical Performance of Electrostatic Self-Assembled Nano-Silicon@N-Doped Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanofibers Composite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Molecules*, 26(16), 1–18. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES26164831>
- Cruz, J. N., Ávila, J. J. L., Martínez, K. D., Hernández, I. P., & Zavariz, Á. D. (2022). Pyrolytic Liquid Fuel – An Alternative for Producing Electrical Energy in Mexico. *Journal of Ecological Engineering*, 23(12), 227–232. <https://doi.org/10.12911/22998993/153454>
- Deng, R., Wang, M., Yu, H., Luo, S., Li, J., Chu, F., Liu, B., & Wu, F. (2022). Recent Advances and Applications Toward Emerging Lithium–Sulfur Batteries: Working Principles and Opportunities. *Energy & Environmental Materials*, 5(3), 777–799. <https://doi.org/10.1002/EEM2.12257>
- Drzyzga, O., & Prieto, A. (2019). Plastic waste management, a matter for the ‘community’. *Microbial Biotechnology*, 12(1), 66–68. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.13328>
- Fang, C., Liu, J., Zhang, X., Luo, W., Zhang, G., Li, X., Liu, Z., Yin, P., & Feng, W. (2021). In Situ Formed

- Weave Cage-Like Nanostructure Wrapped Mesoporous Micron Silicon Anode for Enhanced Stable Lithium-Ion Battery. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(25), 29726–29736. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.1C07898>
- Guo, X., Han, J., Zhang, L., Liu, P., Hirata, A., Chen, L., Fujita, T., & Chen, M. (2015). A nanoporous metal recuperated MnO₂ anode for lithium ion batteries. *Nanoscale*, 7(37), 15111–15116. <https://doi.org/10.1039/C5NR05011A>
- Haldar, P., & Chatterjee, A. (2014). Nudged-Elastic Band Study of Lithium Diffusion in Bulk Silicon in the Presence of Strain. *Energy Procedia*, 54, 310–319. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2014.07.274>
- Han, S. W., Jung, D. W., Jeong, J. H., & Oh, E. S. (2014). Effect of pyrolysis temperature on carbon obtained from green tea biomass for superior lithium ion battery anodes. *Chemical Engineering Journal*, 254, 597–604. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.06.021>
- Horne, P. A., & Williams, P. T. (1996). Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel*, 75(9), 1051–1059. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00081-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00081-6)
- Hou, C., Xie, H., Qu, Y., Tian, H., Jiang, J., Lu, H., Yang, S., & Ma, Y. (2023). Rigid-flexible double coating silicon oxide composed of pitch pyrolytic carbon and polyvinyl alcohol/polyethyleneimine/carbon nanotubes as high-performance anode material for lithium-ion battery. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 6(4), 1–17. <https://doi.org/10.1007/S42114-023-00715-3/METRICS>
- Kim, H., Baek, J., Son, D. K., Ruby Raj, M., & Lee, G. (2022). Hollow Porous N and Co Dual-Doped Silicon@Carbon Nanocube Derived by ZnCo-Bimetallic Metal-Organic Framework toward Advanced Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 14(40), 45458–45475. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C13607>
- Knight, B. P., Clémenty, N., Amin, A., Birgersdotter-Green, U. M., Roukoz, H., Holbrook, R., & Manlucu, J. (2024). The clinical and economic impact of extended battery longevity of a substernal extracardiac implantable cardioverter defibrillator. *Journal of cardiovascular electrophysiology*, 35(2), 230–237. <https://doi.org/10.1111/JCE.16150>
- Kong, J., Yee, W. A., Wei, Y., Yang, L., Ang, J. M., Phua, S. L., Wong, S. Y., Zhou, R., Dong, Y., Li, X., & Lu, X. (2013). Silicon nanoparticles encapsulated in hollow graphitized carbon nanofibers for lithium ion battery anodes. *Nanoscale*, 5(7), 2967–2973. <https://doi.org/10.1039/C3NR34024D>
- Li, J., Zhang, Q., Xiao, X., Cheng, Y. T., Liang, C., & Dudney, N. J. (2015). Unravelling the Impact of Reaction Paths on Mechanical Degradation of Intercalation Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 137(43), 13732–13735. <https://doi.org/10.1021/JACS.5B06178>
- Li, W. C., Tse, H. F., & Fok, L. (2016). Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of The Total Environment*, 566, 333–349. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.05.084>

- Li, Y., Wang, D., Liu, Z., Liu, X., Fu, J., Zhang, C., Zhang, R., & Wen, G. (2023). Integrating highly active graphite nanosheets into microspheres for enhanced lithium storage properties of silicon. *RSC Advances*, 13(6), 4102–4112. <https://doi.org/10.1039/D2RA06977F>
- Liang, C., Gao, M., Pan, H., Liu, Y., & Yan, M. (2013). Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 575, 246–256. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.04.001>
- Liu, X., Liu, H., Cao, Y., Wu, X., & Shan, Z. (2022). Silicon Nanoparticles Embedded in Chemical-Expanded Graphite through Electrostatic Attraction for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 15(7), 9457–9464. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C21866>
- Liu, X., Shen, C., Lu, J., Liu, G., Jiang, Y., Gao, Y., Li, W., Zhao, B., & Zhang, J. (2020). Graphene bubble film encapsulated Si@C hollow spheres as a durable anode material for lithium storage. *Electrochimica Acta*, 361, 137074. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2020.137074>
- Liu, Z., Lu, D., Wang, W., Yue, L., Zhu, J., Zhao, L., Zheng, H., Wang, J., & Li, Y. (2022). Integrating Dually Encapsulated Si Architecture and Dense Structural Engineering for Ultrahigh Volumetric and Areal Capacity of Lithium Storage. *ACS Nano*, 16(3), 4642–4653. <https://doi.org/10.1021/ACSANO.1C11298>
- Manthiram, A., Fu, Y., & Su, Y. S. (2013). Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries. *Accounts of Chemical Research*, 46(5), 1125–1134. <https://doi.org/10.1021/AR300179V>
- Mazhar, M., Abdouss, M., Shariatnia, Z., & Zargarani, M. (2014). Graft copolymerization of methacrylic acid monomers onto polypropylene fibers. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 20(1), 87–96. <https://doi.org/10.2298/CICEQ120428104M>
- McDowell, M. T., Lee, S. W., Harris, J. T., Korgel, B. A., Wang, C., Nix, W. D., & Cui, Y. (2013). In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres. *Nano Letters*, 13(2), 758–764. <https://doi.org/10.1021/NL3044508>
- Mi, C., Luo, C., Wang, Z., Zhang, Y., Yang, S., & Wang, Z. (2023). Cu and Ni Co-Doped Porous Si Nanowire Networks as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Materials*, 16(21), 6980. <https://doi.org/10.3390/MA16216980/S1>
- Min, J., Wen, X., Tang, T., Chen, X., Huo, K., Gong, J., Azadmanjiri, J., He, C., & Mijowska, E. (2020). A general approach towards carbonization of plastic waste into a well-designed 3D porous carbon framework for super lithium-ion batteries. *Chemical Communications*, 56(64), 9142–9145. <https://doi.org/10.1039/D0CC03236K>
- Moon, J., Lee, B., Cho, M., & Cho, K. (2014). Ab initio and kinetic Monte Carlo simulation study of lithiation in crystalline and amorphous silicon. *Journal of Power Sources*, 272, 1010–1017. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2014.09.004>
- Nulwala, H., Diaz, C., Medlin, K., & Yan, Z. (2022). Compatibilization of Recycled Polypropylene with Polyethylene Blends Via Ionic Liquid to Enhance Mechanical Properties. *ECS Meeting Abstracts*, 2(55), 2094. <https://doi.org/10.1149/MA2022-02552094MTGABS>

- Okunola A, A., Kehinde I, O., Oluwaseun, A., & Olufiropo E, A. (2019). Public and Environmental Health Effects of Plastic Wastes Disposal: A Review. *Journal of Toxicology and Risk Assessment*, 5(2). <https://doi.org/10.23937/2572-4061.1510021>
- Qiao, Y., Hu, Y., Liu, W., Zhang, H., Shang, H., Qu, M., Peng, G., & Xie, Z. (2021). Synergistic carbon coating of MOF-derived porous carbon and CNTs on silicon for high performance lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 888, 115014. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2021.115014>
- Ren, Y., Zhou, X., Tang, J., Ding, J., Chen, S., Zhang, J., Hu, T., Yang, X. S., Wang, X., & Yang, J. (2019). Boron-Doped Spherical Hollow-Porous Silicon Local Lattice Expansion toward a High-Performance Lithium-Ion-Battery Anode. *Inorganic Chemistry*, 58(7), 4592–4599. <https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.9B00158>
- Rodriguez, J. R., Aguirre, S. B., Qi, Z., Wang, H., & Pol, V. G. (2024). Amorphous GeSnSe nanoparticles as a Li-Ion battery anode with High-Capacity and long cycle performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 673, 781–787. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2024.06.120>
- Shen, H., Wang, Q., Chen, Z., Rong, C., & Chao, D. (2023). Application and Development of Silicon Anode Binders for Lithium-Ion Batteries. *Materials* 2023, 16(12), 4266. <https://doi.org/10.3390/MA16124266>
- Shi, J., Jiang, X., Sun, J., Ban, B., Li, J., & Chen, J. (2021). A surface-engineering-assisted method to synthesize recycled silicon-based anodes with a uniform carbon shell-protective layer for lithium-ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 588, 737–748. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.11.105>
- Si, Q., Kawakubo, M., Matsui, M., Horiba, T., Yamamoto, O., Takeda, Y., Seki, N., & Imanishi, N. (2014). Silicon–carbon composite dispersed in a carbon paper substrate for solid polymer lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 248, 1275–1280. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2013.09.072>
- Song, N., Liu, H., Yuan, Y., Li, X., & Fang, J. (2013). Fabrication and Corrosion Resistance of SiC-coated Multi-walled Carbon Nanotubes. *Journal of Materials Science & Technology*, 29(12), 1146–1150. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2013.10.006>
- Tang, F., Tan, Y., Jiang, T., & Zhou, Y. (2022). Phosphorus-doped silicon nanoparticles as high performance LIB negative electrode. *Journal of Materials Science*, 57(4), 2803–2812. <https://doi.org/10.1007/S10853-021-06679-3/METRICS>
- Wang, B., Li, X., Zhang, X., Luo, B., Jin, M., Liang, M., Dayeh, S. A., Picraux, S. T., & Zhi, L. (2013). Adaptable silicon-carbon nanocables sandwiched between reduced graphene oxide sheets as lithium ion battery anodes. *ACS Nano*, 7(2), 1437–1445. <https://doi.org/10.1021/NN3052023>
- Wang, J., Song, W. L., Wang, Z., Fan, L. Z., & Zhang, Y. (2015). Facile Fabrication of Binder-free Metallic Tin Nanoparticle/Carbon Nanofiber Hybrid Electrodes for Lithium-ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 153, 468–475. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2014.12.026>
- Wang, N., Qian, K., Chen, D., Zhao, H., & Yin, L. (2020). Upgrading gas and oil products of the

- municipal solid waste pyrolysis process by exploiting in-situ interactions between the volatile compounds and the char. *Waste Management*, 102, 380–390. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2019.10.056>
- Wang, N., Wang, B., Wang, W., Yang, H., Wan, Y., Zhang, Y., Guan, L., Yao, Y., Teng, X., Meng, C., Hu, H., & Wu, M. (2023). Structural design of electrospun nanofibers for electrochemical energy storage and conversion. *Journal of Alloys and Compounds*, 935, 167920. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167920>
- Winter, M., Barnett, B., & Xu, K. (2018). Before Li Ion Batteries. *Chemical Reviews*, 118(23), 11433–11456. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.8B00422>
- Xu, K., Hu, S., Zhang, L., Li, H., Chen, Y., Xiong, Z., Xu, J., Jiang, L., Wang, Y., Su, S., & Xiang, J. (2021). Effect of temperature on Shenfu coal pyrolysis process related to its chemical structure transformation. *Fuel Processing Technology*, 213, 106662. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2020.106662>
- Yan, M. Y., Yan, M. Y., Li, G., Li, G., Zhang, J., Tian, Y. F., Tian, Y. F., Yin, Y. X., Yin, Y. X., Zhang, C. J., Jiang, K. C., Xu, Q., Li, H. L., & Guo, Y. G. (2020). Enabling SiO_x/C Anode with High Initial Coulombic Efficiency through a Chemical Pre-Lithiation Strategy for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(24), 27202–27209. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C05153>
- Yang, Y., Liu, S., Bian, X., Feng, J., An, Y., & Yuan, C. (2018). Morphology- and Porosity-Tunable Synthesis of 3D Nanoporous SiGe Alloy as a High-Performance Lithium-Ion Battery Anode. *ACS Nano*, 12(3), 2900–2908. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.8B00426>
- Yang, Y., Lu, Z., Xia, J., Liu, Y., Wang, K., & Wang, X. (2021). Crystalline and amorphous carbon double-modified silicon anode: Towards large-scale production and superior lithium storage performance. *Chemical Engineering Science*, 229, 116054. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2020.116054>
- Yin, A., Yang, L., Zhuang, Z., Feng, Q., Liu, Z., Chen, T., Tu, F., Peng, Q., Luo, L., Tang, G., Chen, W., Qin, S., & Wu, J. (2020). A novel silicon graphite composite material with core-shell structure as an anode for lithium-ion batteries. *Energy Storage*, 2(4), e132. <https://doi.org/10.1002/EST2.132>
- Zhang, W. J. (2011). A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(1), 13–24. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.07.020>
- Zhou, X., Yin, Y. X., Wan, L. J., & Guo, Y. G. (2012). Facile synthesis of silicon nanoparticles inserted into graphene sheets as improved anode materials for lithium-ion batteries. *Chemical Communications*, 48(16), 2198–2200. <https://doi.org/10.1039/C2CC17061B>
- Zhu, B., Wang, X., Yao, P., Li, J., & Zhu, J. (2019). Towards high energy density lithium battery anodes: silicon and lithium. *Chemical Science*, 10(30), 7132–7148. <https://doi.org/10.1039/C9SC01201J>

Anexos

Anexo A) Análisis estadístico de MET para las muestras Si/Gr@C.

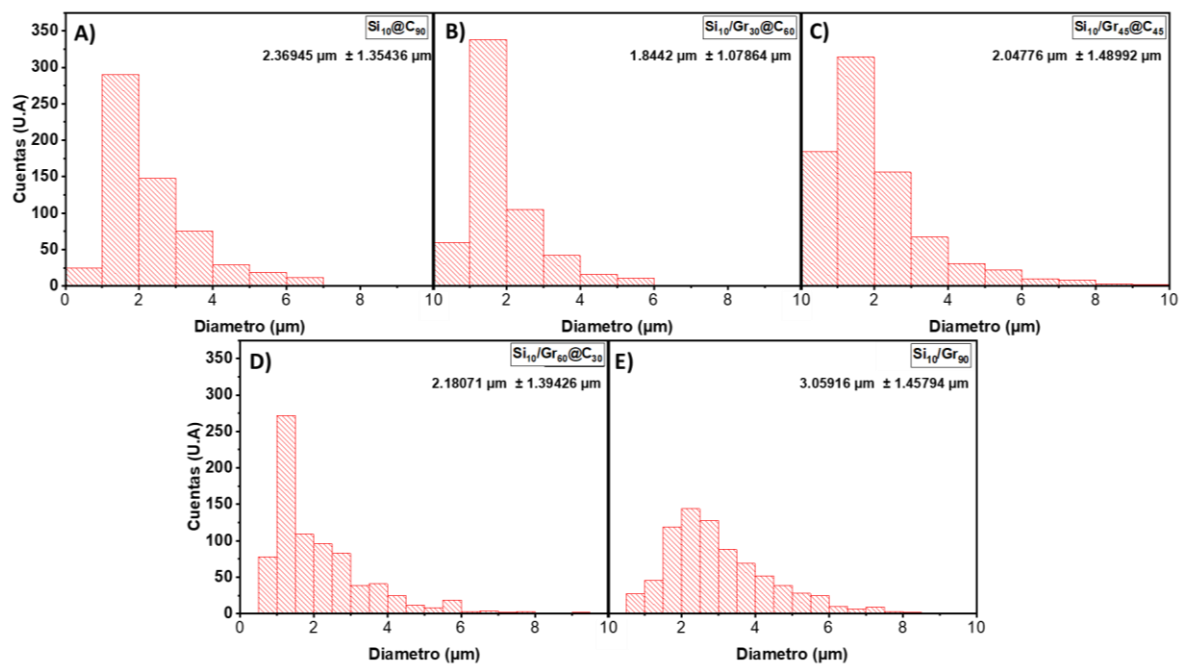


Figura 28. Histogramas de distribución de diámetro de partícula de las muestras Si/Gr@C: A) $\text{Si}_{10}@\text{C}_{90}$, B) $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{30}@\text{C}_{60}$, C) $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{45}@\text{C}_{45}$, D) $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{60}@\text{C}_{30}$ y E) $\text{Si}_{10}/\text{Gr}_{90}$.

Anexo B) Parámetros de optimización TFD.

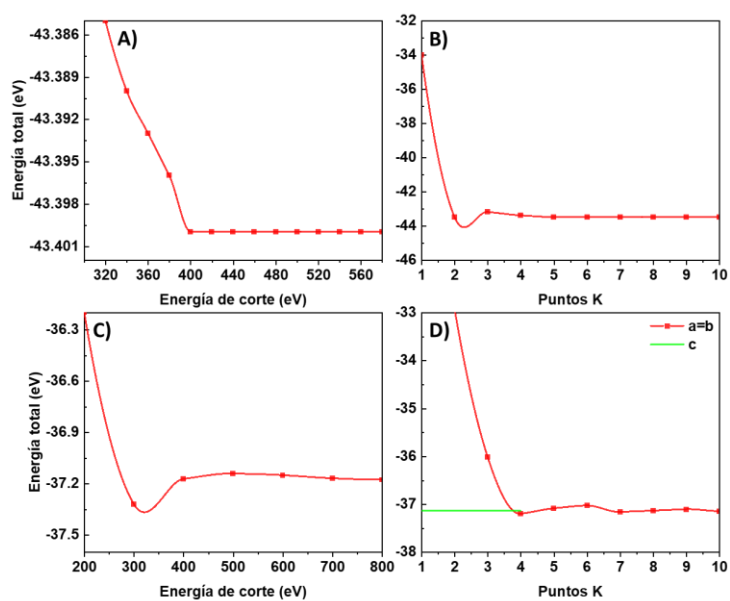


Figura 29. Optimización de la celda de la hoja de grafeno (A-B) y del silicio (C-D).

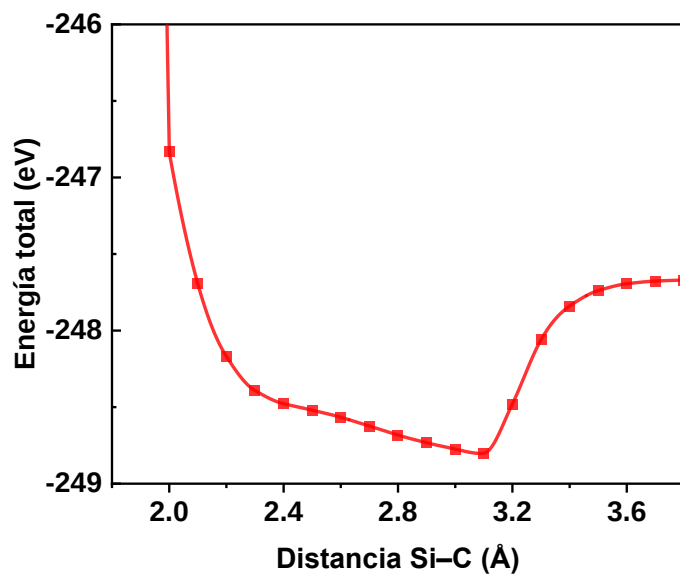


Figura 30. Optimización de la distancia silicio-carbono.