

Estudio bibliográfico sobre la obtención y aplicación de óxido gráfitico reducido en  
el ánodo de baterías de Li-ion

Jhonatan Darío Guarín Daza y Javier Enrique Güiza Romero

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Oscar Andrés Vargas Ceballos

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2021

### **Dedicatoria**

Dedico mi tesis con todo el amor y el cariño que tengo, a las personas más importantes en mi vida que siempre me han dado el apoyo incondicional y la ayuda que aun sin pedirla siempre llega a mí por parte de ellos. Esas personas son a mi amada madre Mariela Daza, mi increíble padre Cesar Pinzón, mi gran hermano Diego Guarín y mi amada novia Jimena Aguilar, que con todo su amor y cariño he logrado avanzar en este paso de mi vida. También mencionar a mis amigos y familiares que me ayudaron en el transcurso de mi carrera universitaria y en lo que llevo vida, para poder llegar hasta este momento tan importante. Cristian Daza, Ligia Daza, Orlando Daza, Sandra Torres, Cristian León, Gustavo Pinzón, Juanpa Bohórquez., Daniel Cañas, Juanda Londoño, Fernando Santos, Nicolas Nieto y de más familiares y amigos que me han logrado aportar buenas cosas en mi vida y para finalizar dedicar a docentes que marcaron grandes enseñanzas en mí.

Todo el esfuerzo y empeño en este trabajo se lo dedico a mi mamá Clara Romero quien siempre estuvo apoyándome incondicionalmente en los momentos difíciles, a mi padre Arnol Güiza quien también me ayudo para sacar adelante este logro, mis familiares quienes siempre creyeron en mí y mis capacidades, también quiero dedicar unas palabras a mis compañeros de carrera con quienes compartí, me acompañaron en esta etapa de mi vida en la universidad y me apoyaron también en los momentos difíciles César Aparicio, Gustavo Angarita, Maria Andrea Carrillo, Angy Maribel Martínez, Carlos Gómez, Jeison Blanco, Elkin Rojas, y otros más que al momento de escribir estas palabras se me escapan, quiero verlos triunfar en sus vidas y que se cumplan todos sus propósitos

### **Agradecimiento**

El más grande agradecimiento a Dios que nos ha permitido finalizar adecuadamente este proyecto en tiempos tan difíciles. También un sincero agradecimiento a nuestro director de tesis, el doctor Oscar Andrés Vargas que, sin su conocimiento, ayuda y supervisión no se hubiese podido realizar el presente trabajo. A todos los compañeros que nos ayudaron con sus correcciones y consejos para presentar de manera correcta el presente proyecto de grado y por último a nuestra institución, la Universidad Industrial de Santander que, con la ayuda de todos los docentes y personal, nos formó como ingenieros y personas, dándonos las herramientas para poder tener el conocimiento y las aptitudes para la elaboración de nuestro trabajo de grado.

## Tabla De Contenido

Introducción .....	10
1. Fundamentación Teórica.....	11
1.1 Generalidades de las baterías Litio-Ion.....	11
1.2 Material Anódico .....	12
1.3 Óxido grafitico reducido en el ánodo.....	14
2. Objetivos .....	15
2.1 Objetivo General.....	15
2.2 Objetivos específicos .....	15
3. Metodología .....	16
3.1 Descripción del proceso.....	16
4. Resultados y Discusión.....	17
4.1 Tipos de ánodos que contienen óxido grafitico reducido, más estudiados en los últimos años para baterías litio – ion.....	17
4.1.1 Óxidos Metálicos de Transición .....	19
4.1.2 Materiales Metálicos .....	19
4.1.3 Sulfuros Metálicos .....	20
4.2 Métodos de Síntesis del Ánodo Compuesto de Silicio/rGO.....	25
4.2.1 Método de Reducción Magnesiotérmica.....	25
4.2.2 Método de Autoensamblaje Simple de Nanopartículas de Silicio con rGO .....	30
4.2.3 Método de Reducción por Deposición Química de Vapor .....	34
4.3 Condiciones óptimas de síntesis y operación, en la fabricación del ánodo Si/rGO en LIBs..	39
5. Conclusiones .....	42
Referencias.....	44
Apéndices.....	52

**Lista de tablas**

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Clasificación de ánodos, según su material.....	22
<b>Tabla 2.</b> Capacidades específicas dadas en (mAh <sup>1</sup> ) .....	38
<b>Tabla 3.</b> Condiciones de operación de los electrodos sintetizados por magnesiotermia.....	40
<b>Tabla 4.</b> Ccomposite y Densidad de corriente de los electrodos.....	41

### Lista de figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1</b> Esquema general del plan de trabajo.....	16
<b>Figura 2</b> Histogramas y tendencias, de los compuestos con rGO de cada uno de los grupos en los años referenciados.....	23
<b>Figura 3</b> Esquema de la reducción magnesiotérmica.....	26
<b>Figura 4</b> Método de síntesis en dos pasos de nanopartículas de Si en rGO.....	27
<b>Figura 5</b> (A) capacidades de carga y descarga del electrodo rGO/Si y (B) capacidades de descarga del electrodo rGO/Si con variación en la velocidad de carga y descarga.....	28
<b>Figura 6</b> Disposición de los reactivos MSN/GO y Mg <sub>2</sub> Si para la reducción Magnesiotérmica...	29
<b>Figura 7</b> (A) Desempeño electroquímico de las muestras PSSs-MMR y PSSs/rGO-MMR. (B) Tasa de capacidad de PSSs-MMR y PSSs/rGO-MMR .....	30
<b>Figura 8</b> Ilustración gráfica para la síntesis del rGO/Si.....	31
<b>Figura 9</b> Capacidades específicas del electrodo (A) bajo 0,1 A/g (B) bajo 2 A/g.....	32
<b>Figura 10</b> Procesos ilustrados de síntesis del ánodo pSi/rGO.....	33
<b>Figura 11</b> Rendimiento del compuesto pSi/rGO con una densidad de corriente de 1 A/g.....	33
<b>Figura 12</b> Descripción gráfica de síntesis del ánodo 3DrGO-Si-rGO.....	35
<b>Figura 13</b> (A) Rendimiento del electrodo bajo diferentes densidades de corriente (B) Rendimiento del electrodo a una densidad de corriente de 0.5 A g <sup>-1</sup> .....	36
<b>Figura 14</b> Capacidad específica del electrodo Si/rGO en (A) las capacidades específicas son a 2C y (B) varían las velocidades de carga y descarga.....	37

**Lista de apéndices**

	<b>Pág.</b>
<b>Apéndice A</b> Ecuaciones de búsqueda.....	52
<b>Apéndice B</b> Resultados obtenidos en la microestructura del composite de los ánodos.....	56

## Resumen

**Título:** Estudio bibliográfico sobre la obtención y aplicación de óxido grafitico reducido en el ánodo de baterías de Li-ion\*

**Autores:** Jhonatan Darío Guarín Daza y Javier Enrique Güiza Romero \*\*

**Palabras Clave:** Baterías litio-ion, óxido grafitico reducido, ánodo, propiedades electroquímicas

### Descripción:

El presente proyecto se llevó a cabo con el fin de realizar un estudio bibliográfico sobre ánodos de baterías litio ion, que contengan óxido grafitico reducido. Para esto se realizó una investigación en diferentes fuentes de búsqueda (Science Direct, Scopus, Knovel, Oxford Academic y el buscador de recursos electrónicos de la Universidad Industrial de Santander, entre otros) sobre el uso del óxido grafitico reducido en los ánodos de baterías litio-ion.

Para el desarrollo del proyecto se empezó por un análisis general de los artículos de interés, para luego, progresivamente centrarse en los objetivos puntuales, iniciando por la búsqueda del electrodo más investigado en los últimos años, 2016 a la actualidad (el silicio con óxido grafitico reducido), seguido por el análisis de sus diferentes métodos de síntesis (magnesioterapia, autoensamblaje simple y reducción química de vapor), de tal manera que se generen las mejores propiedades electroquímicas (capacidad específica, vida útil, estabilidad, entre otras), en este caso se escogió la síntesis por magnesioterapia y, finalmente, determinar las condiciones óptimas de operación para la elaboración de dicho ánodo (proceso de reducción, temperatura, tiempo de sostenimiento, rampa de calentamiento, atmosfera y reactivos adicionales) esto con el fin de obtener resultados que sirvan de apoyo para futuras investigaciones experimentales del tema.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Oscar Andrés Vargas Ceballos, Doctor en Química.

### Abstract

**Title:** Bibliographic study about synthesis and use of the reduced graphitic oxide on anodes for Li-ion batteries. \*

**Authors:** Jhonatan Darío Guarín Daza y Javier Enrique Güiza Romero \*\*

**Keywords:** Lithium-ion Batteries, reduced graphitic oxide, anode, electrochemical properties

**Description:**

The present work was carried out to perform a bibliographic study, based on anodes for Li-ion batteries containing reduced graphitic oxide. An investigation was conducted to achieve this study, taking into account different sources (Science Direct, Scopus, Knovel, Oxford Academic, among others in the library of the Universidad Industrial de Santander) on the use of the reduced graphitic oxide anodes in lithium-ion batteries.

The development of the work started with a general analysis of the articles that contained the topic of interest, then progressively focused on the specific objectives, starting with the most researched electrode in recent years 2016 to the present (silicon with reduced graphitic oxide), followed by the analysis of its different synthesis methods (magnesiothermal, simple self-assembly, chemical vapor deposition) which can produce the best electrochemical properties (specific capacity, useful life, stability, among others), the synthesis methods chosen here was magnesiothermal reduction, finally, determining the optimal operation conditions for the elaboration of such anode (reduction process, temperature, holding time, heating ramp, atmosphere and additional reagents), in order to obtain useful results for future experimental research on the subject.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering, School of Metallurgical Engineering and Materials Science Director: Oscar Andrés Vargas Ceballos, Doctor in Chemistry

## Introducción

Las baterías Li-Ion (LIBs) en los últimos años han ganado mucha atención debido a que son la fuente de energía de una variedad de artículos y objetos que hoy en día se utilizan con mayor frecuencia y, por eso, tienen una mayor demanda, como lo son dispositivos electrónicos portátiles (celulares), estáticos (maquinaria) o móviles (vehículos eléctricos) (Park et al., 2017).

Debido a este auge actual de crecimiento de demanda de baterías Li-Ion, se están generando dos puntos de investigación muy importantes. El primero se encuentra relacionado con un aumento en la cantidad de residuos electrónicos, que por ende causa un gran problema para el medio ambiente, a causa de que en el 2016 aproximadamente el 95% de las baterías Li - Ion terminan en vertederos en lugar de ser recicladas y aun en el 2019 en la Unión Europea solo el 5% de estos residuos se reciclaron, por eso se estudia en la actualidad diversos métodos de reciclaje y recuperación de elementos aparte de estos residuos (Sommerville et al., 2020). A consecuencia del aumento de demanda de las LIBs y el aumento de los residuos electrónicos surge el otro punto de investigación de suma importancia, el cual es buscar materiales que conforman los componentes (cátodo o ánodo) para poder generar mejores resultados en sus propiedades como alta densidad energética, capacidad específica, alta estabilidad de ciclo, mayor tiempo de vida de uso, seguridad adecuada y excelente rendimiento (Huang et al., 2020). Una de las estrategias implementadas para mejorar las prestaciones de los materiales anódicos es el uso de óxido gráfico reducido (rGO) bien sea solo (Simón et al., 2018) o como aditivo para mejorar la conductividad de materiales cerámicos como NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Ren et al., 2019; Rosaiah et al., 2018; W. Wang et al., 2018).

## 1. Fundamentación Teórica

### 1.1 Generalidades de las baterías Litio-Ion

Las baterías son dispositivos en los cuales se transforma la energía química en electricidad, estas están compuestas por dos terminales o también llamados electrodos cada uno de una naturaleza específica, al positivo se le llama cátodo y al negativo ánodo (Sundén, 2019). Cuando se enciende este dispositivo, se inician las reacciones químicas que permiten la transformación de la energía, donde los electrones producidos viajan desde la terminal negativa (ánodo) hasta la terminal positiva (cátodo) lo cual genera un trabajo eléctrico. Este proceso se conoce como descarga, así mismo se tiene su inverso que sería el trabajo de carga, en el cual la operación se invierte. Una de las maneras más comunes del funcionamiento de las baterías de iones de litio (LIBs) se basa en el potencial impulsado por la intercalación-desintercalación de los iones de litio. Durante la carga, los iones de litio se extraen del cátodo y se introducen en el ánodo; y el proceso contrario ocurre en la descarga. La batería de iones de litio consta de óxidos o fosfatos de metales de transición como cátodo y grafito como ánodo (Morales-Narváez et al., 2017).

Cuando se habla de mejor rendimiento se consideran los aspectos como mayor capacidad, vida útil más larga, menor auto-descarga, mejor comportamiento térmico y menor costo (Torabi & Ahmadi, 2020). Normalmente, el electrodo negativo se basa en carbono, en forma de grafito o carbón duro. Luego el electrodo positivo debe contener litio y se realiza normalmente de un material que permita la inserción de litio en este, los materiales de electrodos positivos más comunes suelen ser metales como Co, Ni, Fe o Mn (Sundén, 2019).

El amplio margen de aplicación de las baterías de Litio-Ion hace que la investigación

realizada cada año sea enfocada en los componentes que puedan generar mejores rendimientos como se mencionaba anteriormente, que ayudan a las baterías en su aplicación de almacenar energía en diversas aplicaciones, como equipos móviles electrónicos, aviación aeroespacial, transporte por carretera, redes eléctricas e industria de defensa nacional (Xiong et al., 2020). Se tiene que durante más de un cuarto de siglo de comercialización, las LIBs se han adoptado como tecnología de alta densidad de energía y ciclo de vida prolongado y, en consecuencia, han dominado la electrónica portátil y los sistemas de baterías recargables para los vehículos híbridos eléctricos emergentes (El Kharbachi et al., 2020), . La previsión del mercado de baterías recargables tiene como proyección mercados de baterías a gran escala con vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía (ESS) para redes inteligentes, con la correspondencia de los volúmenes de las energías renovables producidas, no se puede olvidar que la aplicación en dispositivos móviles aumente la demanda de baterías y, por último, cabe resaltar que cada vez surgen aplicaciones nuevas para este tipo de dispositivos de almacenamiento de energía.

## 1.2 Material Anódico

La mayoría de los estudios e investigaciones realizados sobre las baterías de Li-ion apuntan a que los materiales del ánodo son uno de los componentes clave en estos dispositivos de almacenamiento de energía y que influye en gran medida en su rendimiento. La reacción de los iones de litio se puede dar en varios mecanismos, estos se pueden dividir en tres categorías principales: tipos de intercalación, aleación y conversión.

Los ánodos de inserción incluyen principalmente materiales grafiticos y algunos óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , etc.). En comparación con los materiales grafiticos, los óxidos metálicos poseen mayor potencial de trabajo, lo que beneficia al funcionamiento

seguro de las baterías debido a que no tienden a formar dendritas de litio (Ray, 2018). Los ánodos de tipo aleación incluyen elementos parciales del Grupo 14 y 15, así como sus compuestos. Pueden ofrecer una alta capacidad formando compuestos intermetálicos ricos en Li mediante un mecanismo de aleación (Ray,2018). Por último, se tienen los ánodos de tipo conversión son capaces de reacciones redox reversibles con iones Li a través de un mecanismo de conversión, logrando así el almacenamiento de litio. En los últimos 20 años, se han reportado reacciones de conversión en algunos óxidos, sulfuros, fosfuros y seleniuros de metales de transición (Ray,2018).

El grafeno, cuyas laminas apiladas constituyen una de las formas alotrópicas del carbono, el grafito, es uno de los materiales más ampliamente estudiados para su aplicación en el ánodo para las baterías de litio, estudios realizados han demostrado que la capacidad teórica del grafeno puro es del doble que la del ánodo de grafito convencional, porque los iones de Li se pueden almacenar en ambos lados, bordes y algunos sitios de defectos (Lang et al., 2018). Por lo tanto, la aplicación del grafeno y sus compuestos como materiales anódicos se ha estudiado ampliamente. Cabe señalar que se han desarrollado varios métodos para la preparación de grafeno, incluida la escisión micromecánica, la exfoliación líquida, la reducción del óxido de grafeno (GO), el crecimiento por deposición química de vapor (CVD), el crecimiento en una sola dirección, etc. (Ray,2018). Entre ellos, la reducción química o térmica de GO es eficiente para producir grafeno altamente procesable (óxido grafitico reducido, rGO) que, aunque no está libre de defectos, si es de bajo costo y se puede producir en grandes cantidades, ha recibido una amplia atención. Por ende, es adecuado que estudios científicos se centren en el grafeno y lo nanocompuestos basado en rGO (Ray,2018)(Lang et al., 2018).

### 1.3 Óxido grafítico reducido en el ánodo

Primeramente, se establece que el óxido de grafito posee una estructura en capas similar a la del grafito normal, pero el plano o los planos de los átomos de carbono en el óxido están fuertemente decorados por grupos de compuestos que contienen oxígeno y esto causa que se expanda la distancia entre ellos. Si las láminas de óxido de grafito pasan por un proceso de exfoliación y estas solo contienen una o unas pocas capas de átomos de carbono como el grafeno, el material se denomina óxido de grafeno (GO) (Ray,2018).

Las láminas de óxido de grafito reducido (rGO), se pueden considerar como un tipo de grafeno derivado de procesos químicos, térmicos o electroquímicos; al rGO se le conoce en el mundo académico por algunos otros nombres como grafeno funcionalizado, grafeno modificado químicamente, grafeno convertido químicamente, óxido grafítico reducido o grafeno oxidado (Ray,2018). El proceso para reducir el GO es de importancia, debido a que tiene un gran impacto en la calidad y el tipo del rGO producido y ayuda a determinar las propiedades que este tendrá en sus diversas aplicaciones, como por ejemplo en la capacidad de almacenamiento de litio en las baterías litio-ion (LIBs) (Ray,2018)(Xu et al., 2020). dos ejemplos claros de esto son el rGO obtenido por reducción con hidracina ( $N_2H_4$ ) a una temperatura de  $300^\circ C$  que da resultado de descarga y carga inicial de 1544 y 1013 mAh/g, respectivamente, a una corriente de 50 mA/g; el otro ejemplo es el rGO que se obtiene a través del proceso de reducción de haz de electrones que da una descarga y carga inicial a una misma corriente de 2042 y 1054 mAh/ g, respectivamente (Xu et al., 2020).

En la actualidad se está estudiando no solo el rGO como ánodo de LIBs, si no también compuestos con películas, partículas o nanopartículas de rGO, como un ánodo de  $Fe_3O_4$  con rGO, entro otros compuestos ternarios con rGO (Torabi & Ahmadi, 2020; Xu et al., 2020).

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo General

Realizar un estudio bibliográfico sobre la aplicación del óxido grafítico reducido en el ánodo de baterías litio-ion.

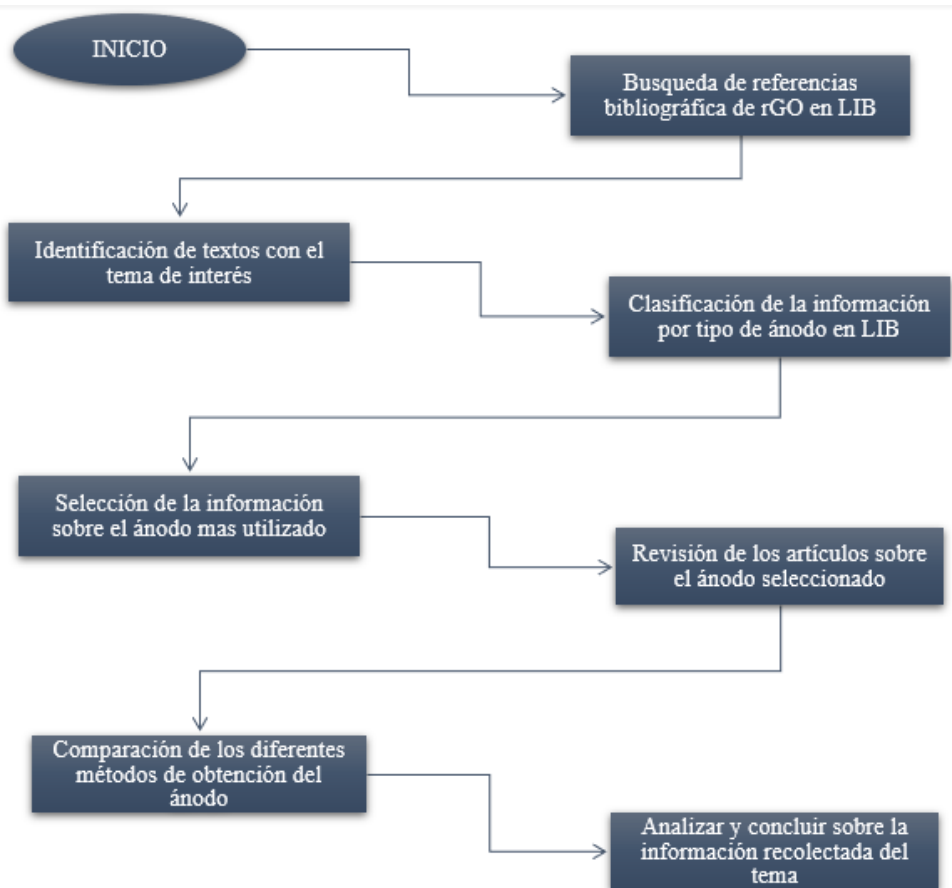
### 2.2 Objetivos específicos

- Identificar los diferentes tipos de ánodos que contengan óxido grafítico reducido para aplicación en baterías litio - ion
- Comparar los resultados de los diferentes métodos de obtención del tipo de ánodo más utilizado que contiene óxido grafítico reducido, en relación con su desempeño en baterías litio-ion.
- Proponer las mejores condiciones de operación para la obtención del tipo de ánodo más utilizado que contiene óxido grafítico reducido, para ser usado como ánodo en baterías litio-ion.

### 3. Metodología

**Figura 1**

*Esquema general del plan de trabajo.*



#### 3.1 Descripción del proceso

En la Figura 1 se hace mención a los procesos que se realizaron para poder realizar adecuadamente la monografía. Empezamos con una búsqueda previa sobre el tema general del cual trata la monografía, en las herramientas búsqueda: Science Direct, Scopus, Knovel, Oxford Academic y el buscador de recursos electrónicos de la Universidad Industrial de Santander. Luego de tener un mejor conocimiento del tema, se procedió a la búsqueda y selección de artículos de revisión sobre los tipos de ánodos en las LIBs, se continuó con la metodología, haciendo una

clasificación de los grupos de ánodos que más han sido investigados en los últimos años, para facilitar la identificación de cuál de estos ánodos, es el más investigado en el período 2016-2021. Con esta elección tomada, se prosiguió a investigar o buscar información sobre el ánodo seleccionado, y al igual que en los pasos anteriores, se realizó una selección de los artículos más relevantes. Posterior a ello, se hizo un análisis de los artículos y una comparación sobre los diferentes métodos de obtención para este tipo de ánodo. Finalizando ya con los análisis de los artículos, se concluyó cuál de estos métodos de síntesis para el ánodo es más prometedor para la implementación en las baterías litio-ion (LIBs).

## **4. Resultados y Discusión**

### **4.1 Tipos de ánodos que contienen óxido grafítico reducido, más estudiados en los últimos años para baterías litio – ion**

Los avances en la tecnología y la demanda de dispositivos de almacenamiento de energía que vayan de la mano con energías limpias y renovables son los principales incentivos en la investigación de nuevos materiales que mejoren las propiedades de las baterías de iones de litio (LIBs), estas tienen ventajas sobresalientes en cuanto aplicaciones prácticas en los campos de la automoción, aviación, comunicaciones, etc., a nivel industrial se ha promovido el desarrollo de las LIBs para ofrecer alto rendimiento a un bajo costo (Zubi et al., 2018). La investigación para el componente del ánodo se ha centrado en utilizar una variedad de materiales como el litio y el grafito, pero estos tienen deficiencias, en el caso del litio se forman dendritas durante la reacción y, en el caso del grafito, este tiene una baja capacidad específica ( $372 \text{ mAh/g}^{-1}$ ) lo cual resulta en una baja eficiencia energética, lo que resulta en bajo rendimiento de las LIBs. En la búsqueda de

materiales para el ánodo que sean adecuados por lo general se busca mejorar una propiedad específica de estos, pero en la mayoría de los casos al mejorar una característica deriva en la reducción de otra, como se presenta en los ánodos de óxidos metálicos de transición, que presentan una mejor capacidad específica aproximadamente de 500 a 1000 mAh g<sup>-1</sup>, pero la estabilidad volumétrica del ánodo se pierde, debido a que estos materiales sufren una alta expansión volumétrica (Cheng et al., 2021). En la investigación de nuevos materiales se busca mejorar el rendimiento global de las baterías, buscando estabilidad y comerciabilidad.

Los materiales que se han investigado para la fabricación de los ánodos de las LIBs se pueden clasificar según los mecanismos de almacenamiento de los iones de litio, los cuales son: mecanismo de reacción de inserción, que incluye diversos materiales de carbón y TiO<sub>2</sub>, mecanismo de reacción de aleación, basado en Si, Ge, Sn y diversas aleaciones, y mecanismo de reacción de conversión, como los óxidos de metales de transición y los sulfuros (Y. Lu et al., 2018).

Así mismo como se tiene en cuenta los óxidos metálicos, como posible material de ánodo, hay otros grupos de materiales que son bastante investigados en la actualidad, estos grupos son mencionados en artículos de revisión como, Nanostructured conversion-type anode materials for advanced lithium-Ion (Y. Lu et al., 2018), Batteries, recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries (Cheng et al., 2021) o Nanostructured metal oxides and sulfides for lithium-sulfur batteries (X. Liu et al., 2017), entre otros. Uno de estos grupos son los metales o semi metales, que pueden formar aleaciones con el litio presente, estos materiales poseen una buena capacidad específica teórica; el otro grupo de materiales que mencionan estos artículos de investigación, son los sulfuros metálicos de transición, que al igual que los óxidos, tienen una gran abundancia en la superficie terrestre, pero tienen una capacidad específica teórica, más alta que los óxidos, por lo cual es el tercer grupo seleccionado para posible ánodo de las LIBs.

#### **4.1.1 Óxidos Metálicos de Transición**

Los óxidos metálicos de transición poseen una alta capacidad específica teórica, dependiendo del tipo de óxido metálico esta capacidad ronda entre los 500 a 1000 mAh/g, también tienen un voltaje de funcionamiento ajustable y, aunque tengan una capacidad específica alta, no poseen un buen rendimiento electroquímico (50 – 200 ciclos) a diferencia de otros posibles materiales. En comparación con los ánodos de grafito producidos comercialmente, los ánodos de óxidos metálicos de transición evitan la formación de dendritas de litio y tienen una mayor seguridad y capacidad específica. Aunque los óxidos metálicos tienen puntos a favor, poseen unas ciertas desventajas, uno de los principales problemas que presenta estos compuestos es la alta expansión o variación volumétrica que presentan al momento de la litación y deslitación, lo que conlleva a la pulverización de las partículas, a una mala conductividad eléctrica y poco rendimiento en términos de ciclos (Jana et al., 2017; B. Li et al., 2018). El estudio de la combinación de estos óxidos metálicos con material a base de carbono como óxido grafítico reducido (rGO) refleja que puede ser una estrategia para resolver la mala conductividad y controlar de mejor manera la expansión volumétrica y así aumentar la capacidad de ciclos que puede resistir el ánodo (Jana et al., 2017).

#### **4.1.2 Materiales Metálicos**

Otro grupo de materiales que se está estudiando como posible ánodo de las baterías litio - ion, son los metales o semi metales que llegan a formar una aleación con el litio. El mecanismo de litación de los materiales, que forman aleación, se puede dividir aproximadamente en dos categorías: reacción de adición y reacción de desplazamiento; para los metales activos puros o su compuesto con metales inertes, tienen lugar reacciones de adición: Los componentes metálicos activos reaccionan con los iones de litio, lo que afecta el voltaje, la capacidad y los cambios de

volumen de la batería, mientras que los componentes inactivos no participan en el proceso de litación (Cheng et al., 2021). El cambio de volumen es el principal problema de los materiales de los electrodos negativos de aleación. Esto causa deformación, daño de la estructura del electrodo y descomposición del electrolito, por lo que la batería sufrirá una rápida caída de capacidad durante el ciclo. Sin embargo, la capacidad específica de los materiales de ánodos de aleación es muy alta y las reservas correspondientes de estos elementos (Si, Sn) en la naturaleza son grandes (Cheng et al., 2021). Para elementos puros como el Si, Ti o Ni en el electrodo, el potencial de inserción de litio es bajo, lo que evita la deposición de litio de manera efectiva y hace que la batería sea más segura. Al mismo tiempo, tiene un potencial de descarga más bajo, lo que puede permitir que la batería de litio obtenga un voltaje de salida más alto (K. Feng et al., 2018). Debido a tan buenas propiedades, se busca cómo controlar la expansión volumétrica, ya que es su mayor defecto y por eso se investiga combinar estos materiales con óxido grafítico reducido (Xianglong Li & Zhi, 2018).

#### **4.1.3 Sulfuros Metálicos**

Como tercer grupo de materiales que se están investigando para reemplazar los ánodos comerciales de grafito, son los sulfuros metálicos de transición. Este tipo de materiales, han atraído la atención de los investigadores, debido a su alta capacidad específica, Por ejemplo, los sulfuros de níquel y cobalto tienen capacidades específicas que son el doble de sus equivalentes de óxido, como lo es el  $\text{CoS}_2$  con una capacidad de  $864 \text{ mAh g}^{-1}$  o el  $\text{MoS}_2$  que posee una capacidad de  $1096 \text{ mAh/g}^{-1}$  (Geng et al., 2018). Sin embargo, su cambio de volumen drástico, durante los procesos de carga y descarga, ha obstaculizado su desarrollo y aplicación posterior en baterías recargables de litio. Aunque los sulfuros metálicos de transición poseen altas capacidades específicas y excelentes velocidades de carga (S. J. Lu et al., 2020). Aunque estos materiales

tengan tan excelentes cualidades para las baterías litio-ion, su aplicación como ánodo de manera individual se imposibilita, por los defectos ya mencionados, por eso se busca combinar estos compuestos con grafeno y sus derivados como óxido grafitico reducido, que pueden ayudar a evitar los problemas que presentan los sulfuros metálicos de transición, manteniendo o mejorando el rendimiento electroquímico (Geng et al., 2018; S. J. Lu et al., 2020).

Por lo mencionado anteriormente, este estudio bibliométrico se centra en los materiales que contiene el ánodo, debido a que la relación de los materiales seleccionados para el ánodo con el electrolito utilizado, tienen la mayor influencia sobre el rendimiento que tendrá las baterías litio – ion (LIBs), debido a que la relación entre estos dos compuestos definirá la capacidad específica, la cantidad de ciclos, la variación volumétrica y otros aspectos fundamentales del ánodo y la batería. (Cheng et al., 2021).

Luego de identificar los grupos de materiales, se realiza una segunda etapa del estudio bibliométrico, la cual consiste en realizar una búsqueda, acerca de los posibles ánodos más investigados de cada uno de estos grupos, utilizando ecuaciones de búsqueda establecidas, que se logran observar en el **Apéndice A** y con la ayuda de artículos de revisión especializados en cada uno de estos tipos de materiales.

Con los resultados que se obtienen de la anterior búsqueda, se pudo elaborar una clasificación, de los tipos de ánodos de cada grupo, que más tienen relevancia según los artículos leídos, la cual se llevó a cabo para facilitar la selección, de uno de estos electrodos para profundizar en la búsqueda bibliográfica, dicha clasificación se puede observar en la **Tabla 1**.

### **Tabla 1**

*Clasificación de ánodos, según su material.*

Grupo de materiales	Compuesto	Capacidad [ $mAh\ g^{-1}$ ]	Referencia
Óxidos metálicos de transición	MnO <sub>2</sub>	800-1200	(Cheng et al., 2021; Jana et al., 2017)
	TiO <sub>2</sub>	520-800	(Fan et al., 2021)
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	700-1050	(Cheng et al., 2021; Y. Lu et al., 2018)
Metales (Aleación Li)	Si	800-3000	(Cheng et al., 2021; K. Feng et al., 2018)
	Sn	300-550	(X. Wang et al., 2021)
Sulfuros metálicos de transición	MnS	750-850	(Geng et al., 2018; Y. Lu et al., 2018)
	CoS <sub>2</sub>	700-980	(Geng et al., 2018; S. J. Lu et al., 2020)
	MoS <sub>2</sub>	990-1300	(Geng et al., 2018; Y. Lu et al., 2018)

Además de identificar los compuestos más relevantes de cada grupo, la **Tabla 1** menciona la capacidad, que posee la batería después de una cierta cantidad de ciclos, y se menciona esta capacidad en un rango, ya que, variando la forma de sintetizar dicho material, para su aplicación como ánodo en LIBs, la capacidad teórica puede variar, según la forma en la que se sintetice cada compuesto y en las referencias mencionadas, se puede encontrar dicho proceso de síntesis.

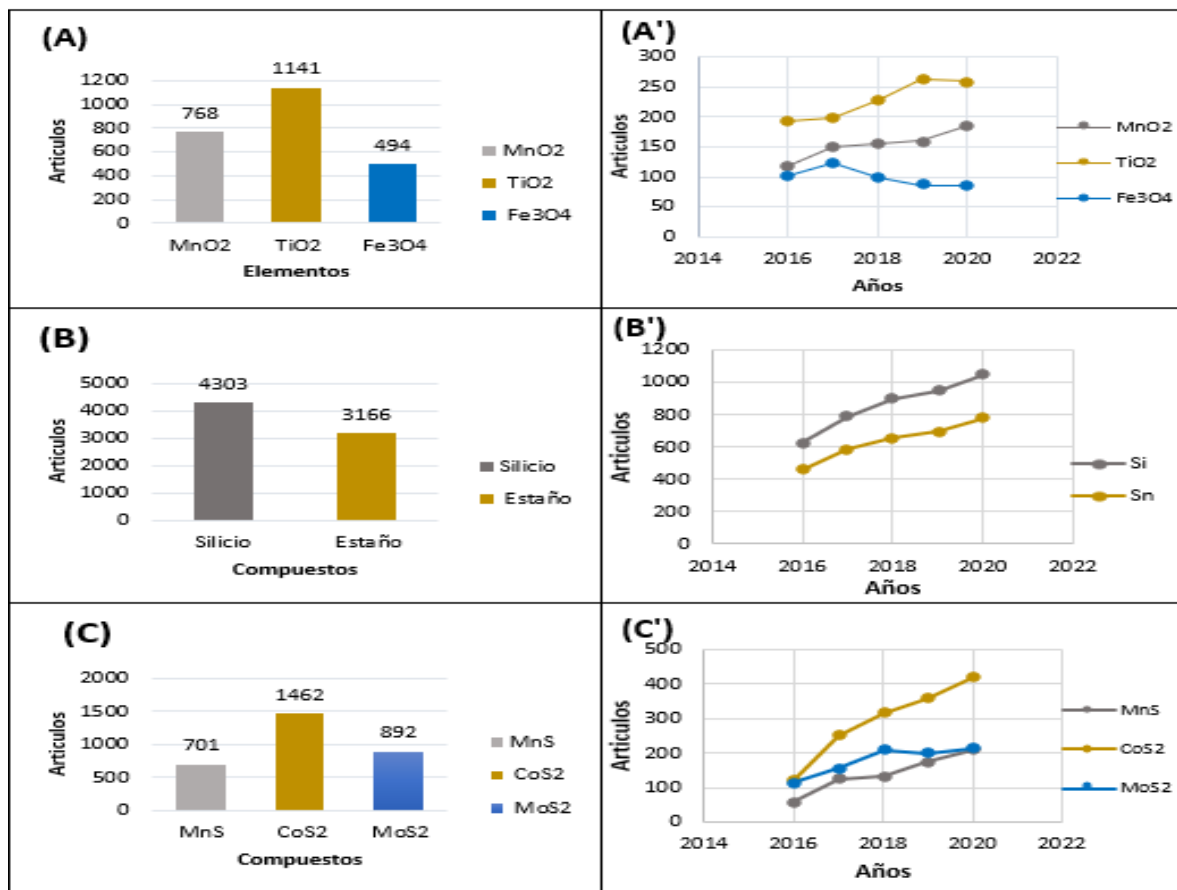
Teniendo identificados los posibles ánodos de los grupos seleccionados, se continua con el estudio bibliométrico, ahora utilizando ecuaciones de búsqueda, que se centran en el compuesto específico (óxidos metálicos, metales o sulfuros metálicos) con rGO como ánodo de las LIBs, estas ecuaciones pueden ser encontradas en el **Apéndice A**. Esta búsqueda se realiza con la intención de identificar la cantidad de artículos realizados en los últimos años (2016-2021) e identificar las

tendencias de investigación de cada uno de los compuestos con rGO seleccionados; estas tendencias se pueden observar en la **Figura 2**.

En la **Figura 2** se observa el comportamiento de los ánodos más relevantes de cada grupo en los últimos años, con estas gráficas se observó que el material que más se ha estudiado y tiene una tendencia de manera creciente a ser investigado es el de silicio con óxido grafítico reducido (Si/rGO).

**Figura 2**

*Histogramas y tendencias (la ' indica las tendencias), de los compuestos con rGO de cada uno de los grupos en los años referenciados (2016-2020)*



*Nota:* (A) y (A') son los compuestos del grupo de óxidos metálicos de transición. (B) y (B') grupo de metales que forman aleación con el Li. (C) y (C') grupo de sulfuros metálicos de transición.

Con la información investigada y obtenida del estudio bibliométrico, sobre los ánodos más relevantes en estos últimos años, se seleccionó el que sobresale entre estos, el cual es el ánodo a base de silicio (Si) con óxido grafitico reducido (rGO), debido a que es el ánodo que cuenta con mayor cantidad de artículos en los últimos años y, además, cuenta con una tendencia creciente de interés; teniendo esto claro, la investigación bibliográfica se centra en estudiar los diferentes métodos de obtención y síntesis de este material (Si-rGO), para ánodos de baterías litio-ion.

El silicio, entre todos los materiales potenciales para ánodos, se ha considerado una de las alternativas más prometedoras para la fabricación del ánodo de manera comercial esto se debe a sus atractivas ventajas, se tiene a disposición gran abundancia de este en la corteza terrestre, siendo rentable y amigable con el medio ambiente (P. Li et al., 2018). El silicio es un metal que tiene potenciales aplicaciones en la nanotecnología, lo cual lo hace el tipo de ánodo con mayor potencial debido a que las nuevas tecnologías en los diferentes campos de aplicación, desde los vehículos eléctricos hasta la telefonía móvil, exigen cada vez dispositivos de almacenamiento con mayores capacidades y de menor tamaño. Los nanomateriales de silicio en combinación con el óxido grafitico reducido se enfocan en mitigar problemas como: grietas inducidas por la tensión debido a la continua expansión/contracción del ánodo durante los ciclos de carga/descarga, interfase sólido-electrolito inestable, partículas de Silicio pulverizadas, electrodo desgastado que afecta el paso de la corriente (Benzait & Yuca, 2020). Para esta investigación el silicio se combina con el óxido grafitico reducido lo cual es benéfico para el rendimiento de las LIBs, debido a que el rGO da solución a los problemas de cambios de volumen del proceso de litiación/deslitiación, en el cual

el volumen suele aumentar debido a la inserción de los átomos de litio, para el ánodo de silicio se presentan cambios de volumen de (~ 400% asumiendo una aleación final de  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , lo que genera una fuerte tensión mecánica por la enorme expansión de volumen lo que conduce al agrietamiento y la pulverización del electrodo de Si, esto también tiene un resultado directo en la interrupción de las vías de transporte de electrones e iones a nivel de todo el electrodo, estos problemas se pueden solucionar desde el diseño del ánodo al crear una matriz donde el silicio se pueda incrustar en forma de nanofibras, nanotubos, entre otros, siendo el óxido grafitico reducido uno de los mejores materiales para la matriz del electrodo mejorando las propiedades que solo los ánodos de silicio presentan (Benzait & Yuca, 2020; K. Feng et al., 2018).

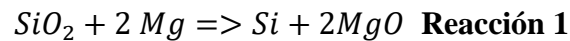
#### **4.2 Métodos de Síntesis del Ánodo Compuesto de Silicio/rGO**

De acuerdo con la información revisada, la investigación sobre los ánodos de baterías de iones de litio se inclina por el silicio y los compuestos de grafeno para la fabricación del electrodo negativo, debido a sus propiedades. Como este tipo de ánodo es el más investigado, para su fabricación se tienen diversos métodos de síntesis, estos buscan combinar convenientemente el silicio y el rGO, ya que hay algunos problemas cuando se generan combinaciones simples de estos. (M. S. Wang et al., 2018a) Otros objetivos del estudio de los métodos de síntesis es lograr un proceso que sea de fácil aplicación, de bajo costo y amigable con el medio ambiente con el fin de poder aplicarlo a escala industrial para satisfacer la alta demanda de estos dispositivos de almacenamiento de energía.

##### **4.2.1 Método de Reducción Magnesiotérmica**

Este proceso de fabricación permite preparar nanopartículas de silicio con estructuras únicas y, al mismo tiempo, es uno de los métodos más eficaces para poder investigar cómo la

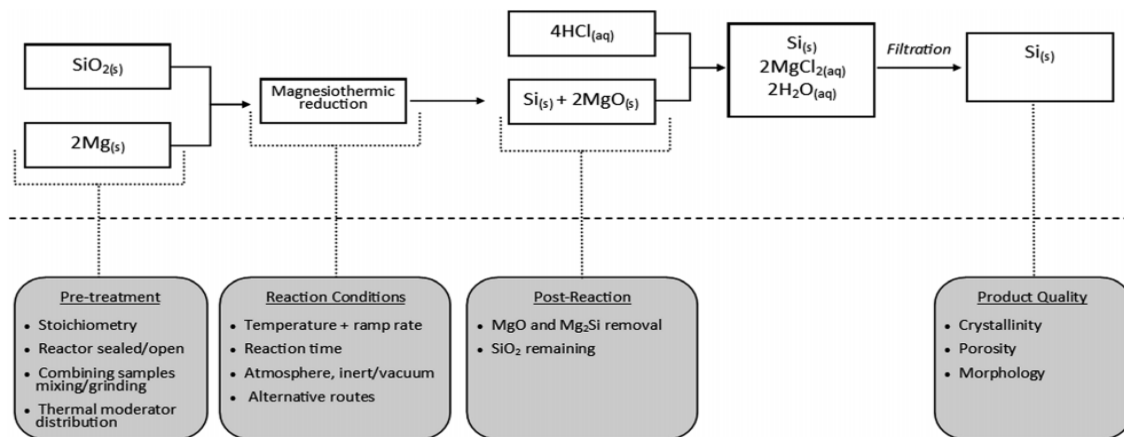
estructura de las nanopartículas de silicio afecta el rendimiento de los materiales anódicos. (T. Wang et al., 2021) De las ventajas más relevantes de la aplicación de la reducción magnesiotérmica es su eficacia para evitar las reacciones secundarias, que puedan extender el proceso de cierta manera. El proceso de reducción implica la reacción del magnesio con la sílice, lo que da lugar a un producto compuesto de magnesia (MgO) y silicio como se muestra en la **Reacción 1**.



Una de las ventajas del proceso es que la magnesia se elimina de manera fácil con HCl, lo cual permite conservar la morfología inicial de la sílice, pero con una mayor superficie que la plantilla de partida. (Entwistle et al., 2018); para poder evidenciar la reducción magnesiotérmica de manera esquemática la **Figura 3** muestra todos los parámetros a considerar, lo que da como resultado un mejor entendimiento de este proceso.

**Figura 3**

*Esquema de la reducción magnesiotérmica*



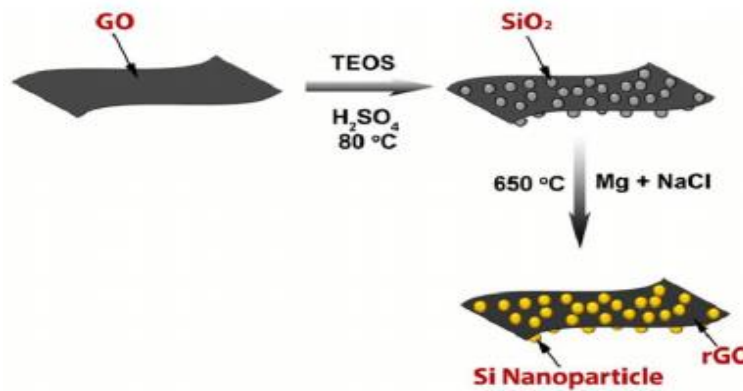
*Nota:* Tomado de Entwistle et al., 2018

Se pueden producir diferentes morfologías de nanopartículas de silicio, por ejemplo, Kannan et al., produjeron nanopartículas de silicio de un tamaño inferior a 10 nm en ambas caras

de una superficie de óxido de grafeno reducido (rGO) mediante un método de síntesis en dos pasos, como se ilustra en la **Figura 4**.

**Figura 4**

*Método de síntesis en dos pasos de nanopartículas de Si en rGO.*



*Nota.* Tomado de Kannan et al., 2016.

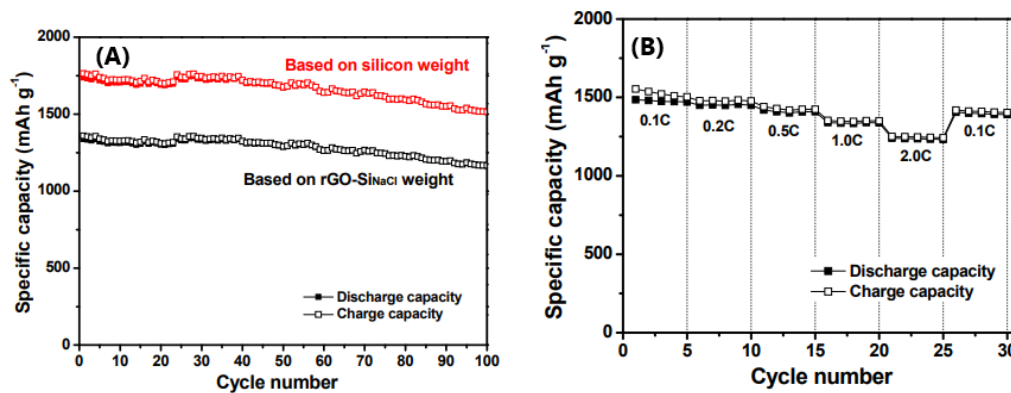
En el primer paso, las nanopartículas de sílice (SiO<sub>2</sub>) se hicieron crecer directamente sobre la superficie de GO utilizando un método sol-gel, seguido de un proceso de reducción magnesiotérmica, para reducir simultáneamente las nanopartículas de sílice y el GO. En este caso, se eligió el proceso de reducción magnesiotérmica debido a su baja temperatura de reacción (650°C) en comparación con el proceso de reducción carbotérmica que utiliza temperaturas de 1200°C. La temperatura de reacción magnesiotérmica es mucho más baja que el punto de fusión del silicio (1410 °C), lo que puede evitar la fusión del silicio y permitir la conservación de la morfología nanoestructurada. El cloruro de sodio (NaCl) se utilizó como eliminador de calor en el segundo paso, para evitar la formación de SiC, que es una impureza de la reacción exotérmica del magnesio metálico (Kannan et al., 2016).

En cuanto al desempeño electroquímico de estos materiales, las nanopartículas de Silicio sobre capas de (rGO) se registraron capacidades específicas, después de 100 ciclos, de 1055 mAh

$g^{-1}$ , como se muestra en la **Figura 5(A)**, la buena retención de la capacidad indica que el electrodo rGO-Si es altamente reversible, con una capa SEI estable, formada en la superficie del electrodo. Además, la unión covalente de las nanopartículas de silicio sobre el grafeno evita la segregación del silicio en caso de expansión/contracción del volumen del electrodo, lo que da lugar a un mayor rendimiento electroquímico.

### Figura 5

En (A) capacidades de carga y descarga del electrodo rGO/Si y (B) capacidades de descarga del electrodo rGO/Si con variación en la velocidad de descarga.



Nota: Tomado de Kannan et al., 2016.

El parámetro C hace referencia a la capacidad específica teórica de un material, para el caso del composite de Silicio y rGO es el promedio ponderado, es decir, depende de los porcentajes presentes de cada uno en el ánodo, como se muestra en la **Ecuación 1**, esta ecuación es necesaria para calcular la densidad de corriente, a la cual se somete el electrodo, como muestra la **Ecuación 2**.

$$\text{Ecuación 1: } C_{\text{composite}} = \%Si * C_{Si} + \%rGO * C_{rGO} \text{ (Ah } g^{-1}\text{)}$$

$$\text{Ecuación 2: Densidad C} = C_{\text{composite}} \text{ (Ah } g^{-1}\text{)} * X(h) = \text{Densidad C (A } g^{-1}\text{)}$$

Xiang et al. produjeron nanoesferas de silicio poroso, encapsulado con grafeno, preparadas mediante reducción magnesiocérmica, en la cual se utilizaron nanoesferas de sílice mesoporosa (MSN) y el GO fabricado por el método de Hummers, estos dos se sintetizaron mediante autoensamblaje electrostático para obtener (MSNs/GO), la aplicación de la reducción se hizo con  $Mg_2Si$  como fuente de Mg, dispusieron el MSNs/GO en un extremo del crisol y polvo de  $Mg_2Si$  en el otro extremo, a una distancia de 1,0 cm entre ellos, como se esquematiza en la **Figura 6**. El crisol se calentó a una velocidad de  $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ , hasta  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en atmósfera de Ar, durante 4 h, para permitir que el vapor de Mg reaccionara completamente con el MSNs/GO. Tras enfriar a temperatura ambiente, el producto se sumergió en una solución de ácido clorhídrico de  $1\text{ molL}^{-1}$  durante 4,0 h, para disolver selectivamente el MgO (Xiang et al., 2021). Las microestructuras obtenidas de estos nanocompuestos se pueden evidenciar en el **Apéndice B**.

### Figura 6

*Disposición de los reactivos MSN/GO y  $Mg_2Si$  para la reducción Magnesiocérmica*



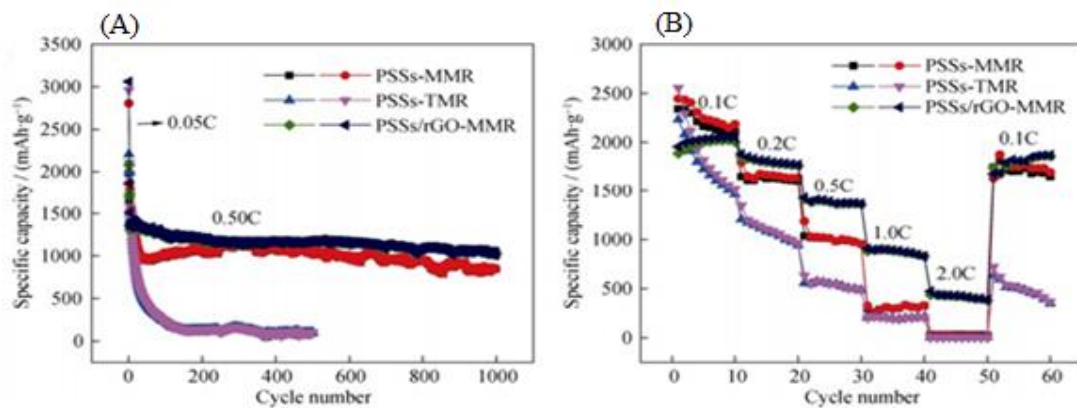
*Nota:* Tomada de Xiang et al., 2021

El material producido por Xiang et al. presenta una capacidad de  $1034\text{ mAhg}^{-1}$  a  $0.5\text{C}$  tras 100 ciclos, el rGO encapsulado estrechamente en la superficie del Si mejora la capacidad de transferencia de electrones del Si formando una red 3D altamente conductora compuesta por grafeno 2D. (Xiang et al., 2021) El comportamiento electroquímico, en ciclado prolongado (1000 ciclos), de este material se puede ver en la **Figura 7 (A)**, en la **Figura 7 (B)** se muestra el estudio de rate capability (ciclado a diferentes velocidades) para evaluar el desempeño de los ánodos donde el de mejor desempeño es PSSs/rGO-MMR. En la **Figura 7 (B)** se puede observar que el ánodo

PSS-MMR tiene una disminución de la capacidad específica con relación al aumento de la velocidad de ciclado al pasar de 0.1C a 2C en comparación con el composite con rGO PSSs/rGO-MMR, en el cual también se observa disminución de la capacidad, pero en menor proporción, lo que demuestra que la adición del rGO al electrodo mejora las propiedades electroquímicas de este.

### Figura 7

(A) Desempeño electroquímico de las muestras PSSs-MMR y PSSs/rGO-MMR. (B) Tasa de capacidad de PSSs-MMR y PSSs/rGO-MMR.



Nota: Tomada de Xiang et al., 2021. PSSs-MMR (Esferas de Silicio Porosas, obtenidas por magnesioterapia), PSSs/rGO-MMR (Nanoesferas de Si/rGO porosas, obtenidas por magnesioterapia)

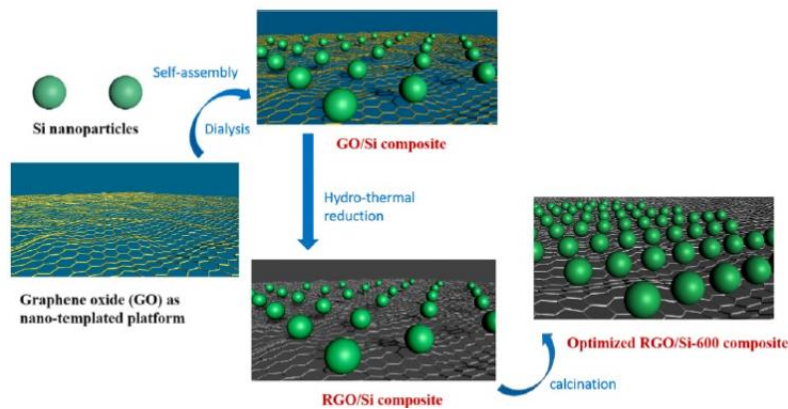
#### 4.2.2 Método de Autoensamblaje Simple de Nanopartículas de Silicio con rGO

Este método es de los de menor complejidad en su realización, ya que consiste en cubrir las nanopartículas de silicio con capas de rGO ensamblándolas para crear una estructura 3D, Liu et al. sintetizaron como material de electrodo del ánodo, un compuesto optimizado de Si@rGO por ensamblaje simple de plantillas, las cuales tienen como objetivo principal mitigar los efectos de la expansión volumétrica del silicio, el proceso realizado se puede observar gráficamente en la **Figura 8** donde se ilustra la síntesis del ánodo de Si@rGO, las microestructuras obtenidas se

pueden evidenciar en el **Apéndice B, Figuras A2 y A3**. Para fabricar este ánodo se realizó el ensamblaje de las plantillas y las nanopartículas con GO y luego se aplicó una reducción hidrotérmica, seguida de una calcinación para obtener el electrodo (L. Liu et al., 2019).

### Figura 8

*Ilustración gráfica para la síntesis del rGO/Si*

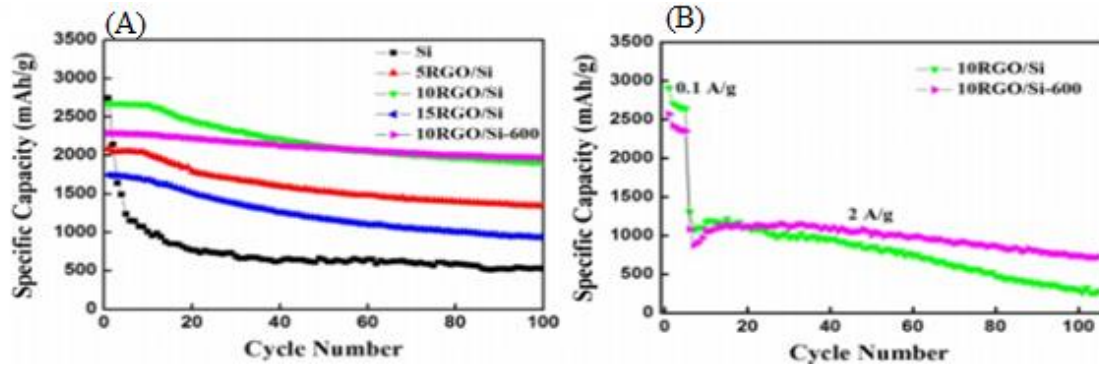


*Nota:* Tomado de L. Liu et al., 2019.

El material de Liu et al. presentó una capacidad reversible de  $2317 \text{ mAh g}^{-1}$  con una eficiencia inicial del 93,2% y una retención de la capacidad bastante alta del 85% tras 100 ciclos a una densidad de corriente de  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ , después de 100 ciclos, a una densidad de corriente razonablemente alta de  $2 \text{ A g}^{-1}$ , se registró una capacidad específica de  $628 \text{ mAh g}^{-1}$ . (L. Liu et al., 2019). En la **Figura 9(A)** y **Figura 9(B)** se puede ver el comportamiento de este material.

**Figura 9**

Capacidades específicas del electrodo (A) bajo 0,1 A/g (B) bajo 2 A/g.



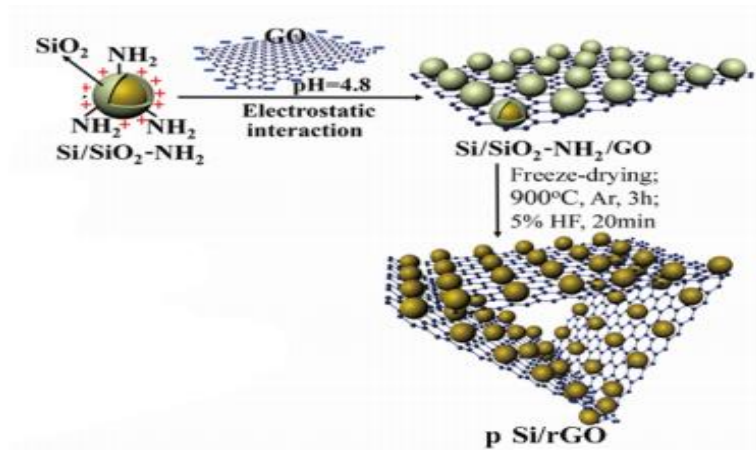
Nota: Tomado de L. Liu et al., 2019.

Graphene/Si Nanocomposites by Templated Assembly.

El autor M. S. Wang, realizó otro proceso de autoensamblaje, en el cual realizó una adecuada dispersión de 0,5 g de Si / SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (incluidos 0,36 g de Si) en 62,5 ml de solución de GO (2 mg / ml) mediante sonicación suficiente durante 1 h para formar una mezcla. Luego, la mezcla se agitó magnéticamente durante 8 h para finalizar el proceso de autoensamblaje electrostático. El resultado de este proceso daría como formación el electrodo de poros de Si / SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> / GO tal como lo muestra la ilustración en la **Figura 10** (M. S. Wang et al., 2018a). Posterior a esto para poder eliminar los compuestos extra como SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> y reducir el GO, se realiza por medio de un proceso de filtración y liofilización, junto a un tratamiento térmico a 900°C durante 3 h en Ar y lavado en solución de HF al 5% durante 15 min, obteniendo como resultado el electrodo poros de silicio y rGO (pSi/rGO) que se observa en la **Figura 10**.

**Figura 10**

*Proceso ilustrado de síntesis del ánodo pSi/rGO*

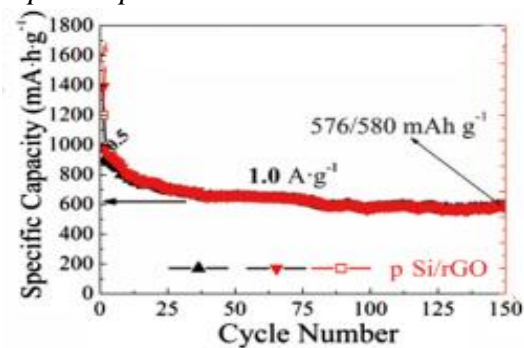


*Nota:* Tomado de M. S. Wang et al., 2018a.

Con la **Figura 11**, se puede observar la capacidades específicas que obtuvo el electrodo a determinados ciclos, a una densidad de corriente de 1 A/g. con esta figura aparte de tener las capacidades específicas ( 570 mAh g<sup>-1</sup>, a 150 ciclos), se observa que el electrodo tiene una buena estabilidad cíclica, después de los 60 ciclos, y esta caída que se presenta en estos primeros ciclos, es debido a que muchos iones Li<sup>+</sup> son consumidos por la formación de películas de la interfase solido-electrolito (SEI) (M. S. Wang et al., 2018a).

**Figura 11.**

*Rendimiento del ciclo del compuesto pSi/rGO con una densidad de corriente de 1 A/g*



*Nota:* Tomado de M. S. Wang et al., 2018a.

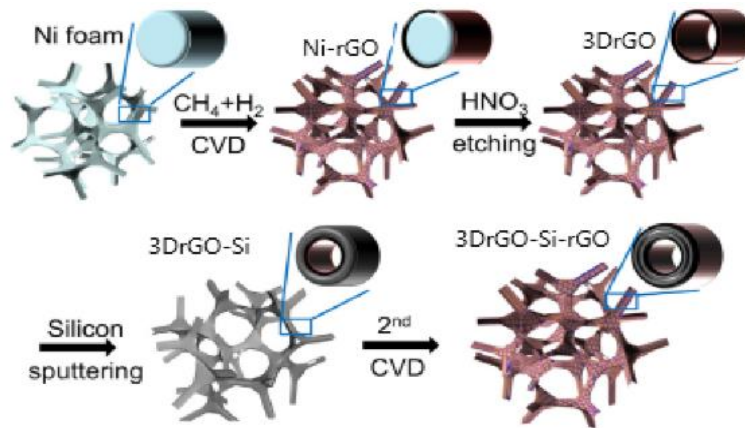
### 4.2.3 Método de Reducción por Deposición Química de Vapor

Los métodos de deposición química, conocido principalmente por sus siglas en inglés CVD (Chemical Vapor Deposition), son utilizados para sintetizar matrices conductoras o depositar otros materiales sobre estas matrices, para formar nanoestructuras híbridas (L. Wang et al., 2019). Este proceso de síntesis genera una estructura que asegura la uniformidad de dispersión de las nanopartículas, también proporciona vías de transporte cortas para los iones de litio. Sin embargo, presenta ciertas complejidades, debido a que un recubrimiento uniforme y el crecimiento directo de grafeno sobre Si mediante el método CVD son tediosos y desafiantes, debido a que la fase de carburo de silicio (SiC) tiende a formarse con facilidad en este método de síntesis (Majeed et al., 2020; L. Wang et al., 2019).

Feng et al. prepararon Si recubierto de rGO a través de CVD (en ambiente inerte de nitrógeno), como lo ilustra la **Figura 12**. Se cargó una espuma de Ni en el tubo CVD y se introdujeron  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  en una relación de flujo de 400: 50: 50 sccm. El  $CH_4$  se descompuso a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  y se obtuvo rGO de pocas capas después del proceso de enfriamiento. Luego, el Ni se eliminó mediante remojo en ácido nítrico al 10% (p/v), seguido de un lavado completo con agua desionizada. El silicio se depositó mediante pulverización catódica con magnetrón y siguió otro proceso de CVD que se realizó a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . Las propiedades químicas, morfológicas y estructurales se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X **Apéndice B Figura A2.4**. El 3DrGOSirGO preparado (10-14% en peso de Si) se cortó luego en discos circulares de 1,10 cm de diámetro y de un peso medio de  $0,35 \pm 0,03$  mg. Se puede lograr una mayor densidad de área de silicio presionando varios 3DrGOSirGO juntos, esto elimina los vacíos excesivos (Z. Feng et al., 2020).

**Figura 12.**

*Descripción grafica de síntesis del ánodo 3DrGO/Si/rGO*

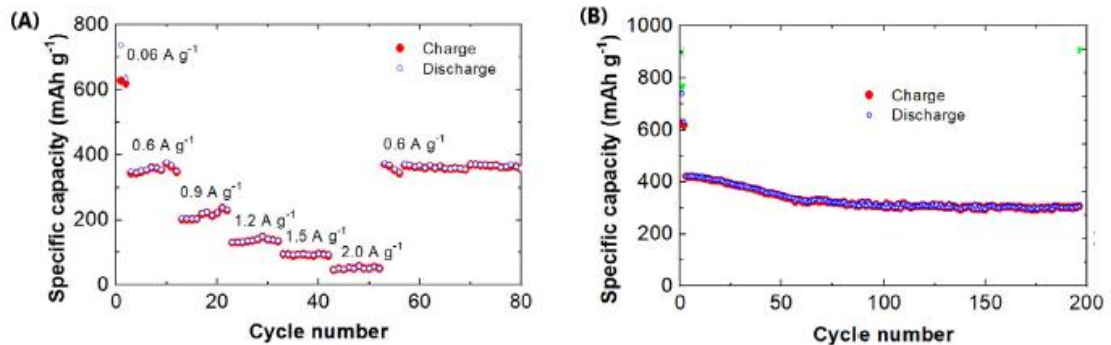


*Nota:* Tomada de Z. Feng et al., 2020

El desempeño electroquímico que el 3DrGO/Si/rGO exhibe se muestra en la **Figura 13(A)**, presenta una capacidad de  $360 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $0,6 \text{ A g}^{-1}$ , aunque la capacidad cae gradualmente a  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $2,0 \text{ A g}^{-1}$ , la capacidad vuelve a  $360 \text{ mAh g}^{-1}$ , lo cual indica una buena estabilidad del electrodo. Esa estabilidad de 3DrGO/Si/rGO sugiere que la pulverización relacionada con el Si se ha disminuido de manera eficiente. Para un ciclaje prolongado a  $0.5 \text{ A g}^{-1}$  como se muestra en la **Figura 13(B)** el 3DrGO/Si/rGO exhibe una capacidad inicial de  $420 \text{ mAh g}^{-1}$  y se mantiene a  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  después de 194 ciclos, mostrando una retención del 71%. En general, el electrodo 3DGrSiGr es capaz de retener una adecuada capacidad y presentan una muy buena estabilidad (Z. Feng et al., 2020).

**Figura 13**

En (A) el rendimiento del electrodo bajo diferentes densidades de corriente (B) Rendimiento del electrodo a una densidad de corriente de  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ .

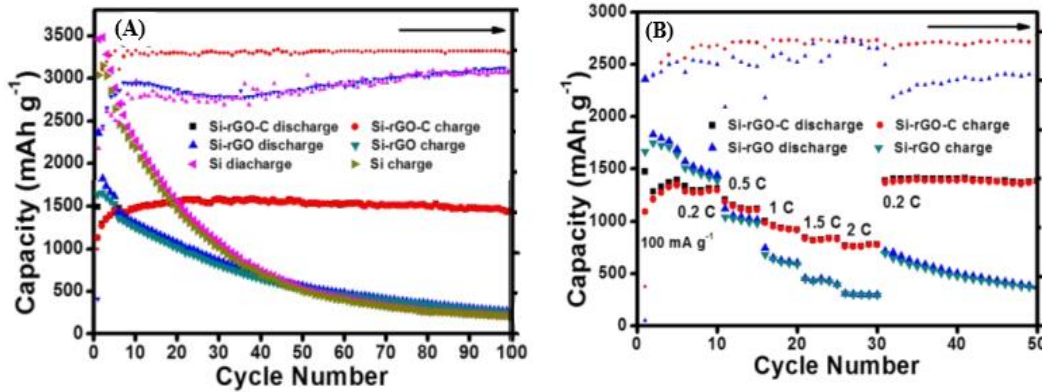


Nota: Tomado de Z. Feng et al., 2020.

Continuando con otro electrodo sintetizado por (K. Feng et al., 2018), este se basa en nanoalambres de Si anclados en nanohojas de rGO corrugadas. La síntesis del ánodo empieza con  $\text{SiCl}_4$ , evitando el uso de  $\text{SiH}_4$  debido a su toxicidad, también se usaron nanopartículas de níquel como catalizador, para el proceso de CVD en la formación de Si (K. Feng et al., 2018). Se utilizó un mecanismo sólido-sólido-vapor asistido por siliciuro. La reacción ocurrió a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , muy por debajo del punto eutéctico del sistema Ni-Si ( $993 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La estabilidad del electrodo rGO-Si (nanoalambres) mejoró en gran medida con respecto al electrodo de nanoalambres de Si sin rGO. Al ser ciclado a  $2 \text{ A g}^{-1}$  permaneció muy estable con una disminución mínima de la capacidad, dando una capacidad específica después de los 100 ciclos de  $442 \text{ mAh g}^{-1}$ , esto se observa en la **Figura 14**, que muestra las capacidades del electrodo Si/rGO. Debido a que las hojas de rGO corrugadas, en las que se encuentra anclado los nanoalambres de Si, ayudan a controlar la expansión volumétrica, manteniendo una buena conductividad de electrodo (K. Feng et al., 2018).

**Figura 14**

Capacidad específica del electrodo Si/rGO en (A) las capacidades específicas son a 2C y (B) varían las velocidades de carga y descarga.



Nota. Tomado de K. Feng et al., 2018

La **Tabla 2** resume las capacidades de los materiales discutidos por los tres métodos de síntesis más empleados para electrodos de Si y rGO, se puede apreciar como el método de síntesis que da unos mejores resultados (mayor capacidad específica) es el de reducción magnesiotérmica. Esta decisión se toma, comparando los valores de las capacidades específicas, a condiciones similares como lo son la cantidad de ciclos, las tasas de C (Ejemplo 0.2C, 1C o 2C) e incluso algunas microestructuras semejantes (como es tipo sándwich rGO/Si/rGO), donde el método de reducción magnesiotérmica sobresale de los métodos de CVD y auto ensamblaje; por capacidades como las que da el electrodo de (Kannan et al., 2016), o incluso el buen ciclado del electrodo de (Wei et al., 2019) que mantiene adecuada capacidad específica a densidades de corriente tan altas como 4.5C.

Asimismo, en la **Tabla 2** se observa que tanto el proceso de síntesis como el contenido de rGO afectan las propiedades electroquímicas del electrodo, como se analiza en los ánodos:

- Bowel Si/rGO para el método de reducción magnesiotérmica.
- rGO/Si/rGO, Si/rGO para el método de ensamblaje simple.

- 3DrGO/Si/rGO sándwich, Si/rGO NP para el metodo de CVD.

Donde estos muestran capacidades específicas inferiores en comparación a los otros electrodos, los cuales poseen una menor cantidad de rGO y mas altas capacidades específicas.

**Tabla 2.**

*Capacidades específicas dadas en (mAh g<sup>-1</sup>)*

Método de Síntesis	Ánodo	%rGO	Capacidad específica (mAh g <sup>-1</sup> )	Ciclos	Velocidad de Ciclado (xC)	Referencia
Magnesio termia	Grown rGO/Si	20.9	1055	100	2	(Kannan et al., 2016)
			1280	50	2	
	BlackBerry Si/rGO	6	497	100	2	(Xiang et al., 2021)
			500	50	2	
	rGO/Si/rGO spray	19	782	50	2	(Azeemi et al., 2019)
Bowel Si/rGO	36.20	450	100	1	(Al., 2018)	
		520	50	1		
Si/rGO	16.5	324	800	4.5	(Wei et al., 2019)	
		1295	50	1		
Ensamblaje Simple	rGO/Si-plantilla	17.8	627	100	2	(L. Liu et al., 2019)
			820	50	2	
	rGO/Si/rGO	80	542	100	2	(Lin et al., 2017)
			475	50	2	
Si/rGO	70.5	480	100	0.2	(Miao et al., 2018)	
		360	50	0.2		
p Si/rGO	40.3	385	100	2	(M. S. Wang et al., 2018b)	
		420	50	2		
CVD	Si/rGO	14.6	580	100	2	(Ding et al., 2017)
			635	50	2	
	3DrGO/Si/rGO sándwich	60	350	100	0.5	(Z. Feng et al., 2020)
			390	50	0.5	
	Nanoalambres Si/rGO	25.20	642	100	2	(K. Feng et al., 2018)
Si/rGO NP	55.2	442	100	1	(K. Feng, 2018)	
		610	50	1		

### 4.3 Condiciones óptimas de síntesis y operación, en la fabricación del ánodo Si/rGO en LIBs

Para encontrar las mejores condiciones de síntesis y operación del electrodo Si/rGO, se toma como referencia el proceso mostrado en la **Figura 3**, tomada de Entwistle *et al.*, que trata sobre un artículo de review especializado en algunos parámetros estándar, para realizar un proceso adecuado de reducción magnesiotérmica. Estos factores principales que afectan la reacción de reducción son la temperatura del proceso, la rampa de calentamiento, la atmósfera en la que se lleva a cabo la reacción y el tiempo.

El factor de la temperatura es sumamente importante, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, lo que significa que la temperatura real de reacción puede ser más alta que el valor experimental establecido. Esto queda de manifiesto en algunos casos, por ejemplo (Kannan *et al.*, 2016) donde se utiliza el NaCl como aditivo para controlar la temperatura de la reacción y prevenir la formación de fases no deseadas como SiC, que es perjudicial para el rendimiento del ánodo de silicio, debido a su naturaleza aislante y electroquímicamente inactiva. El rango de temperatura en el cual empieza la reducción magnesiotérmica es entre 400 y 540 °C, por lo cual la rampa de calentamiento que se utiliza para llegar a estos valores puede ser más rápida de lo necesario. Después de llegar a el rango de temperatura establecido anteriormente, se recomienda utilizar una rampa de calentamiento entre 3 y 5 °C/min (como lo realizan los autores (Wei *et al.*, 2019) y (Xiang *et al.*, 2021)), hasta llegar a una temperatura de entre 600 y 800°C. Una vez establecida la temperatura, es también fundamental el tiempo que se debe mantener para realizar adecuadamente el proceso, para ello el tiempo mínimo recomendado es de 2 horas, ya que se ha demostrado que el rendimiento de silicio se estabiliza más allá de este tiempo. Definidos estos parámetros es

posible formar poros o nanopartículas de Si sin impurezas o con la menor cantidad de estas, conservando el tipo de morfología de la sílice ( $\text{SiO}_2$ ). (Entwistle et al., 2018)

Teniendo definido los parámetros básicos de este proceso, se registró en la **Tabla 3** los factores relevantes, que permiten obtener materiales con buenas propiedades electroquímicas (capacidad específica, resistencia a la expansión volumétrica, buenas propiedades de ciclado, entre otros), con el fin de encontrar, condiciones de operación adecuadas para su fabricación teniendo en cuenta los parámetros suministrados anteriormente y también los factores electroquímico, económicos, industriales y ambientales.

**Tabla 3.**

*Condiciones de operación de los electrodos sintetizados por magnesioterapia.*

Composite	%rGO	Fuente Si	Fuente Mg	Relación Mg/Si o Molar	Reactivos Add	T[°C]	Rampa T [°C/min]	tiempo [h]	Etapas Adicionales
rGO/Si Grown	20.9	Nano parituculas $\text{SiO}_2$	Polvo de Mg	Mg/ Si 2:1	NaCl	650	4	2	
BlackB Si/rGO	6	Nano esferas de $\text{SiO}_2$	Mg2Si sintetizado	0.3g Si/GO * 0.4g $\text{Mg}_2\text{S}$		800	5	4	Síntesis $\text{Mg}_2\text{Si}$
rGO/Si/rGO spray	19	$\text{SiO}_2$ seco triturado	Mg en polvo	$\text{SiO}_2$ : Mg ¼ 1: 2		670	3	2	Reducción GO a rGO
Bowel Si/rGO	36.20	$\text{SiO}_2$ coloidal	Mg	Mg / $\text{SiO}_2$ -rGO1:1		650	5	4	
Si/rGO	16.5	$\text{SiO}_2$ polvo	Mg en polvo	0.3g Si * 0.36g Mg	PDD A	800	5	6	

Inicialmente se realiza un análisis global de la **Tabla 3**, donde se observa que los 5 electrodos se prepararon dentro del rango de temperatura establecido (600 a 800 °C) y se mantuvieron por un tiempo de 2h o más, otro punto que se resalta de la tabla es que, en general, la fuente de Silicio es  $\text{SiO}_2$ . Posteriormente, se lleva a cabo un análisis, comparando las condiciones

de operación (**Tabla 3**) y las propiedades electroquímicas (**Tabla 2**), agregando también la densidad de corriente a la cual fue ciclada la batería (**Tabla 4**).

**Tabla 4.**

*Ccomposite y Densidad de corriente de los electrodos.*

Electrodo	C <sub>composite</sub> [mAh/g]	Densidad de Corriente [A/g]	Capacidad Específica [mAh/g]
rGO/Si Grown	881	1.780	1280
BlackB Si/rGO	945	1.890	500
rGO/Si/rGO espray	820	1.640	782
Bowel Si/rGO	535	1.070	520
Si/rGO	923	4.100	324

Como se observa en las **Tablas 2 y 4**, el electrodo con mejor capacidad específica, a densidades de corriente muy semejantes, es el Si/rGO Grown, en el cual el electrodo tiene un porcentaje de 20.9 de rGO, su proceso a temperatura de 650°C, una rampa de calentamiento de 4°C / min y tiempo de 2 horas, este electrodo tiene como extra agregar NaCl en la etapa de la reacción, para poder controlar el aumento de la temperatura y así mantener estable el proceso.

Y aunque en la **Tabla 2**, hay más capacidades específicas llamativas como la del electrodo Si/rGO cnt, tienen en contra factores como la economía e industrialización, debido a que en la fabricación de este ánodo a diferencia de otros como el Si/rGO Grown, se realizan a temperaturas más altas (800°C), se mantienen por más tiempo (6h) y se utilizan aditivos adicionales en su proceso de síntesis (PDDA); por lo cual, los gastos que generan la elaboración de este electrodo serían mayores y su industrialización más difícil. Esto mismo pasa con el ánodo BlackBerry Si/rGO, que además de no tener una capacidad superior a los electrodos mencionados anteriormente, su síntesis es a altas temperaturas (800°C), por un tiempo prolongado de 4 horas y

además un proceso adicional para sintetizar la fuente de  $Mg_2Si$ . Y aunque el electrodo Si/rGO/Si spray mantiene una baja temperatura de reducción y un tiempo mínimo, los gastos adicionales como sintetizar el rGO por separado, no es muy favorable, pero sí tiene para resaltar la rampa de calentamiento que, como se mencionó, es lenta, lo que favorece la completa formación de Si.

Luego de realizar los análisis, sobre los diferentes parámetros de síntesis de cada ánodo y sus resultados, en términos de capacidad específica, se considera que las condiciones óptimas de síntesis, de acuerdo con los electrodos estudiados, serían:

- Aquellas en las que el proceso de reducción del Si y del rGO estén en el mismo proceso de magnetotermia, por razones económicas.
- Que la temperatura, y el tiempo que esta se mantendrá, ya que no solo afecta a las propiedades electroquímicas, sino también a su costo en la producción, esté entre 600 y 650°C, y el tiempo de 2 a 3 h, debido a que, como mostraron algunos electrodos, la reducción del Si y el rGO se dio adecuadamente (en un ambiente de Ar).

Se considera que estas condiciones de operación son las adecuadas para poder sintetizar un ánodo de buenas propiedades electroquímicas, buscando que sea un proceso industrializable, económico y con compuestos poco contaminantes.

## 5. Conclusiones

De acuerdo con estudio bibliométrico realizado, se encontró que el ánodo compuesto por Si/rGO es el tipo de electrodo con mayor investigación en los últimos años (2016-2021), superando por cuatro veces a los electrodos más buscados de cada grupo de compuestos, debido a que la combinación de las propiedades electroquímicas y mecánicas de estos materiales contribuye a la formación de un composite con características superiores.

El método más apropiado para sintetizar el ánodo de Si/rGO es el proceso de magnesiotermia, debido a que los electrodos realizados por esta síntesis dan las mejores propiedades electroquímicas (capacidades específicas, ciclado, estabilidad, entre otras) lo que genera un gran interés para su aplicación en las LIBs.

De acuerdo con los artículos presentados en el proyecto, se decide que, para una síntesis adecuada, es necesario la reducción de la Sílice y el GO simultáneamente durante el proceso de magnesiotermia, a una temperatura de 600-650 °C, por un tiempo de 2 horas, esto se debe realizar a una rampa de 3-5 °C/min después de alcanzar 400 a 540 °C, temperatura a la cual inicia la reacción. Lo más conveniente es no tener etapas adicionales para no generar sobre costos o complejidad en el proceso, pero sí es recomendable el uso de aditivos como el NaCl, ya que, debido a la naturaleza exotérmica del proceso, este evita que se generen fases indeseables. También se debe considerar agregar procesos de lavado (con HF y HCl) para eliminar y limpiar impurezas del electrodo final.

### Referencias

- Al., T. Z. et. (2018). Engineering of bowel-like rGO@Si architecture for improved lithium-ion battery via synergistic effect. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *Li*, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aad7de>.
- Azeemi, R. Y., Ergün, R., Taşdemir, A., Alkan Gürsel, S., & Yürüm, A. (2019). A simple spray assisted method to fabricate high performance layered graphene/silicon hybrid anodes for lithium-ion batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(36), 20267–20277. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.200>
- Benzait, Z., & Yuca, N. (2020). Synergistic effect of carbon nanomaterials on a cost-effective coral-like Si/rGO composite for lithium ion battery application. *Electrochimica Acta*, *339*, 135917. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135917>
- Cheng, H., Shapter, J. G., Li, Y., & Gao, G. (2021). Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, *57*, 451–468. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.056>
- Ding, X., Wang, H., Liu, X., Gao, Z., Huang, Y., Lv, D., He, P., & Huang, Y. (2017). Advanced anodes composed of graphene encapsulated nano-silicon in a carbon nanotube network. *RSC Advances*, *7*(26), 15694–15701. <https://doi.org/10.1039/C7RA01877K>
- El Kharbachi, A., Zavorotynska, O., Latroche, M., Cuevas, F., Yartys, V., & Fichtner, M. (2020). Exploits, advances and challenges benefiting beyond Li-ion battery technologies. *Journal of Alloys and Compounds*, *817*, 153261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153261>
- Entwistle, J., Rennie, A., & Patwardhan, S. (2018). A review of magnesiothermic reduction of

silica to porous silicon for lithium-ion battery applications and beyond. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(38), 18344–18356. <https://doi.org/10.1039/c8ta06370b>

Fan, Y., Chen, X., Zhang, K., Rong, J., & Yu, X. (2021). A coordinated regulation strategy to improve electronic conductivity and Li-ion transport for TiO<sub>2</sub> lithium battery anode materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 860, 158282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158282>

Feng, K. (2018). *Advanced Silicon-based Electrodes for Rechargeable Lithium-ion Batteries*.

Feng, K., Li, M., Liu, W., Kashkooli, A. G., Xiao, X., Cai, M., & Chen, Z. (2018). Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications. *Small*, 14(8). <https://doi.org/10.1002/smll.201702737>

Feng, Z., Huang, C., Fu, A., Chen, L., Pei, F., He, Y., Fang, X., Qu, B., Chen, X., Ng, A. M. C., & Cui, J. (2020). A three-dimensional network of graphene/silicon/graphene sandwich sheets as anode for Li-ion battery. *Thin Solid Films*, 693(March 2019), 137702. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137702>

Geng, P., Zheng, S., Tang, H., Zhu, R., Zhang, L., Cao, S., Xue, H., & Pang, H. (2018). Transition Metal Sulfides Based on Graphene for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Energy Materials*, 8(15), 1–26. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703259>

Huang, Y., Yu, R., Mao, G., Yu, W., Ding, Z., Cao, Y., Zheng, J., Chu, D., & Tong, H. (2020). Unique FeP@C with polyhedral structure in-situ coated with reduced graphene oxide as an anode material for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 841, 155670. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155670>

- Jana, A., Scheer, E., & Polarz, S. (2017). Synthesis of graphene-transition metal oxide hybrid nanoparticles and their application in various fields. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8(1), 688–714. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.74>
- Kannan, A. G., Kim, S. H., Yang, H. S., & Kim, D. W. (2016). Silicon nanoparticles grown on a reduced graphene oxide surface as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 6(30), 25159–25166. <https://doi.org/10.1039/c5ra27877e>
- Lang, J., Zhang, X., Liu, B., Wang, R., Chen, J., & Yan, X. (2018). The roles of graphene in advanced Li-ion hybrid supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 27(1), 43–56. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.11.020>
- Li, B., Zheng, J., Zhang, H., Jin, L., Yang, D., Lv, H., Shen, C., Shellikeri, A., Zheng, Y., Gong, R., Zheng, J. P., & Zhang, C. (2018). Electrode Materials, Electrolytes, and Challenges in Nonaqueous Lithium-Ion Capacitors. *Advanced Materials*, 30(17), 1–19. <https://doi.org/10.1002/adma.201705670>
- Li, P., Zhao, G., Zheng, X., Xu, X., Yao, C., Sun, W., & Dou, S. X. (2018). Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications. *Energy Storage Materials*, 15(July), 422–446. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.07.014>
- Li, Xianglong, & Zhi, L. (2018). Graphene hybridization for energy storage applications. *Chemical Society Reviews*, 47(9), 3189–3216. <https://doi.org/10.1039/c7cs00871f>
- Li, Xueying, Chen, L., Qu, Y., & Ma, Y. (2018). Carbon-assisted conversion reaction-based oxide nanomaterials for lithium-ion batteries. *Sustainable Energy and Fuels*, 2(6), 1124–1140. <https://doi.org/10.1039/c7se00620a>

- Lin, N., Xu, T., Li, T., Han, Y., & Qian, Y. (2017). Controllable Self-Assembly of Micro-Nanostructured Si-Embedded Graphite/Graphene Composite Anode for High-Performance Li-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(45), 39318–39325.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b10639>
- Liu, L., Li, X., Zhang, G., Zhang, Z., Fang, C., Ma, H., Luo, W., & Liu, Z. (2019). Enhanced Stability Lithium-Ion Battery Based on Optimized Graphene/Si Nanocomposites by Templated Assembly. *ACS Omega*, 4(19), 18195–18202.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02089>
- Liu, X., Huang, J. Q., Zhang, Q., & Mai, L. (2017). Nanostructured Metal Oxides and Sulfides for Lithium–Sulfur Batteries. *Advanced Materials*, 29(20).  
<https://doi.org/10.1002/adma.201601759>
- Lu, S. J., Wang, Z. T., Zhang, X. H., He, Z. J., Tong, H., Li, Y. J., & Zheng, J. C. (2020). In Situ-Formed Hollow Cobalt Sulfide Wrapped by Reduced Graphene Oxide as an Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(2), 2671–2678. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18931>
- Lu, Y., Yu, L., & Lou, X. W. (David). (2018). Nanostructured Conversion-type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chem*, 4(5), 972–996.  
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.01.003>
- Majeed, M. K., Saleem, A., Ma, X., & Ma, W. (2020). Clay-derived mesoporous Si/rGO for anode material of lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 848, 156590.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156590>
- Miao, F., Miao, R., Wu, W., Cong, W., Zang, Y., & Tao, B. (2018). A stable hybrid anode of

- graphene/silicon nanowires array for high performance lithium-ion battery. *Materials Letters*, 228, 262–265. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.029>
- Morales-Narváez, E., Sgobbi, L. F., Machado, S. A. S., & Merkoçi, A. (2017). Graphene-encapsulated materials: Synthesis, applications and trends. *Progress in Materials Science*, 86, 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.01.001>
- Park, A. R., Nam, M. G., Kim, A. Y., Kim, K. S., Sher Shah, M. S. A., Lee, J. Y., Kim, W. J., Lee, J. K., & Yoo, P. J. (2017). Si/Co-CoSi<sub>2</sub>/reduced graphene oxide ternary nanocomposite anodes for Li-Ion batteries with enhanced capacity and cycling stability. *Journal of Alloys and Compounds*, 724, 1134–1142. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.119>
- Ray, S. C. (2015). Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*, ii, 39–55. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-37521-4.00002-9>
- Ren, H., Wang, W., Woo Joo, S., Sun, Y., & Gu, C. (2019). Preparation of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@reduced graphene oxide nanocomposite for high-capacity Li-ion battery anodes. *Materials Research Bulletin*, 111(May 2018), 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.043>
- Rosaiah, P., Zhu, J., Hussain, O. M., Liu, Z., & Qiu, Y. (2018). Well-dispersed rod-like LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles on reduced graphene oxide with excellent electrochemical performance for Li-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 811(February), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.026>
- Simón, M., Benítez, A., Caballero, A., Morales, J., & Vargas, O. (2018). Untreated natural graphite as a graphene source for high-performance Li-Ion batteries. *Batteries*, 4(1), 1–9.

<https://doi.org/10.3390/batteries4010013>

Sommerville, R., Shaw-Stewart, J., Goodship, V., Rowson, N., & Kendrick, E. (2020). A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, 25, e00197. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00197>

Sundén, B. (2019). Battery technologies. *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*, 57–79.

<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816950-6.00004-x>

Torabi, F., & Ahmadi, P. (2020). Lithium-based batteries. In *Simulation of Battery Systems*.

<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816212-5.00012-x>

Wang, L., Han, J., Kong, D., Tao, Y., & Yang, Q. H. (2019). Enhanced Roles of Carbon Architectures in High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Nano-Micro Letters*, 11(1), 1–23.

<https://doi.org/10.1007/s40820-018-0233-1>

Wang, M. S., Wang, Z. Q., Jia, R., Yang, Y., Zhu, F. Y., Yang, Z. L., Huang, Y., Li, X., & Xu, W. (2018a). Facile electrostatic self-assembly of silicon/reduced graphene oxide porous composite by silica assist as high performance anode for Li-ion battery. *Applied Surface Science*, 456(April), 379–389. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.147>

Wang, M. S., Wang, Z. Q., Jia, R., Yang, Y., Zhu, F. Y., Yang, Z. L., Huang, Y., Li, X., & Xu, W. (2018b). Facile electrostatic self-assembly of silicon/reduced graphene oxide porous composite by silica assist as high performance anode for Li-ion battery. *Applied Surface Science*, 456, 379–389. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.147>

Wang, T., Ji, X., Wu, F., Yang, W., Dai, X., Xu, X., Wang, J., Guo, D., & Chen, M. (2021). Facile fabrication of a three-dimensional coral-like silicon nanostructure coated with a

C/rGO double layer by using the magnesiothermic reduction of silica nanotubes for high-performance lithium-ion battery anodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 863, 158569. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158569>

Wang, W., Song, X., Gu, C., Liu, D., Liu, J., & Huang, J. (2018). A high-capacity NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@reduced graphene oxide nanocomposite Li-ion battery anode. *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.097>

Wang, X., Zhu, S., Dong, X., Huang, H., & Qi, M. (2021). Ionic liquid assisted electrospinning synthesis for ultra-uniform Sn@ mesoporous carbon nanofibers as a flexible self-standing anode for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 866. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158984>

Wei, Q., Liu, G. C., Zhang, C., Hong, X. J., Song, C. L., Yang, Y., Zhang, M., Huang, W., & Cai, Y. P. (2019). Novel honeycomb silicon wrapped in reduced graphene oxide/CNT system as high-stability anodes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 317, 583–593. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.024>

Xiang, B., An, W. L., Fu, J. J., Mei, S. X., Guo, S. G., Zhang, X. M., Gao, B., & Chu, P. K. (2021). Graphene-encapsulated blackberry-like porous silicon nanospheres prepared by modest magnesiothermic reduction for high-performance lithium-ion battery anode. *Rare Metals*, 40(2), 383–392. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01528-9>

Xiong, R., Pan, Y., Shen, W., Li, H., & Sun, F. (2020). Lithium-ion battery aging mechanisms and diagnosis method for automotive applications: Recent advances and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 131(5), 110048. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110048>

Xu, H., Sun, Z., & Chen, J. (2020). Graphene-based anode materials for lithium-ion batteries. In *Emerging 2D Materials and Devices for the Internet of Things*. INC.

<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818386-1.00006-0>

Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M., & Pasaoglu, G. (2018). The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89(March),

292–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>

## Apéndices

### Apéndice A Ecuaciones de búsqueda

**Ecuación 1.1** Ecuación de búsqueda del tema general, baterías Li-ion con rGO en el ánodo.

TITLE-ABS-KEY ( li-ion AND batteries AND with AND reduced AND graphene AND oxide ) ) AND ( anode ) AND ( LIMIT-TO ( PUBSTAGE , "final" ) ) AND ( LIMIT-TO ( PUBYEAR , 2020 ) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR , 2019 ) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR , 2018 ) ) AND ( LIMIT-TO ( DOCTYPE , "ar" ) OR LIMIT-TO ( DOCTYPE , "re" ) ) AND ( LIMIT-TO ( SUBJAREA , "MATE" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA , "CHEM" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA , "CENG" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA , "ENGI" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA , "ENER" ) ) AND ( LIMIT-TO ( LANGUAGE , "English" ) )

**Ecuación 1.2** Ecuación de búsqueda para ánodos de Si con rGO

(TITLE-ABS-KEY(lithium ion batteries)) AND (((anode)) AND (reduced graphene oxide)) AND (silicon) AND ( LIMIT-TO ( DOCTYPE,"ar" ) OR LIMIT-TO ( DOCTYPE,"re" ) ) ) AND ( LIMIT-TO ( SUBJAREA,"MATE" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA,"CHEM" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA,"ENER" ) ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA,"ENGI" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA,"CENG" ) ) ) AND ( LIMIT-TO ( PUBYEAR,2020) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR,2019) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR,2018) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR,2017) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR,2016) )

**Ecuación 1.3** Ecuación de búsqueda para ánodos de MnS con rGO

(TITLE-ABS-KEY(lithium ion batteries)) AND (((anode)) AND (reduced graphene oxide)) AND (manganese AND sulfide) AND ( LIMIT-TO ( DOCTYPE,"ar" ) OR LIMIT-TO ( DOCTYPE,"re" ) ) AND ( LIMIT-TO ( SUBJAREA,"MATE" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA,"CHEM" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA,"ENER" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA,"ENGI" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA,"CENG" ) ) AND ( LIMIT-TO ( PUBYEAR,2020) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR,2019) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR,2018) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR,2017) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR,2016) )

**Ecuación 1.4** Ecuación de búsqueda para ánodos de TiO<sub>2</sub> con rGO

(TITLE-ABS-KEY(lithium ion batteries)) AND (((anode)) AND (reduced graphene oxide)) AND (titanium AND dioxide) AND ( LIMIT-TO ( DOCTYPE,"ar" ) OR LIMIT-TO ( DOCTYPE,"re" ) ) AND ( LIMIT-TO ( SUBJAREA,"MATE" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA,"CHEM" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA,"ENER" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA,"ENGI" ) OR LIMIT-TO ( SUBJAREA,"CENG" ) ) AND ( LIMIT-TO ( PUBYEAR,2020) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR,2019) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR,2018) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR,2017) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR,2016) )

**Ecuación 1.5** Ecuación extra de búsqueda para ánodos de Si con rGO

( TITLE-ABS-KEY ( lithium AND ion AND batteries ) ) AND ( ( ( anode AND materials ) ) AND ( si@rgo ) ) AND ( silicon AND anode AND synthesis AND methods ) AND ( LIMIT-TO ( PUBYEAR , 2021 ) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR , 2020 ) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR , 2019 ) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR , 2018 ) OR LIMIT-TO ( PUBYEAR , 2016 ) ) AND ( LIMIT-TO ( DOCTYPE , "ar" ) OR LIMIT-TO ( DOCTYPE , "re" ) ) AND ( LIMIT-TO (

EXACTKEYWORD , "Lithium-ion Batteries" ) OR LIMIT-TO ( EXACTKEYWORD , "Anodes" ) OR LIMIT-TO ( EXACTKEYWORD , "Silicon" ) OR LIMIT-TO ( EXACTKEYWORD , "Graphene" ) ) AND ( LIMIT-TO ( LANGUAGE , "English" )

**Tabla A.**

*Términos usados en las ecuaciones de búsqueda.*

<b>TÉRMINO</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>
<b>TITLE-ABS-KEY</b>	Article title, Abstract, Keywords, después de escribir las palabras de interés y antes de dar click en buscar, se selecciona este parámetro.
<b>AND</b>	Es un conector, para realizar las búsquedas, se puede escribir o no, debido a que Scopus lo genera automáticamente en caso de no hacerlo.
<b>LIMIT-TO</b>	Limitado a, funciona para añadir parámetros de búsqueda, para tener resultados más concretos.
<b>PUBYEAR</b>	Año de publicación, se seleccionan los años en los cuales fue publicado el artículo.
<b>DOCTYPE</b>	Tipo de documento, se genera al seleccionar un tipo de Documento como artículos, documentos de revisión, capítulos de libros.
<b>ar</b>	Article, Documento tipo Artículo
<b>re</b>	Review, Documentos de revisión de literatura científica
<b>SUBJAREA</b>	Subject Area, Área de la temática, se genera al selecciona un

---

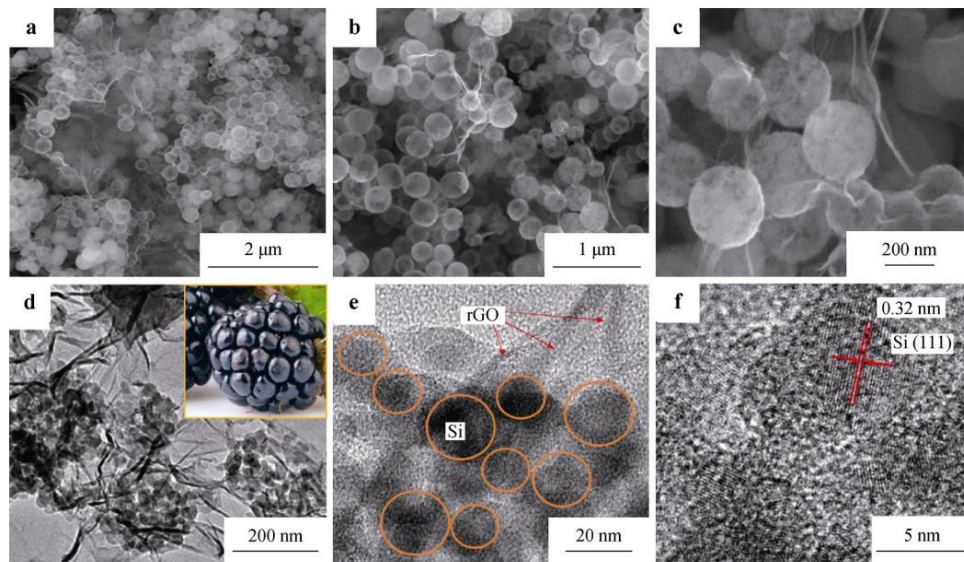
	área de interés, como ciencia de los materiales, ingeniería, entre otras.
<b>MATE</b>	Materials Science, ciencia de los materiales
<b>CHEM</b>	Chemistry, química
<b>CENG</b>	Chemical Engineering, ingeniería química
<b>ENER</b>	Energy, energía.
<b>ENGI</b>	Engineering, Ingeniería.
<b>LANGUAGE</b>	Se genera automáticamente, al seleccionar un idioma en específico, para los resultados.
<b>English</b>	Indica que los resultados se han filtrado, solo en el idioma inglés.
<b>LIBs</b>	Hace referencia a las baterías de litio ion por sus siglas en inglés (lithium ion batteries).
<b>rGO</b>	Hace referencia al óxido gráfitico reducido por sus siglas en inglés (Reduced graphitic oxide).

---

**Apéndice B Resultados obtenidos en la microestructura del composite de los ánodos****Figura A2.1**

*Caracterización de la estructura del electrodo tipo nanoesferas de silicio poroso mediante SEM*

*(a-c); TEM (d-e) HRTEM.*



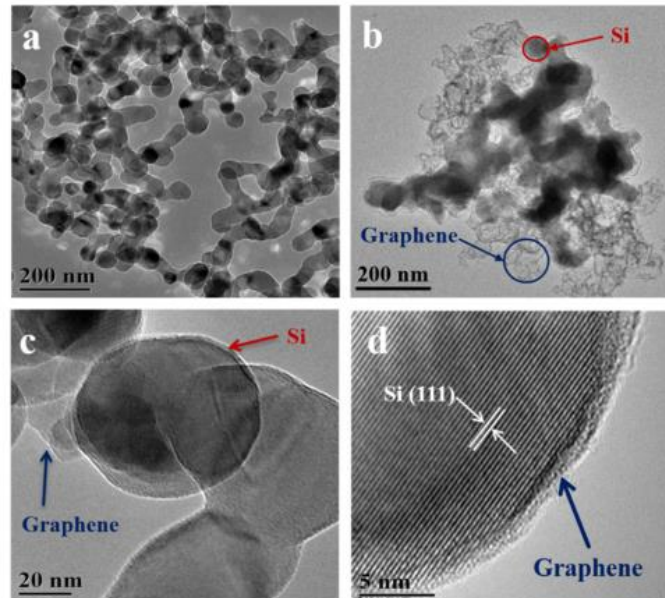
*Nota:* Adaptado de Graphene-encapsulated blackberry-like porous silicon nanospheres prepared by modest magnesiothermic reduction for high-performance lithium-ion battery

Resultados en la microestructura del ánodo con morfología Blackberry sintetizado por medio de reducción magnesiotérmica de la sílice y el rGO.

**Figura A2.2**

*Imágenes SEM de (a) óxido de grafeno; (b) P-Si; (c) 10rGO/*

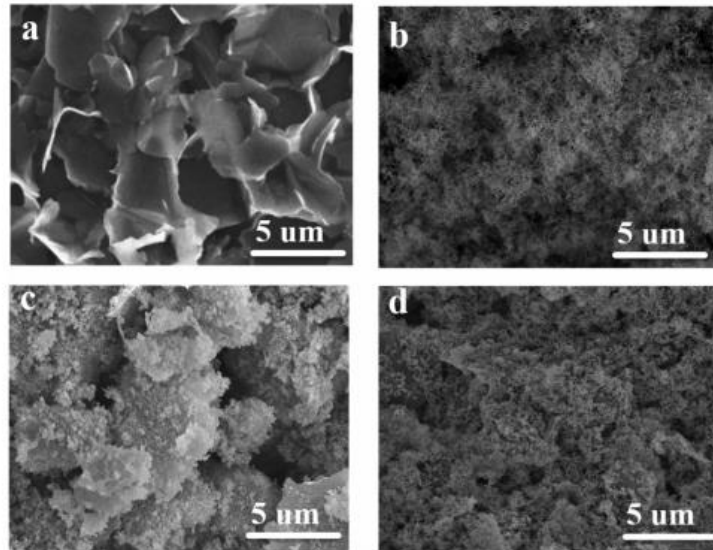
*Si, y (d) 10rGO/Si-600.*



*Nota:* Adaptado de Enhanced Stability Lithium-Ion Battery Based on Optimized Graphene/Si Nanocomposites by Templated Assembly

**Figura A2.3**

*Imágenes TEM de (a) Si puro y (b-d) 10rGO/Si-600 a diferentes resoluciones.*

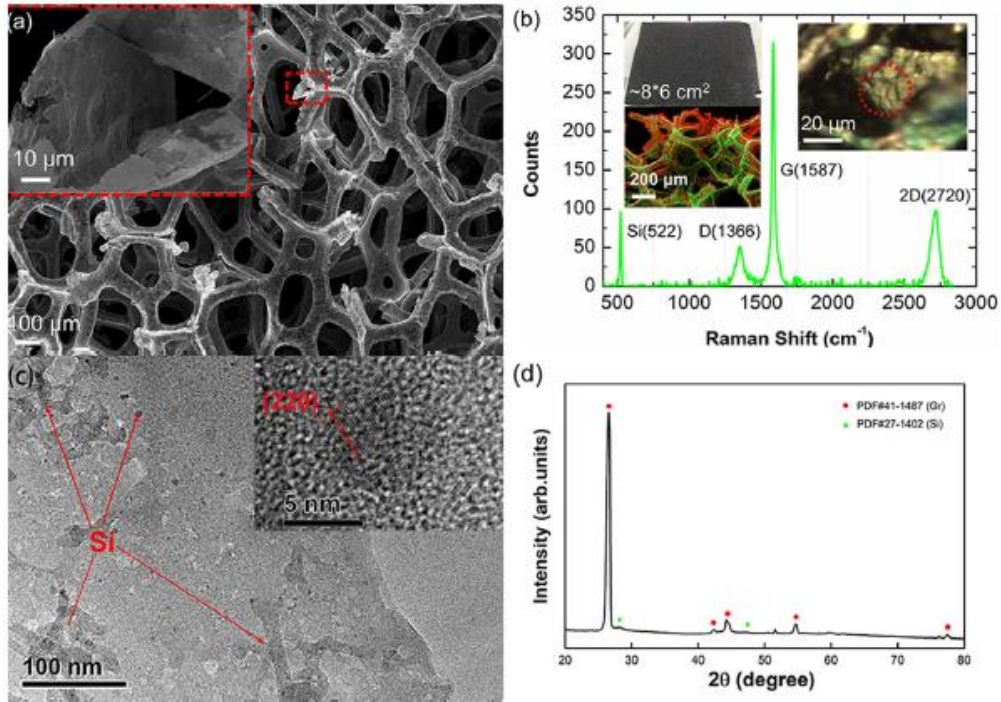


*Nota:* Adaptado de Enhanced Stability Lithium-Ion Battery Based on Optimized Graphene/Si Nanocomposites by Templated Assembly

Las **Figuras A2.2** y **A2.3** son los resultados obtenidos para los nanocompuestos fabricados para la comparativa realizada en el trabajo de (L. Liu et al., 2019) el cual se enfocaba en ver las variaciones de las propiedades electroquímicas del silicio puro y la mezcla de este con rGO, el cual se sintetizó por medio del método de autoensamblaje simple.

**Figura A2.4.**

(a) imagen SEM; (b) espectroscopia Raman; (c) Imagen TEM y (d) XRD de 3DrGOSirGO.



*Nota* Tomado de A three-dimensional network of graphene/silicon/graphene sandwich sheets as anode for Li-ion battery

Resultados de procesos para analizar microestructura, composición química entre otros.