



**Universidad Autónoma de
Baja California**

**Facultad de Ingeniería,
Arquitectura y Diseño**



***“Síntesis de Nanopartículas de Si recubiertas con
carbón derivado del reciclaje de semilla de Mango Kent”***

**Tesis para cubrir los requisitos para obtener el grado de
Ingeniero en Nanotecnología**

Presenta:

Alan Uriel González Valdovinos

Directores de tesis:

Jassiel Rolando Rodríguez Barreras

Eunice Vargas Viveros

Ensenada, Baja California, noviembre de 2024



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



**“Síntesis de Nanopartículas de Si recubiertas con carbono derivado
del reciclaje de semilla de Mango Kent”**

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Ingeniería en Nanotecnología

PRESENTA

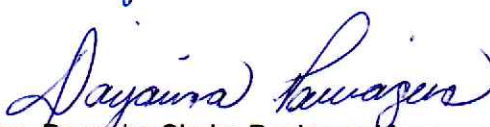
**Alan Uriel González Valdovinos
360467**


A quien el Comité de Tesis autoriza el trabajo terminal, después de haber efectuado una revisión minuciosa del mismo y de acuerdo con el Art. 19 del R.G.E.P.E.P, las y los señores profesores emiten los siguientes votos aprobatorios mediante rúbrica:


Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
DIRECTOR


Dra. Eunice Vargas Viveros
CODIRECTOR


Dra. Sandra Beatriz Aguirre Vega
SINODAL


Dra. Dayanira Sheira Paniagua Meza
SINODAL


Dr. David Cervantes
Vásquez
SINODAL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE INGENIERÍA,
ARQUITECTURA Y DISEÑO

“Por la Realización Plena del Ser”

Resumen.

Es del conocimiento público que la contaminación en la actualidad es un problema serio, ocasionado principalmente por las distintas actividades llevadas a cabo por el ser humano: tales como la sobreexplotación de los recursos naturales, o bien por la deficiente educación ambiental que posee la sociedad. Cuando se habla de contaminación pensamos principalmente en montañas de desechos en entornos en los cuales no se deberían de encontrar, tales como los mares o bosques, por lo que es evidente la incorrecta disposición de los desechos generados por el ser humano.

En el sector agrícola se genera una gran cantidad de residuos y desechos orgánicos, los cuales en su mayoría pueden ser aprovechados en los campos de cultivo para incrementar la materia orgánica en el suelo, sin embargo, esto no siempre sucede y sin una disposición correcta, estos residuos pueden llegar a ser perjudiciales para el medio ambiente, ya que solo se aprovechan parcialmente, por lo que es importante desarrollar diferentes alternativas para aprovechar el 100 % de los desechos.

El mango es un cultivo frutal del cual solo se consume la pulpa y el jugo, y se termina desechando la semilla y la cáscara, un aproximado del 47 % del peso de cada fruto, generando una gran cantidad de subproductos que deberían ser aprovechados y utilizados de manera sustentable para evitar que se conviertan en residuos orgánicos que puedan perjudicar al medio ambiente.

En el presente trabajo, se propone el uso de carbono derivado del reciclaje de la semilla de mango, para su uso en la fabricación de ánodos con aplicaciones en baterías de iones de litio, mediante una síntesis y proceso de bajo costo, lo que abre una ruta alterna tanto en el reciclaje de desechos orgánicos agrícolas como en el desarrollo de un proceso alternativo para la elaboración de materiales activos para ánodos de batería recargables.

Para llevar a cabo la síntesis del material de silicio recubierto con carbono (Si@C) se propuso el uso de la pirólisis como método de recubrimiento de las nanopartículas de Si con carbono derivado de la semilla de mango reciclada.

La caracterización fisicoquímica de las muestras de C y Si@C se realizó por medio de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión, esto con el propósito de obtener información estructural, elemental y topográfica, respectivamente.

Los materiales activos obtenidos mediante pirólisis se utilizaron para la fabricación de electrodos negativos, los cuales estaban compuestos por carbón derivado de la semilla de mango, un aditivo conductor, así como también un agente aglutinante. Los ánodos fabricados se usaron para fabricar baterías recargables de iones de litio de tipo botón CR2032, las cuales estructuralmente contaron internamente con un ánodo, una solución electrolítica, un separador y un contraelectrodo.

La evaluación electroquímica de los ánodos fabricados se llevó a cabo en baterías tipo botón, las cuales fueron analizadas en un ciclador de baterías mediante voltamperometría cíclica potenciostática para así observar el potencial medido donde tienen lugar las reacciones redox; ciclos de carga y descarga galvanostática, para con ello poder medir la eficiencia coulombica, la capacidad específica y la estabilidad de las baterías; la impedancia electroquímica se utilizó para poder conocer el cambio resistivo de los ánodos a distintos ciclos.

Palabras clave: Nanopartículas, silicio, semilla de mango, reciclaje, ánodo, baterías.

Resumen de la tesis presentada por Alan Uriel González Valdovinos presentada como requisito parcial para la obtención del título de ingeniero en Nanotecnología.

Ensenada, Baja California, México, Agosto de 2024.

“Síntesis de Nanopartículas de Si recubiertas con carbono derivado del reciclaje de semilla de Mango Kent”

Resumen aprobado por:

Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
Director de Tesis.

Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirectora de Tesis.

Abstract.

It is public knowledge that pollution is currently a serious problem, caused mainly by the different activities carried out by human beings, such as the overexploitation of natural resources, or by the deficient environmental education that society possesses. When talking about pollution we think mainly of mountains of waste in environments where it should not be found, such as the seas or forests, so the incorrect disposal of waste generated by humans is evident.

In the agricultural sector, a large amount of organic residues and waste is generated, which can mostly be used in crop fields to increase organic matter in the soil, however, this does not always happen and without proper disposal, These residues can be harmful to the environment, since they are only partially used, so it is important to develop different alternatives to take advantage of 100 % of the waste.

Mango is a fruit crop from which the pulp and juice are consumed, and the seed and peel are discarded, approximately 47 % of the weight of each fruit, generating a large number of by-products that should be exploited and used in a sustainable way to prevent them from becoming organic waste that could harm the environment.

In the present work, the use of carbon derived from the recycling of the mango seed will be proposed for its use in the manufacture of anodes with applications in lithium-ion batteries, through a synthesis and low-cost process, which opens an alternative route, both in the recycling of organic agricultural waste, as well as the development of an alternative process for the production of active materials for rechargeable battery anodes.

In order to carry out the synthesis of the silicon material coated with carbon (Si@C) the use of pyrolysis was proposed as a method of coating the Si nanoparticles with carbon derived from recycled mango seed.

The physicochemical characterization of the C and Si@C samples was carried out using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy, this with the purpose of obtaining structural, elemental and topography information respectively.

The active materials obtained by pyrolysis were used for the manufacture of negative electrodes, which were composed of carbon derived from the mango seed, a conductive additive, as well as a binding agent. The fabricated anodes were used to fabricate CR2032 button-type lithium-ion rechargeable batteries, which structurally had an anode, an electrolyte solution, a separator, and a counter electrode internally.

The electrochemical evaluation of the manufactured anodes was carried out in button-type batteries, which were analyzed in a battery cycler using potentiostatic cyclic voltammetry in order to observe the measured potential where the redox reactions take place; galvanostatic charge and discharge cycles, in order to measure the coulombic efficiency, the specific capacity and the stability of the batteries; electrochemical impedance was used to determine the resistive change of the anodes at different cycles.

Key words: Nanoparticles, silicon, mango seed, recycling, anode, batteries.

Abstract of the thesis presented by Alan Uriel Gonzalez Valdovinos as a partial requirement to obtain the degree of engineer in Nanotechnology.

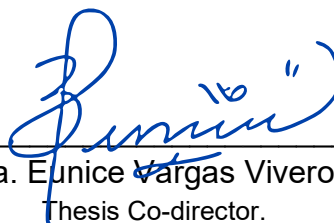
Ensenada, Baja California, México, August 2024.

“Synthesis of the Si nanoparticles coated with carbon derived from recycling Kent Mango seeds”

Abstract approved by:



Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
Thesis Director.



Dra. Eunice Vargas Viveros
Thesis Co-director.

Dedicatoria.

Dedicado a mi familia, en especial a mi padre y a mi madre por brindarme su apoyo incondicional a lo largo de toda mi vida estudiantil y que ha sido parte clave en mi formación para llegar al lugar donde me encuentro ahora.

Agradecimientos.

Me gustaría dar inicio expresando mis agradecimientos a mi alma mater, mi segundo hogar, la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) y especialmente a la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD), por darme la oportunidad de formarme en sus aulas, así como brindarme las herramientas y el apoyo para poder desarrollarme como estudiante y persona durante estos años. Gracias a todos los docentes y administrativos que me apoyaron a lo largo de mi camino como estudiante de la UABC, me brindaron las bases para seguir y formarme en su casa de estudios como ingeniero en nanotecnología. Siempre estaré agradecido por el apoyo brindado por todos en la UABC.

Agradezco al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE), el cual ha sido como un tercer hogar para mí, en mis últimos meses pase gran parte de mi tiempo allí realizando mis actividades de investigación y proyecto de tesis. Me encuentro agradecido por todo el apoyo recibido y por haberme brindado la oportunidad de poder hacer uso de los equipos y consumibles del Laboratorio de Energías Renovables del Departamento de Electrónica y Telecomunicaciones de la División de Física Aplicada.

También agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por brindar apoyo financiero al proyecto CONACYT-SENER 274314 para la consolidación de la línea de investigación y el laboratorio de baterías recargables de iones alcalinos. Ya que sin este apoyo la investigación de mi proyecto tesis no se habrían podido llevar a cabo y no se habrían podido obtener los resultados del presente trabajo.

Gracias a la Dra. Eunice Vargas Viveros por otorgarme su apoyo siempre que lo necesité, por sacarme de todas mis dudas cuando se me presentaban, por brindarme la orientación necesaria como directora de tesis, así mismo destacando su ayuda y orientación durante el estudio de caracterización de difracción de rayos X del proyecto de tesis. No tengo suficientes palabras de agradecimiento por todo el apoyo que me ha brindado, a lo largo de mi camino por la educación universitaria.

Gracias al Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barrera por todo su apoyo y dirección durante todas y cada una de las etapas que llevaron a hacer posible el inicio y culminación de este proyecto de tesis. Siendo una de las partes más importantes para que esto se pudiera llevar a cabo, sin su orientación y dirección, nada de esto hubiera sido posible. Gracias a usted he aprendido mucho en los últimos meses y si no fuese por su experiencia y apoyo, nada de esto hubiera sido posible. Nuevamente, no cuento con las palabras suficientes para agradecer todo el apoyo que me brindó a lo largo de este trayecto para poder desarrollar mi proyecto de tesis en el laboratorio de energías renovables.

Yo no estaría donde me encuentro en este momento si no fuera por el apoyo que me ha brindado mi familia a lo largo de toda mi vida, es por ello por lo que, por último, pero no menos importante me gustaría brindar mis agradecimientos a mi familia, especialmente a mi madre y a mi padre por todos los años de amor, atención y apoyo incondicional que me han brindado, ya que, sin su apoyo, tal vez no me encontraría donde estoy ahora. Gracias por siempre creer en mí y ayudarme a salir adelante en los malos y buenos momentos, siempre estaré agradecido con ustedes por todo, ya que al final yo soy quien soy gracias a ustedes. Les agradezco desde lo más profundo de mi corazón.

Muchas gracias a todos por toda su ayuda y apoyo brindado.

Índice.

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1 Desechos orgánicos.....	3
2.2 Desechos y residuos agrícolas.....	4
2.3 Reciclaje de desechos orgánicos.....	5
2.4 Aplicaciones de materiales a base de carbono.....	7
2.5 Baterías recargables.....	7
2.5.1 Baterías de Iones de Litio.....	8
2.5.2 Ánodos de baterías de iones de litio.....	9
2.6 Dispositivos de almacenamiento de energía a base de mango.....	10
3. Hipótesis.....	12
4. Objetivos.....	13
4.1. Objetivo general.....	13
4.2. Objetivos específicos.....	13
5. Metodología.....	14
6. Resultados y discusiones.....	20
6.1. Procedimiento de síntesis de los materiales MCSiX.....	20
6.2. Secado de la semilla.....	20
6.3. Pirólisis.....	21
6.4. Caracterizaciones fisicoquímicas.....	22
6.5. Evaluación electroquímica.....	26
7. Conclusiones.....	32
9. Referencias.....	33

Índice de Figuras.

Figura 1. Generación, desvío y disposición final de desechos (Adaptado de CCA, 2017).	4
Figura 2. Diagrama de proceso de pirólisis.	6
Figura 3. Funcionamiento de la batería de iones de litio.	9
Figura 4. Diagrama de la metodología utilizada en este proyecto de tesis.	14
Figura 5. Diagrama del proceso de síntesis de las muestras MCSiX.	20
Figura 6. A) Horno STABIL-THERM/BLUE M GRAVITY OVEN OV-12A utilizado para el secado de la muestra. B) Muestra de mango después del proceso de secado.	21
Figura 7. A) Sistema de pirólisis en horno de tubo. B) MCSi0 pirolizado.	22
Figura 8. A) Micrografías de MEB y EDS de la muestra MCSi10. B) Micrografías de MEB de la muestra MCSi0.	23
Figura 9. A-B) Micrografías de MET de la muestra MCSi0. C-D) Mapeo elemental por EDS de MCSi0. E-G) Micrografías de la muestra MCSi10.	24
Figura 10. Análisis estructural: a) patrón de difracción de rayos X de las muestras MCSi0, MCSi0 después de pirólisis, silicio, MCSi10 y MCSi10 después de pirólisis. b) Espectro Raman de la muestra MCSi0.	26
Figura 11. Evaluación electroquímica del MCSi0 A) Perfiles de voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 0.1mV, B) Perfiles de carga y descarga a 1,2 y 50 ciclos, C) Perfiles de Nyquist, D) Rendimiento del ciclo.	27
Figura 12. Evaluación electroquímica del MCSi10 A) Perfil de voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 0.1mV, B) Perfiles de carga y descarga a 1,2 y 50 ciclos, C) Perfiles de Nyquist, D) Rendimiento del ciclo.	29
Figura 13. Información cinética de los electrodos. A) Voltamperometría cíclica a distintas velocidades de barrido de MCSi0. B) Corrientes máximas catódicas y anódicas de MCSi0. C) Voltamperometría cíclica a distintas velocidades de barrido de MCSi10. D) Corrientes máximas catódicas y anódicas de MCSi10.	31

1. Introducción.

Hoy en día, la contaminación es un problema serio que está afectando a todos los ecosistemas del mundo. Este es atribuido a distintas actividades llevadas a cabo por el ser humano. Por ejemplo, la sobreexplotación de los recursos naturales, o bien, la deficiente educación ambiental de la sociedad.

Actualmente, cuando se habla de contaminación, pensamos en los mares y bosques llenos de desechos que no deberían de encontrarse en esos lugares, lo cual causa problemas ambientales y de salud en los seres vivos que habitan los ecosistemas, tanto en la fauna y flora, por lo que es evidente que existe una incorrecta disposición de los residuos generados por la actividad humana.

En México, la agricultura es un sector productivo importante, contribuye con el 4 % del Producto Interno Bruto (PIB) del país, según datos reportados por la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), el trabajo agrícola tiene influencia en el desarrollo económico y social del país, esto es debido a que gran parte de la producción de alimentos se origina en el sector agrícola (Soto, 2020).

En el sector agrícola se producen muchos residuos o subproductos agrícolas, que pueden llegar a representar un problema ambiental debido a que no se cuentan con las políticas suficientes para el adecuado manejo y disposición de dichos residuos (Quispe Limaylla, 2015). Las actividades agropecuarias generan residuos orgánicos que podrían aprovecharse en el mismo campo; sin embargo, esto no siempre sucede y sin una correcta disposición pueden ser perjudiciales para el medio ambiente y los suelos (Oliveira et al., 2018). Es bien sabido que este problema ya está presente en México, los desechos o subproductos agrícolas son manejados de manera deficiente y generalmente terminan en basureros, a razón de la ausencia de normas y políticas necesarias en este rubro. Además, los desechos de esta índole se suelen generar en grandes cantidades y solo una parte de los mismos llega a ser reutilizado en otra actividad productiva (Martinez et al., 2012).

Por lo anteriormente mencionado, es importante encontrar usos alternos para los deshechos y subproductos generados por las actividades agrícolas, es decir, es imperativo innovar en alternativas de aprovechamiento de dicha materia prima para generar nuevos productos de valor, y de esta manera contribuir con el cuidado del medio ambiente y la sostenibilidad de las actividades productivas de la sociedad.

El mango es uno de los cultivos de tipo frutal con mayor producción en México, siendo un cultivo del tipo perennes y contando con 181,665.2 hectáreas de cultivo (INEGI, 2019). La industria procesa la fruta para la obtención de pulpa y jugo del mango, mientras que se desecha aproximadamente el 47 % del peso total del mango en subproductos como la cascara y la semilla (Muruganatham et al., 2021).

Algunos subproductos del mango ya han sido empleados en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía, tal como en el desarrollo de capacitores electroquímicos con carbón poroso obtenido de cascara de mango (Wickramaarachchi et al., 2021), o el uso de la semilla de mango para desarrollar electrodos de carbón activado para supercapacitores (Jain et al., 2019), o lo más cercano es el desarrollo de electrodos para baterías de iones de litio a partir de cascara de mango (Muruganatham et al., 2021). Sin embargo, la semilla de mango no ha sido empleada para obtener partículas de carbono para la fabricación de electrodos anódicos de baterías recargables de iones de litio. A su vez la semilla de mango no ha sido empleada en conjunto con el silicio para su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía.

2. Antecedentes.

En el siguiente apartado se abordan algunos de los antecedentes que preceden al presente trabajo de tesis los cuales nos ayudarán a entender los motivos por los cuales se inicia el proyecto, así como también el potencial que tienen los proyectos de esta índole.

2.1 Desechos orgánicos.

Se entiende como desechos o residuos orgánicos aquellos materiales los cuales provienen de la flora o fauna y es posible su descomposición por microorganismos. También pueden consistir en productos de desecho de algún organismo (CCA, 2017). Los desechos orgánicos son materiales biodegradables los cuales cuentan con una propiedad de rápida degradación o desintegración, lo cual deriva en que el desecho en cuestión termine transformándose en otra materia orgánica (Consortio Provincial de RSU, n.d.). Por lo que se entiende que los desechos alimenticios, agrícolas, de jardín, cartón, papeles, madera, desechos de mascotas, entre otros, pueden considerarse como desechos orgánicos. Por tanto, la actividad humana tanto en el campo como en las ciudades produce una gran cantidad de desechos orgánicos. En América del Norte se generan un aproximado de 265 millones de toneladas anuales de residuos orgánicos de los cuales aproximadamente 75 millones de toneladas son aprovechadas en otras actividades. En la Figura 1 podemos ver un desglose de los residuos orgánicos generados por país en Norteamérica, así como el destino de los residuos mismos.

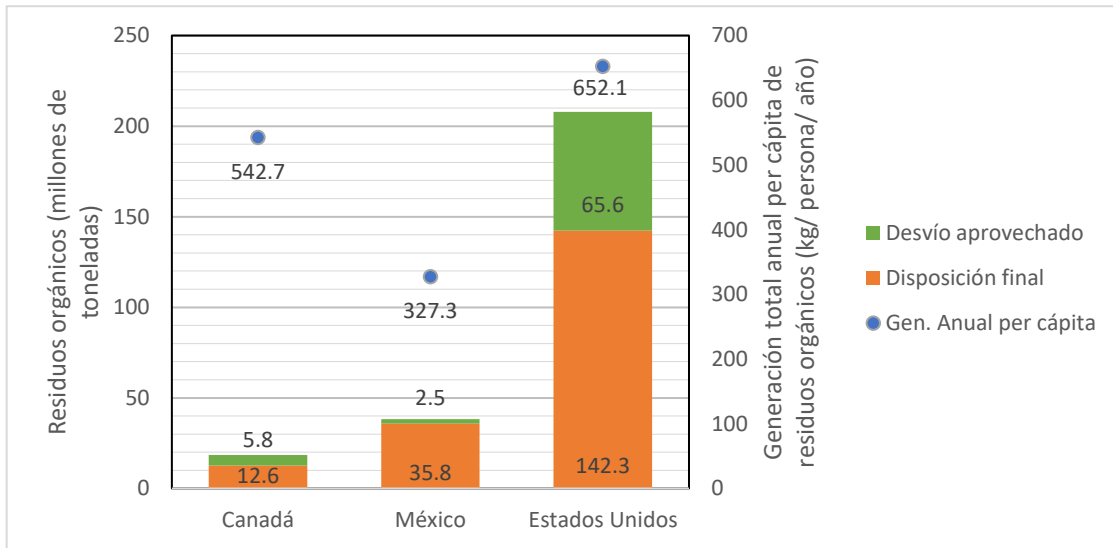


Figura 1. Generación, desvío y disposición final de desechos (Adaptado de CCA, 2017).

2.2 Desechos y residuos agrícolas.

A nivel mundial la producción agrícola se ha triplicado desde 1960, esto debido a la expansión en las tierras usadas para la generación de alimentos naturales (Pingali, 2012). La agricultura mundial produce diariamente un aproximado de 23.7 millones de toneladas de alimentos como: frutas, verduras, granos, entre otros (FAO, 2017). Por lo que, derivado de esta gran producción de alimentos, consigo también hay una gran producción de residuos o subproductos de la agricultura, algunos desechos agrícolas son el rastrojo, la maleza, el aserrín, etc. (Sharma & Garg, 2019). Los desechos generados por la agricultura cuando no son aprovechados para otra actividad económica o aplicación suelen eliminarse mediante la incineración, quema en el sitio, excavación en el suelo o disposición en vertederos municipales, entre otros lugares, lo cual termina contaminando nuestro entorno (Vijayalakshmi, Arelli; Sudharshan, Juntupally; Sameena, Begum; Gangagni, 2022).

2.3 Reciclaje de desechos orgánicos.

Hoy en día es más que evidente la necesidad de aprovechar al máximo los recursos que tenemos disponibles en la sociedad y con ello reducir la cantidad de desechos que producimos, de aquí la importancia de encontrar vías para el reciclaje de nuestros desechos, llámense domésticos, agrícolas o urbanos. Por ello, existen distintas rutas conocidas para el uso o aprovechamiento de algunos de estos desechos, algunas de dichas rutas requieren que los desechos sean usados de forma rápida o bien que los mismos sean almacenados de forma que no tengan un rápido deterioro y perjudiquen al proceso para obtener el producto final. Algunos de los caminos usados para aprovechar los desechos orgánicos son su uso o aprovechamiento como abono o fertilizante por medio de su disposición en el suelo, en la producción de combustibles gaseosos por medio de la digestión anaeróbica, la obtención de aceites, gas de síntesis y carbono a través de la pirólisis, la elaboración de alimento para ganado, entre algunos otros.

Se pueden obtener fertilizantes naturales aprovechando los desechos orgánicos ya que cuentan con nutrientes, los cuales pueden ser aprovechados por las plantas para su crecimiento. Todo esto mediante el proceso de compostaje por poner un ejemplo (Ahmad et al., 2007).

La digestión anaerobia se trata de un proceso en el cual se aprovechan los desechos orgánicos mediante un proceso bioquímico, en el cual los microorganismos son los encargados de descomponer los desechos en un entorno sin oxígeno y es mediante este proceso por el cual se pueden obtener distintos gases los cuales pueden ser aprovechados como combustibles (Khalid et al., 2011).

La pirólisis es otra vía en la cual se le puede dar un segundo uso a los desechos orgánicos, se trata de un proceso térmico mediante el cual se degradan las sustancias a una temperatura elevada en ausencia de oxígeno, por lo cual se evita la combustión, y es mediante este proceso por el cual se pueden obtener distintos productos sólidos (carbón), líquidos (aceites) y gaseosos (monóxido de carbono, hidrógeno y metano), tal y como se puede observar en la Figura 2. Muchos de los subproductos obtenidos por la pirólisis pueden aprovecharse en distintas

aplicaciones como lubricantes, la generación y almacenamiento de energía, entre otros (Kwon et al., 2019). Así mismo, la pirólisis ha llegado a ser empleada para la producción de materiales enfocados en el almacenamiento de energía, tal como en la producción de compuestos de carbono mesoporos los cuales han sido usados como material de electrodos para el almacenamiento de energía electroquímica (W.-J. Liu et al., 2014), pirólisis aplicada a neumáticos para la obtención de carbón activado poroso para su uso en el almacenamiento de energía (Sathiskumar & Karthikeyan, 2019), obtención de biocarbón derivado de la quitina a partir de pirólisis con aplicaciones en almacenamiento de energía (Magnacca et al., 2018), entre otros.

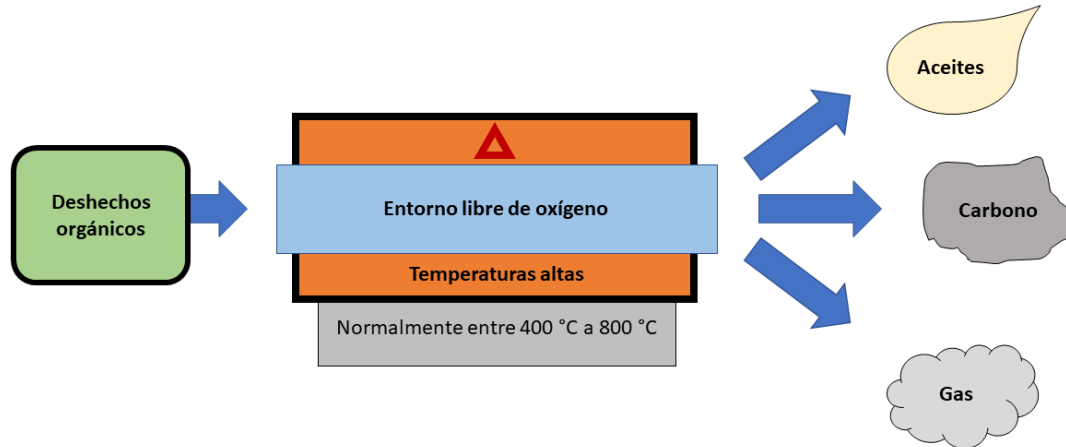


Figura 2. Diagrama de proceso de pirólisis.

Si los desechos orgánicos son procesados, ya que, tal y como se mencionó anteriormente, estos aún cuentan con nutrientes, pueden ser aprovechados para la producción de alimentos para ganado, lo cual ya se ha llevado a cabo, pero para ello es requerido un tratamiento previo que elimine todos los posibles patógenos que estos puedan llegar a tener, previo a la elaboración del alimento (Obi et al., 2016).

2.4 Aplicaciones de materiales a base de carbono.

Los materiales a base de carbono cuentan con un papel importante en el desarrollo de la ciencia de materiales y la sociedad, contando desde el carbón industrial tradicional para las máquinas de vapor, hasta los nuevos nanomateriales a base de carbono como el grafeno, los nanotubos de carbono y los puntos cuánticos de carbono (J. Liu et al., 2020) con potencial aplicación en la industria. El carbono es un material muy utilizado en dispositivos de almacenamiento, tales como capacitores (Wang et al., 2019) y baterías de iones alcalinos (Yuan et al., 2020). Los materiales a base de carbono también son importantes en la electrónica, ya que distintos componentes electrónicos requieren de estos materiales para su funcionamiento, tal es el caso de los distintos sensores y los transistores de efecto de campo, los cuales cuentan con aplicaciones tanto en vigilancia ambiental, defensa militar, así como también en la atención médica preventiva (Angione et al., 2011). También, los puntos cuánticos de carbono cuentan con aplicaciones en distintos campos de la ciencia, como en la óptica, la catálisis y la medicina (J. Liu et al., 2020).

2.5 Baterías recargables.

La batería es un dispositivo electroquímico cerrado que transforma la energía química de los electrodos que lo constituyen en energía eléctrica. Las baterías se clasifican en baterías primarias (desechables) o secundarias (recargables) y están integradas por un ánodo, un cátodo, un separador y un electrolito, en general. Una batería recargable se trata de una celda electroquímica para el almacenamiento y suministro de energía eléctrica, la cual tiene la capacidad que, tras haber sido descargada, ésta puede regresar a su estado de carga original mediante un flujo de una corriente eléctrica en dirección contraria al flujo de corriente que la descargó. Las baterías recargables suelen ser ensambladas cuando están descargadas, y una vez ensambladas son cargadas en cicladores de baterías de escala industrial para su uso por parte de los consumidores (Winter & Brodd, 2004). Antes de los noventa, el uso de baterías primarias en dispositivos electrónicos era muy común, las cuales

son celdas electroquímicas que suministran energía eléctrica hasta agotarse y terminar desechadas en vertederos. Este tipo de baterías se ensamblan cargadas y mientras se usan pierden su energía hasta agotarse, proceso de descarga (Winter & Brodd, 2004).

2.5.1 Baterías de Iones de Litio.

Actualmente, las baterías más empleadas en diferentes aplicaciones son las baterías de iones de litio, las cuales son utilizadas en múltiples dispositivos electrónicos portátiles como teléfonos móviles, computadoras portátiles, sensores, entre otros (Pender et al., 2020). Las celdas de las baterías de iones de litio comerciales cuentan con un ánodo a base de carbono tipo grafito, un cátodo de material cerámico (por ejemplo, cobaltito de litio o ferrofosfato de litio) y un electrolito orgánico compuesto por una sal de litio (por ejemplo, hexafluorofosfato de litio, LiPF_6) disuelta en una mezcla de carbonatos orgánicos (por ejemplo, ésteres y éteres). En la celda de iones de litio, tanto el cátodo como el ánodo de la celda siguen un mecanismo de inserción, en el cual se insertan y se extraen los cationes de litio, Li^+ , lo que se puede observar de manera más detallada en la Figura 3. Además, las celdas de iones de litio pueden tener electrolito líquido o electrolito de estado sólido, como polímeros, óxidos y sulfuros plastificados (Winter & Brodd, 2004).

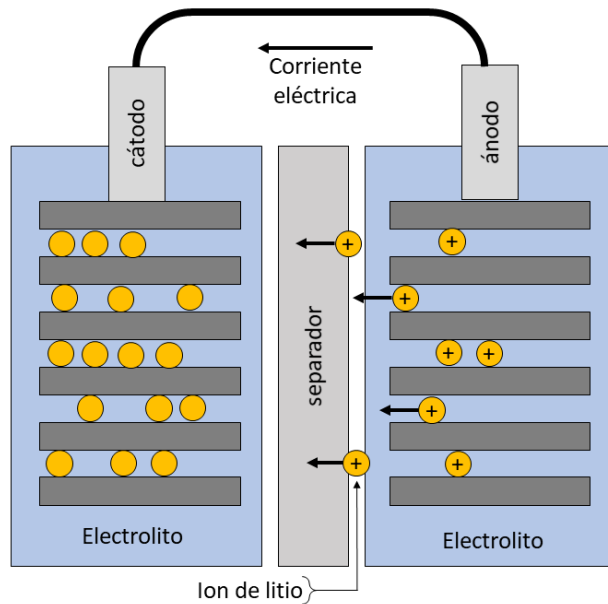


Figura 3. Funcionamiento de la batería de iones de litio.

2.5.2 Ánodos de baterías de iones de litio.

El grafito es el material más empleado para la fabricación de los ánodos de baterías de iones de litio comerciales, este cuenta con una capacidad específica teórica de 372 mAhg^{-1} . La capacidad moderada del grafito es un factor limitante clave en los sistemas comerciales, por tanto, se han realizado investigaciones para el desarrollo de ánodos de alta capacidad. Los ánodos de las baterías de iones de litio se clasifican en tres categorías dependiendo de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el electrodo, estas son: intercalación, aleación y conversión (Pender et al., 2020).

Algunos de los materiales empleados para ánodos de intercalación son el grafito (el cual sigue siendo el más utilizado), el titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o LTO), el dióxido de titanio (TiO_2), el pentóxido de niobio (Nb_2O_5), y los sulfuros de tántalo y molibdeno. Los materiales de intercalación cuentan con una estructura tipo laminar o con

canales, la cual se perturba de forma mínima ante la incorporación de iones de litio (Pender et al., 2020).

Para los ánodos de aleación, algunos de los materiales más empleados son: el silicio (Si), el estaño (Sn), el óxido de estaño (SnO_2) y el germanio (Ge), por mencionar algunos (Pender et al., 2020). Estos elementos reaccionan con el litio y forman aleaciones que contienen concentraciones altas del metal alcalino. Por tanto, entregan valores altos de capacidad específica, hasta diez veces la capacidad del grafito.

En el caso de los ánodos de conversión algunos materiales empleados para este tipo de ánodos son los óxidos, los sulfuros y los seleniuros de metales de transición como los óxidos de hierro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), los óxidos de cobalto (CoO , Co_3O_4), los óxidos de manganeso (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4), los óxidos de cobre (CuO , Cu_2O), los sulfuros de cobre (Cu_2S , CuS) (Pender et al., 2020), sulfuros de estaño (SnS , SnS_2), seleniuros de estaño (SnSe , SnSe_2) (Wei et al., 2018), entre otros.

2.6 Dispositivos de almacenamiento de energía a base de mango.

En la literatura encontramos que anteriormente ya se han aprovechado los subproductos del mango con un enfoque en dispositivos de almacenamiento de energía, tal y como es el caso del desarrollo de electrodos para baterías de iones de litio a partir del uso de la biomasa de la cáscara del mango (Muruganatham et al., 2021), también se ha empleado la cáscara de la semilla de mango para la síntesis de carbono poroso para su uso en almacenamiento de energía en capacitores electroquímicos (Wickramaarachchi et al., 2021), y la semilla de mango para fabricar electrodos de carbón activado con aplicación en supercapacitores (Jain et al., 2019).

Sin embargo, la semilla de mango como tal no se ha utilizado hasta el momento para preparar partículas de carbono para la fabricación de electrodos anódicos de baterías recargables de iones de litio. Así mismo, la semilla de mango tampoco se ha utilizado para preparar un material compuesto de nanopartículas de Si y carbono

para dicha aplicación. Por lo anteriormente expuesto, en el presente documento se describe la metodología que se ha seguido para la síntesis de nanopartículas de silicio soportadas en partículas de carbono obtenidas a partir de la descomposición térmica, pirólisis, de la semilla de mango. También, se describen algunas técnicas de caracterización fisicoquímicas y electroquímicas que se utilizaron para conocer el potencial de este nuevo material como ánodo de baterías recargables de iones de litio.

3. Hipótesis.

El recubrir las nanopartículas de silicio con carbono obtenido a partir de la pirólisis de semilla de mango Kent reciclada, permitirá estabilizar su comportamiento electroquímico y mejorar el almacenamiento de iones de litio en el ánodo.

4. Objetivos.

En esta sección se presentan los objetivos con los cuales se realizaron este trabajo de tesis, tanto el objetivo general, así como también los objetivos específicos.

4.1. Objetivo general.

Realizar un recubrimiento de carbono derivado del reciclaje de semilla de mango Kent sobre nanopartículas de silicio para la fabricación de ánodos con valores altos de capacidad.

4.2. Objetivos específicos.

- ❖ Sintetizar nanopartículas de Si con recubrimiento de carbono derivado de la semilla de mango Kent mediante la técnica de pirólisis.
- ❖ Caracterizar fisicoquímicamente el material MangoSi-X (MCSiX).
 - Microscopía electrónica de barrido (Morfología).
 - Espectroscopía de energía dispersiva (Composición).
 - Microscopía electrónica de transmisión (Estructura).
 - Difracción de rayos X (Estructura cristalina).
 - Espectroscopía Raman (Estructura química).
- ❖ Evaluar las propiedades electroquímicas del MCSiX.
 - Voltamperometría cíclica (Comportamiento electroquímico del material).
 - Ciclos de carga y descarga (Vida útil).
 - Espectroscopía de impedancia electroquímica (Impedancia).

5. Metodología.

En la presente sección se describen los materiales, método y equipos utilizados para la síntesis, caracterización y evaluación de las nanopartículas de Si con recubrimiento de carbono derivado de la semilla de mango Kent.

5.1 Materiales y reactivos.

Las nanopartículas de silicio (pureza 99 %, tamaño de partícula <100 nm) y el alcohol isopropílico (pureza 99 %) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. El carbono derivado de la semilla de mango se obtuvo mediante el reciclaje de una semilla de mango.

5.2 Diagrama de flujo

En la Figura 4 se describe, de manera general, el diagrama de flujo de la metodología utilizada para diseñar, sintetizar y caracterizar el nuevo material de electrodo de interés para el presente proyecto.

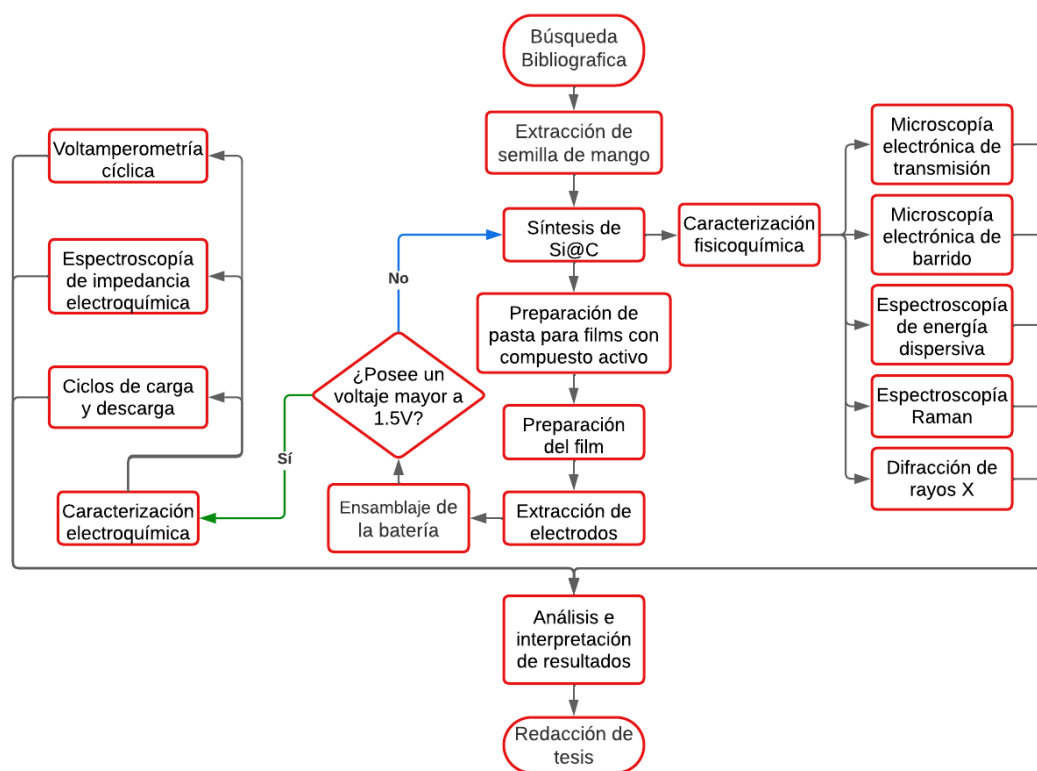


Figura 4. Diagrama de la metodología utilizada en este proyecto de tesis.

5.3 Síntesis de nanopartículas de silicio recubiertas con carbono.

Para obtener la muestra de semilla de mango se usaron mangos frescos a los cuales se les retiró la cáscara y la pulpa para dejar expuesto el endocarpio, lugar donde se encuentra la semilla. Con ayuda de un cuchillo se retiró la semilla del endocarpio y se cortó en trozos pequeños. En una licuadora se realizó una mezcla de semilla de mango (3 g) con alcohol isopropílico; una vez que los trozos de semilla de mango quedaron pulverizados, suspendidos y dispersos en el alcohol isopropílico, se agregaron nanopartículas de silicio, para el caso de la muestra MCSi10, una vez más se procesó para que todo el material quedara disperso en el alcohol isopropílico. La mezcla obtenida se colocó en agitación en un vaso de precipitado a 60 °C durante un día para que la muestra se secase. Una vez seca la muestra, el polvo presente en el vaso de precipitado se extrajo y fue molido con la ayuda de un mortero, hasta obtener un polvo fino. Al polvo fino se le dio un tratamiento térmico mediante pirólisis en una atmósfera de nitrógeno a 900 °C por 1 h con una rampa de temperatura de 10 °C por minuto. El material obtenido tras la pirólisis corresponde a la muestra de MCSi10.

5.4 Caracterización de las propiedades fisicoquímicas.

5.4.1 Porcentaje de humedad.

Esta técnica permite conocer la cantidad de agua presente en la semilla de mango Kent, para esto se utilizó un horno STABIL-THERM/BLUE M GRAVITY OVEN OV-12A. Se pesó una parte de semilla de mango y se puso a secar a 120 °C durante 72 h. El % de humedad presente en la muestra se calculó mediante la ecuación (1):

$$\%H = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \cdot 100\% \quad (1)$$

Donde:

$\%H \rightarrow$ Porcentaje de humedad.

$P_1 \rightarrow$ Peso 1

$P_2 \rightarrow$ Peso 2

5.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para poder realizar la microscopia electrónica de barrido se utilizó un equipo Tescan Vega en el modo de electrones electro secundarios a 15 kV, con esta técnica se pudieron obtener micrografías las cuales nos permiten estudiar las superficies de las muestras que se están analizando. La MEB hace uso de un haz de electrones focalizados el cual incide en la muestra y realiza un barrido de la misma (Akhtar et al., 2018), de allí el nombre del dispositivo, al incidir los electrones sobre la superficie de la muestra se llevan a cabo distintas interacciones entre los electrones del haz y los átomos de la superficie de la muestra, dando como resultado la emisión de materia y energía, esta materia y energía puede ser detectada mediante el uso de sensores y es gracias a los sensores que se puede construir una imagen de la muestra ayudando así a poder crear una imagen topográfica la cual refleja las características superficiales, proporcionándonos información de las formas, texturas y composición elemental de las partículas que constituyen a la muestra.

5.4.3 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés).

Para realizar el estudio de EDS se utilizó un microscopio electrónico de barrido Tescan Vega en modo de electrones retrodispersados a 15 kV, este estudio nos permite conocer la composición química de los materiales que se están analizando. Se trata de una técnica analítica para la cual se requiere de una fuente de energía externa que se encarga de excitar a la muestra. Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, esta pasa a estar excitada y es debido a ello que parte de la energía es disipada al liberarse un electrodo de las capas internas, por lo que un electrón de las capas externas pasaría a tomar su lugar, liberando la diferencia energética en forma de un fotón de rayos X. Dicha radiación liberada es característica y distintiva en cada elemento químico, es por ello que con este tipo de espectroscopía tenemos la capacidad de poder identificar los elementos químicos presentes en la muestra.

5.4.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

El equipo utilizado para llevar a cabo este estudio fue un microscopio electrónico de transmisión Hitachi 7500 a 120 kV configurado en modo de campo claro, es mediante esta técnica que fue posible obtener información respecto a la morfología y estructura presentes en las muestras de estudio. Para obtener las micrografías se utiliza un haz de electrones que incide sobre una muestra delgada por la cual algunos de los electrones logran pasar y terminan incidiendo en los sensores que se encuentran del otro lado de la muestra, es por eso que en la configuración de campo claro las zonas más oscuras, son aquellas donde hay mayor densidad de masa, por lo tanto, menos electrones lograron atravesar la muestra y llegar a los sensores en esa zona.

5.4.5 Difracción de Rayos X (DRX).

El estudio de difracción de rayos X se llevó a cabo mediante el uso de un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance configurado en geometría Bragg-Brentan, con ayuda de este equipo se pudieron obtener los difractogramas correspondientes a cada una de las muestras y es gracias a ellos que se pueden obtener datos tales como los planos cristalográficos de los materiales. La DRX se trata de un método de caracterización no destructivo el cual es empleado en la identificación cualitativa de la composición mineralógica o estructural de las muestras. Los principios en los que se basa el funcionamiento del difractómetro es la interferencia ondulatoria (constructiva y destructiva) y la difracción, cuando un material es cristalino, nos encontramos con que al incidir el haz de electrones se difracta en dirección al detector y se presenta una interferencia constructiva ya que las ondas se encuentran en fase, mientras que cuando se trata de un material el cual no es cristalino las ondas igualmente se difractan, sin embargo, estas también se desfasan al no contar con una estructura periódica como es el caso de los materiales cristalinos, es gracias a toda esta información que se obtienen los difractogramas.

5.4.6 Espectroscopía Raman.

Este estudio se llevó a cabo con un sistema de espectroscopía Raman Dimension P2 el cual se operó con una línea láser de 532 nm con un poder de 6 mW. La espectroscopía Raman se trata de una técnica de caracterización que tal como su nombre lo indica se aprovecha del efecto Raman para poder brindarnos información de los materiales, el dispositivo hace incidir un láser monocromático sobre la muestra, al incidir el láser se pueden presentar 3 casos distintos de dispersión, si la energía del láser se mantiene igual se trata de dispersión de Raleigh, si la energía final del láser es menor que la inicial se trata de una dispersión Raman- Stokes, en caso contrario se trata de una dispersión de tipo Raman- anti Stokes. Tras la dispersión la información es recabada por un detector el cual nos brinda toda la información a base de estos fenómenos, es de estos datos que se obtienen el espectro Raman.

5.4.7 Fabricación de electrodos.

Las muestras de MangoSi-10 (MCSi10) y MangoSi-0 (MCSi0) se usaron como material activo de electrodo con una concentración del 80 % en peso, el cual se mezcló con 10 % en peso de PVDF (fluoruro de polivinilideno) y 10 % en peso de aditivo Super P, a una proporción de 20 % sólidos y 80 % NMP (N-metil-2-pirrolidona), usado como agente dispersante. La pasta resultante se depositó sobre una hoja de cobre con un espesor de 200 μm mediante el método "Doctor Blade" (Cherrington & Liang, 2016), la cual posteriormente se secó a 80 °C en atmósfera de vacío. La película resultante se cortó en discos circulares de diámetro 12 mm, obteniendo así los electrodos anódicos.

5.4.8 Ensamblado de baterías.

Para armar la batería tipo botón, CR-2032, se utilizó el electrodo de trabajo (electrodos anódicos), un separador de polipropileno (Celgard® 2500) y un contraelectrodo de litio, impregnados con un electrolito de una concentración 1.0 M de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) en carbonatos de etileno (EC) y dietilo (DEC).

5.4.9 Evaluación electroquímica.

Las propiedades electroquímicas de los ánodos se estudiaron en un ciclador de baterías BioLogic BCS-805 mediante ciclos de carga y descarga galvanostática y voltamperometría cíclica potenciostática en una ventana de potencial de 0.01 V a 2.0 V vs Li/Li⁺. Además, los electrodos se caracterizaron por espectroscopía de impedancia electroquímica desde 10 mHz hasta 10 KHz y titulación galvanostática intermitente con pulsos de corriente y reposo de 10 min.

Las actividades de investigación del presente proyecto se realizaron en el Laboratorio de Energías Renovables (LER) del Departamento de Electrónica y Telecomunicaciones (DET) de la División de Física Aplicada (DFA) del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE).

El Laboratorio de Energías Renovables brindó el material de cristalería y accesorios necesarios para llevar a cabo la síntesis de los materiales, preparación de electrodos, fabricación y evaluación electroquímica. La caracterización fisicoquímica se realizó con apoyo de diferentes grupos de investigación, tanto de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), como del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

6. Resultados y discusiones.

En el presente apartado se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de las actividades de investigación del proyecto de tesis. Además, se discuten y analizan los resultados obtenidos.

6.1. Procedimiento de síntesis de los materiales MCSiX.

En la Figura 5 se presenta el diagrama del proceso de síntesis de las muestras MCSiX, el cual consta de 5 pasos: (i) extracción de semilla, (ii) picado de semilla, (iii) licuado de semilla, (iv) evaporación de solvente y (v) pirólisis.

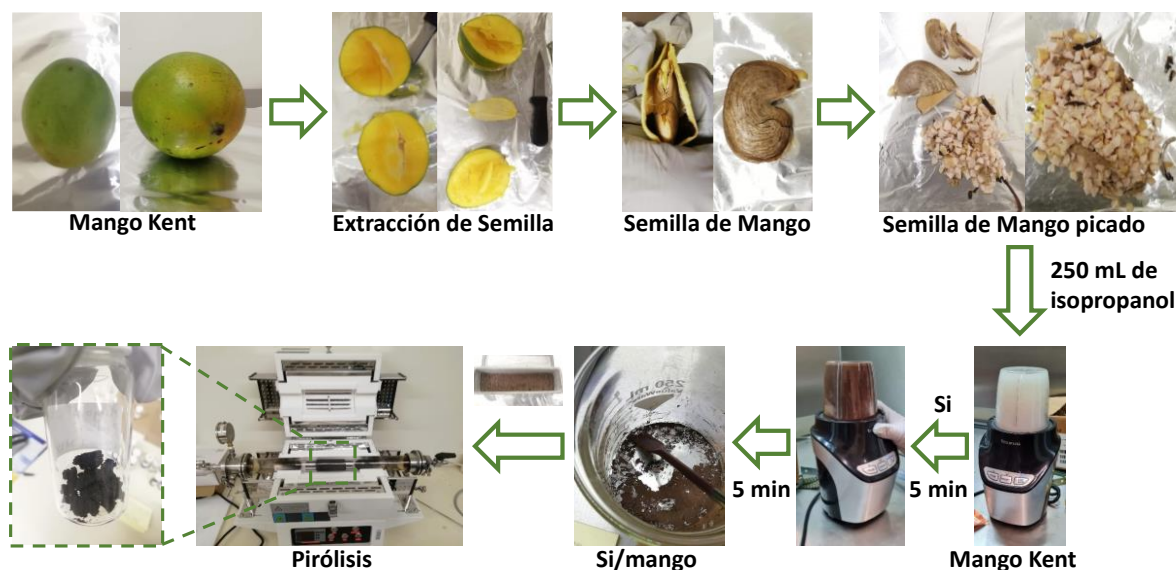


Figura 5. Diagrama del proceso de síntesis de las muestras MCSiX.

6.2. Secado de la semilla.

La semilla de mango cuenta con cierto porcentaje de humedad, por ello para considerar dicho valor, se calculó el porcentaje de humedad de la semilla empleada para el desarrollo del material activo, MCSiX. Previo al secado se contaban con 3 g de material; tras 72 horas de secado a 120 °C la muestra presentó un peso de 1.8551 g, por lo que la semilla de mango usada contaba con un porcentaje de humedad del 39.24 % en peso. En la Figura 6 se puede ver el horno empleado en

el secado, así como también la muestra de la semilla de mango posterior a los 3 días de secado.

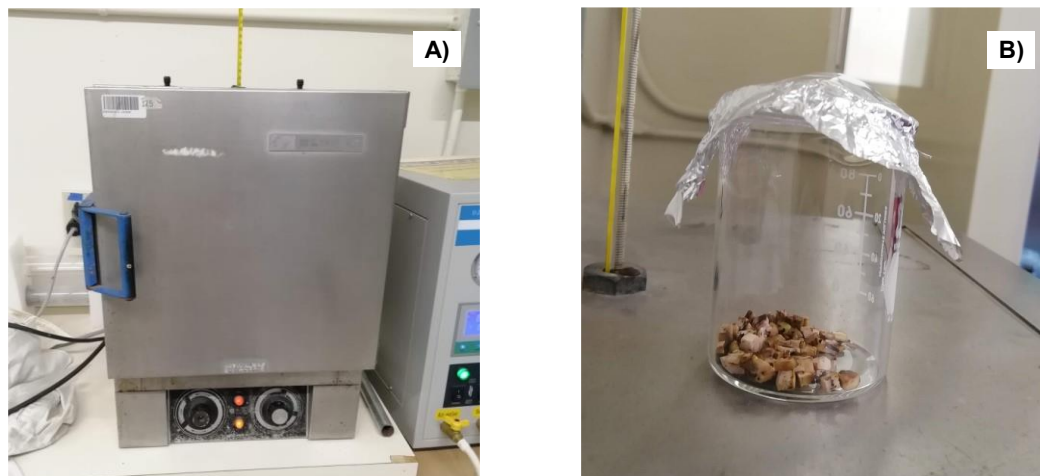


Figura 6. A) Horno STABIL-THERM/BLUE M GRAVITY OVEN OV-12A utilizado para el secado de la muestra. B) Muestra de mango después del proceso de secado.

6.3. Pirólisis.

El proceso de pirólisis se llevó a cabo en un horno tubular, con un tubo de cuarzo, dicho sistema empleado para la síntesis de los materiales activos MCSi0 y MCSi10 , se puede apreciar en la Figura 7A. Al horno se introdujeron 2.125 g de la muestra de MCSi10 , obteniendo de ello 0.7324 g de carbono del material pirólizado, por lo que se tuvo una pérdida aproximada del 63 % del peso del material. El material obtenido tras el proceso de pirólisis puede apreciarse en la Figura 7B.



Figura 7. A) Sistema de pirólisis en horno de tubo. B) MCSi0 pirolizado.

6.4. Caracterizaciones fisicoquímicas.

El análisis de MEB de las muestras de MCSi10 y MCSi0, así como el estudio de EDS de la muestra MCSi10, puede apreciarse en la Figura 8. Las micrografías y el estudio de EDS presentes en la Figura 8A corresponde a la muestra MCSi10. En la primera micrografía de la Figura 8A se puede observar que el material cuenta con una topografía rugosa y accidentada. A una magnificación de 2,000X, es en donde se observa que la muestra está compuesta por partículas de distintos tamaños y con topografía irregular, algunas partes con superficies planas. Además, se observa claramente que las partículas de mayor tamaño se encuentran rodeadas por partículas finas $< 1 \mu\text{m}$. La segunda micrografía de la Figura 8A presenta una magnificación de 10,000X, en esta se observa con mayor detalle la morfología de las partículas de menor tamaño de la muestra y como éstas se encuentran aglomerados entre las partículas de mayor tamaño. La espectroscopía de energía dispersiva de la muestra MCSi10 exhibe la presencia de silicio (pico más intenso), carbono y de impurezas de oxígeno y potasio, los cuales son derivados del origen de la materia prima, semilla de mango. La morfología de la muestra MangoSi-0 (MCSi0) se estudió por microscopía electrónica de barrido, tal y como se puede apreciar en la Figura 8B, en la cual se observa que las partículas son rugosas y accidentadas con distintos tamaños ($> 500 \text{ nm}$) y sin una forma definida.

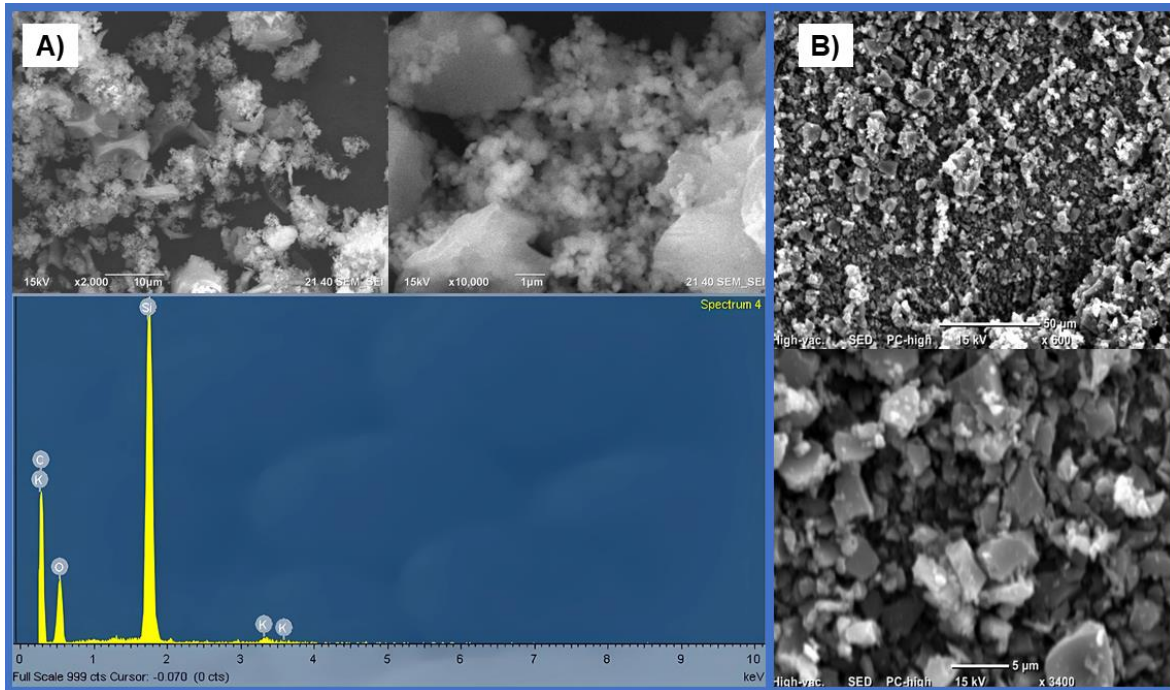


Figura 8. A) Micrografías de MEB y EDS de la muestra MCSi10. B) Micrografías de MEB de la muestra MCSi0.

Las imágenes obtenidas mediante el estudio de MET, así como un mapeo elemental de EDS se pueden apreciar en la Figura 9. La Figura 9A muestra una imagen de baja magnificación a una escala de 200 nm, mientras que las Figuras 9B y 9C muestran imágenes a una escala de 50 nm. Donde se observa que las partículas micrométricas de la muestra observadas por MEB están formadas por nanopartículas. Por otro lado, en la Figura 9D se muestran los resultados de EDS de la misma muestra, la cual está compuesta principalmente por carbono, de acuerdo con el mapeo elemental. En la Figura 9E se puede observar un aglomerado de partículas de silicio recubiertas de carbono, las zonas más oscuras posiblemente pertenecen al silicio. En la Figura 9F se observa con más detalle que las manchas negras presentan un recubrimiento más claro, lo cual correspondería el carbono. La Figura 9G muestra una sola partícula, donde por diferencia de contraste se aprecia claramente una partícula esférica que esta recubierta con un tono más claro, lo cual podría corresponder a una partícula de silicio recubierta de carbono.

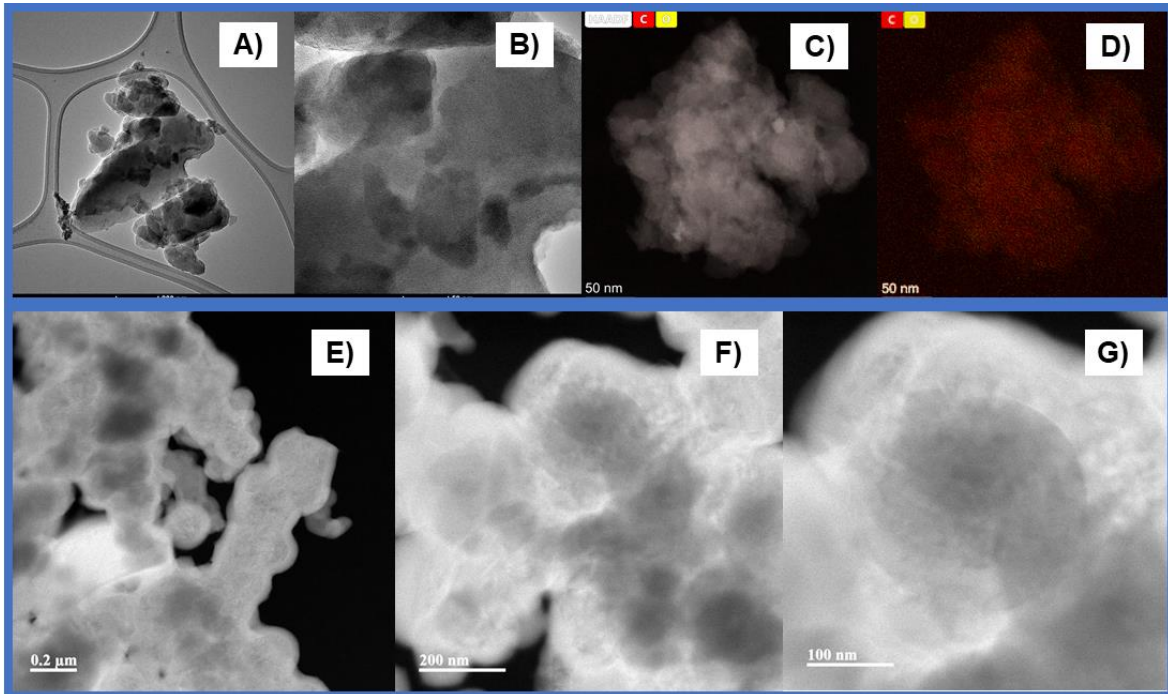


Figura 9. A-B) Micrografías de MET de la muestra MCSi0. C-D) Mapeo elemental por EDS de MCSi0. E-G) Micrografías de la muestra MCSi10.

La Figura 10A muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras. En orden descendente se presentan los patrones de difracción de MCSi0 y MCSi10 antes y después de la pirólisis, seguido de los patrones de difracción de las nanopartículas de silicio y la muestra MCSi0 de antes y después de la pirólisis.

En estos últimos, los cuales corresponden a las muestras de MCSi0 antes y después de la pirólisis, se puede observar mucho ruido presente en ambos difractogramas, así como también un notable ensanchamiento en los picos presentes, lo cual nos puede indicar que las partículas de carbono presentes en las muestras son amorfas. En el difractograma de MCSi0 se puede apreciar un pico ensanchado a los 17° y dos más pequeños a los 14° y 22° , estos picos corresponderían a la composición de la semilla de mango previo al proceso de la pirólisis, estos picos se pueden encontrar en difractogramas correspondientes a la celulosa de tipo I, los cuales corresponderían a los planos cristalinos (110), $(1\bar{1}0)$ y (200) (Gong et al., 2017) por lo cual esto podría indicar la presencia de celulosa en la muestra de MCSi0 previo a la pirólisis. En lo que respecta al difractograma

correspondiente al MCSi0 después de la pirólisis se pueden observar diferencias, tal como la presencia de dos picos más separados, uno de ellos en la misma área que los picos presentes en el difractograma de MCSi0 previo a la pirólisis, los picos aún presentan ensanchamiento y mucho ruido, pero se encuentran a 23° y 43° aproximadamente, estos dos picos se pueden encontrar en difractogramas correspondientes a óxido de grafeno reducido, los cuales corresponden a los planos cristalinos (002) y (101), respectivamente (Gupta et al., 2017), lo que podría indicar que las partículas de la muestra son amorfas o con poca periodicidad. Así mismo el ensanchamiento de los picos indica la pérdida de ordenamiento y la reducción del tamaño de los cristales. En el difractograma del silicio, el cual es el que se encuentra en la parte central se pueden observar tres picos principales, los cuales se encuentran a los 28° , 47° y 56° , siendo picos característicos del silicio correspondientes a los planos cristalinos (111), (220) y (331), respectivamente. En el difractograma correspondiente a la muestra de MCSi10 antes de la pirólisis, se observan cinco picos principales, los cuales se encuentran a 17° , 23° , 28° , 47° y 56° . Los picos presentes a los 28° , 47° y 56° que corresponden a los planos (111), (220) y (331) son característicos de la presencia del silicio, mientras que los picos presentes a 14° , 17° y 22° corresponden a los mismos que se observaron en la muestra de MCSi0 previo a la pirólisis, por lo cual también los picos podrían indicar la presencia de celulosa en la muestra de MCSi10 previo a pirólisis. El último difractograma corresponde a la muestra MCSi10 después de la pirólisis, la cual presenta cuatro picos principales a 22° , 28° , 47° y 56° , siendo los últimos tres, 28° , 47° y 56° atribuidos a la presencia de silicio en la muestra, mientras que el primer pico a 22° corresponde al carbono amorfo, tal como se observó anteriormente en la muestra MCSi0 después de la pirólisis.

La Figura 10B muestra el espectro Raman de la muestra MCSi0, donde se observan dos picos principales, el primero en 1331 cm^{-1} y el segundo a 1594 cm^{-1} , los cuales corresponden a estructuras desordenadas y a la hibridación sp^2 de los enlaces C-C del grafito, respectivamente. Estos picos se pueden encontrar en otras espectroscopías Raman realizadas a carbono amorfo, por lo que la presencia de

estos picos en el espectro de la muestra puede significar que se trata de carbono amorfo (Dychalska et al., 2015).

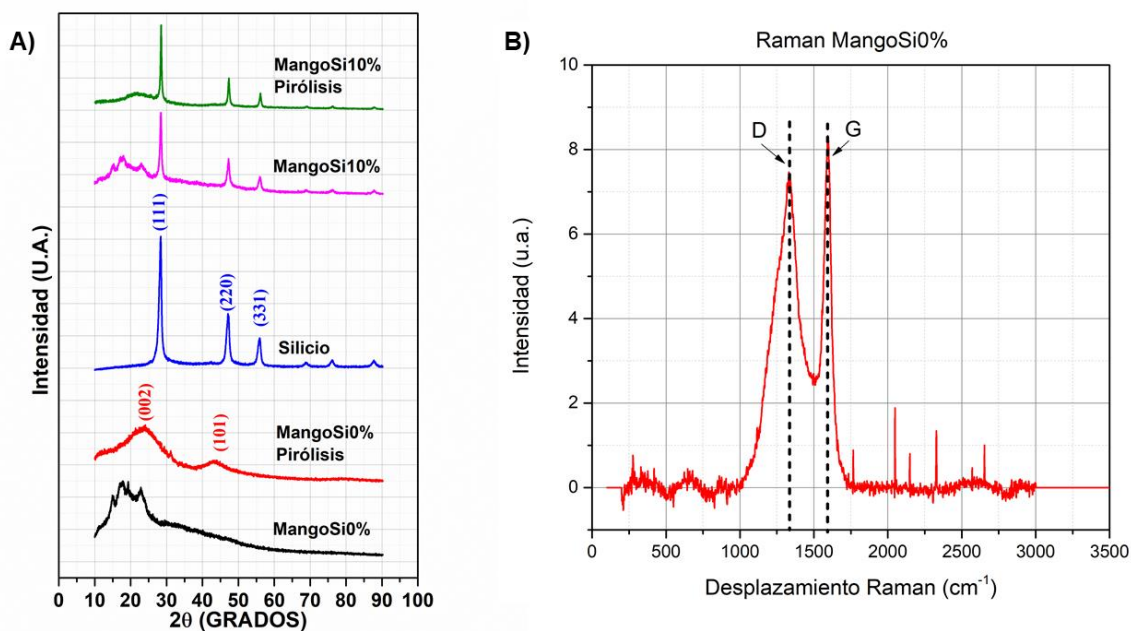


Figura 10. Análisis estructural: a) patrón de difracción de rayos X de las muestras MCSi0, MCSi0 después de pirólisis, silicio, MCSi10 y MCSi10 después de pirólisis. b) Espectro Raman de la muestra MCSi0.

6.5. Evaluación electroquímica.

En la Figura 11 se presentan los resultados obtenidos de la evaluación electroquímica del material de MCSi0. El perfil de voltamperometría cíclica se muestra en la Figura 11A, el cual se obtuvo a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. En estos perfiles voltamperométricos se puede observar que conforme avanza el número de ciclos (C1, C2, C3, C4, C5), éstos se estabilizan; siendo el primer ciclo el más alejado de un comportamiento redox estable (C1). Esta diferencia en el primer ciclo (C1) se debe a la formación de la capa de electrolito sólido al interior de las baterías y en la superficie del ánodo. Los perfiles de carga y descarga de la misma muestra MCSi0, se presentan en la Figura 11B, en la cual se exhiben los

perfiles del ciclo 1, 2 y 50, en donde se aprecia cómo la capacidad específica tanto en la carga como en la descarga, se ven disminuidas conforme avanzan los ciclos. Tal como es esperado, el perfil del C1, presenta los valores más altos de capacidad específica, mientras que el perfil del ciclo 50 presenta los valores menores de capacidad específica. La información de impedancia de esta muestra MCSi0, se presenta en el gráfico de Nyquist en la Figura 11C, la cual muestra una resistencia de transferencia de carga inicial en el ciclo 0 (C0) de 56Ω , mientras que en el ciclo tres (C3) ésta disminuye a 30Ω , teniendo un desplazamiento de -46% , aproximadamente; lo cual indica que el proceso de activación promueve una mejor transferencia electrónica en el ánodo. Por tanto, la muestra presenta un desempeño electroquímico estable como se observa en la Figura 11D. El ánodo a base de la muestra MCSi0 presentó una capacidad específica promedio aproximada de 422.47 mAh/g , a una densidad de corriente de 245 mA/g , con una eficiencia coulombica promedio de 84.1% después de 50 ciclos.

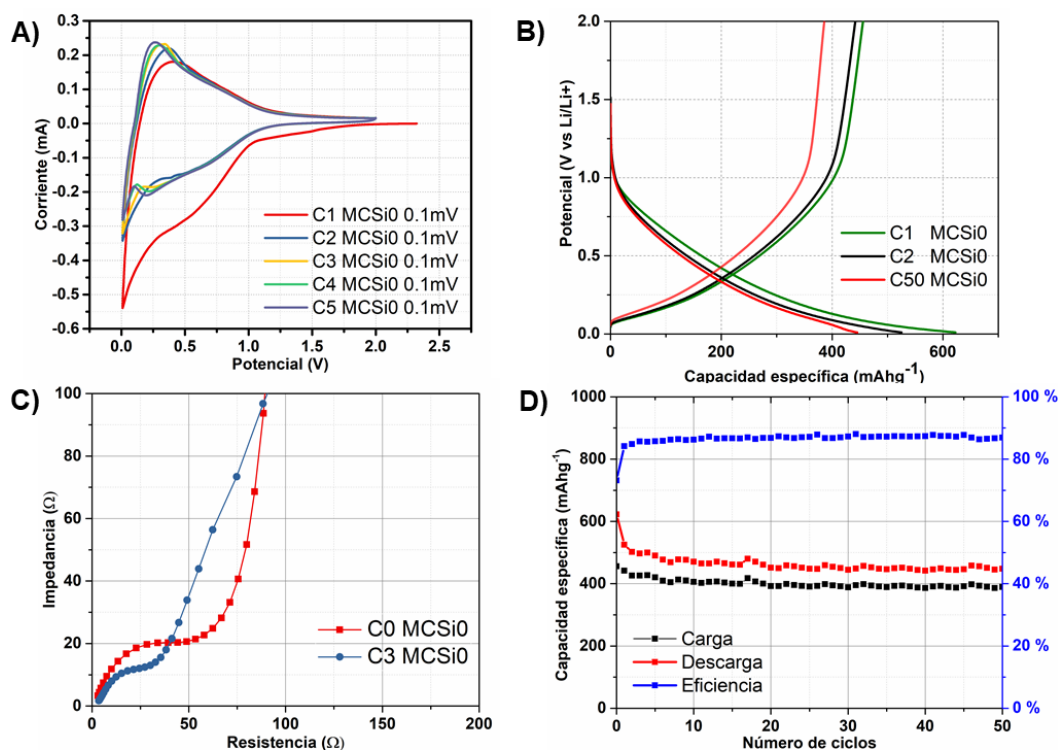


Figura 11. Evaluación electroquímica del MCSi0 A) Perfiles de voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 0.1 mV , B) Perfiles de carga y descarga a 1,2 y 50 ciclos, C) Perfiles de Nyquist, D) Rendimiento del ciclo.

En Figura 12 se presentan los resultados obtenidos de la evaluación electroquímica del material de MCSi10. El perfil de voltamperometría cíclica correspondiente se presenta en la Figura 12A, el cual se adquirió a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. Al igual que con el material anterior el perfil del primer ciclo no es estable debido a la formación de la capa de electrolito sólido en la superficie del electrodo. Los perfiles de carga y descarga de MCSi10 se exhiben en la Figura 12B, la cual presenta los perfiles de carga y descarga de los ciclos 1, 2 y 50 (C1, C2 y C50). A diferencia de la muestra MCSi0, los perfiles de la muestra MCSi10 exhiben una pérdida significativa de la capacidad y una polarización importante en el C50. En contraste, la descarga del C2 prácticamente no decrece con respecto del C1, lo cual indica que el ánodo es estable. La información de impedancia de la muestra MCSi10 se encuentra en el gráfico de Nyquist en la Figura 12C, donde se observa que inicialmente el ánodo exhibe una resistencia de transferencia de carga de 77 Ω , la cual disminuye con la activación a 54 Ω , aproximadamente, un desplazamiento del 30 %. Esto indica que el proceso de activación promueve una mejor transferencia electrónica en el ánodo; sin embargo, no es tan efectivo como en el caso del MCSi0. Por tanto, el desempeño electroquímico del MCSi10, Figura 12D, presenta una capacidad específica promedio de 311.81 mAh/g a una densidad de corriente de 245 mA/g, con una eficiencia coulombica promedio de 77.82 % después de 50 ciclos.

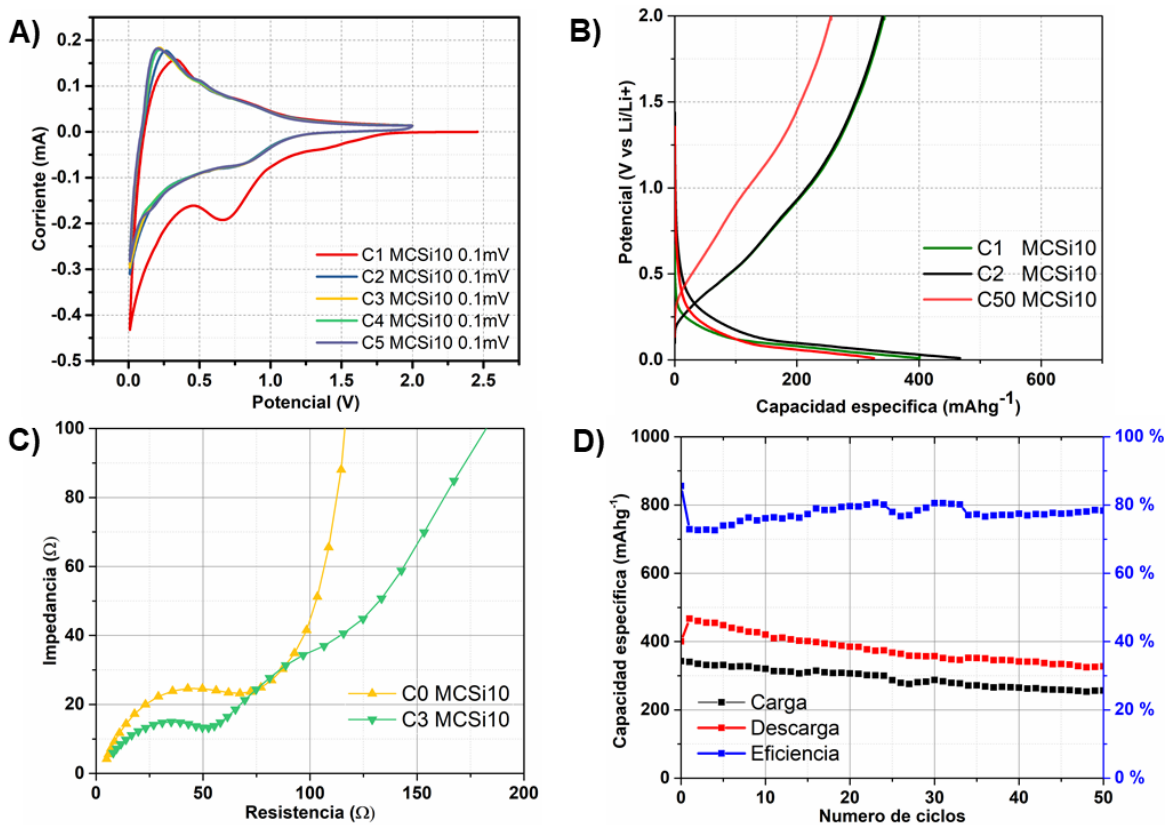


Figura 12. Evaluación electroquímica del MCSi10 A) Perfil de voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 0.1mV, B) Perfiles de carga y descarga a 1,2 y 50 ciclos, C) Perfiles de Nyquist, D) Rendimiento del ciclo.

La comparativa de los resultados de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido y el estudio de la cinética de los dos materiales de estudio, se presentan en la Figura 13. Lo correspondiente a la muestra MangoSi-0, se encuentra en la Figura 13A, donde se puede apreciar que existe un aumento de la amplitud del ciclo en función del aumento de la velocidad de barrido, esto debido a la presencia de fenómenos pseudo-capacitivos, siendo la más estrecha a 0.1 mV/s y la más ancha a 0.8 mV/s. Las corrientes máximas catódicas y anódicas se encuentran en la Figura 13B lo que permitió obtener la pendiente del ajuste lineal de las corrientes máximas, lo cual se usó para poder calcular los valores de la difusión aparente correspondiente a las reacciones anódicas y catódicas de los materiales.

Para efectuar el cálculo de la difusión de los iones de litio en el electrodo se utilizó la ecuación de Randles-Sevcik, ecuación (2), la cual se expresa a continuación:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} AC \sqrt{Dv} \quad (2)$$

donde i_p es la corriente máxima [A], n es el número de electrones transferidos en la reacción de redox, A es el área del electrodo [cm^2], F es la constante de Faraday [$\frac{C}{mol}$], C es la concentración [$\frac{mol}{cm^3}$], D es el coeficiente de difusión aparente y v es la velocidad de barrido de potencial [$\frac{V}{s}$].

Para el caso de la muestra MCSi0 los valores correspondientes a la difusión aparente calculada fueron de $1.37719 \times 10^{-7} m^2s^{-1}$ para el caso de la descarga (inserción de los iones de litio), mientras que para el caso de la carga (extracción de los iones de litio) fue de $9.86668 \times 10^{-8} m^2s^{-1}$. Estos valores de difusión aparente indican que el proceso de inserción de iones de litio es más favorable que el proceso de extracción de iones de litio.

La Figura 13C exhibe las voltamperometrías cíclicas a diferentes barridos de potencial de la muestra MCSi10, donde se aprecia al igual que en el caso anterior un aumento de la corriente respecto a la velocidad de barrido aplicada, lo cual igualmente se debe a la presencia de fenómenos pseudo-capacitivos. Los valores máximos de corriente catódica y anódica se encuentran graficados en la Figura 13D respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, lo que permitió obtener su pendiente de acuerdo a un ajuste lineal. Los valores de estas pendientes se utilizaron para estimar los valores de la difusión aparente de las reacciones anódicas y catódicas del material MCSi10, haciendo uso de la ecuación (2).

Para MCSi10, la difusión aparente de descarga fue de $2.29531 \times 10^{-8} m^2s^{-1}$, mientras que para el proceso de carga fue de $1.73196 \times 10^{-7} m^2s^{-1}$. Por lo tanto, en el caso particular de la muestra MCSi10 el proceso de la extracción de iones de litio es más favorable que el proceso de la inserción de iones de litio.

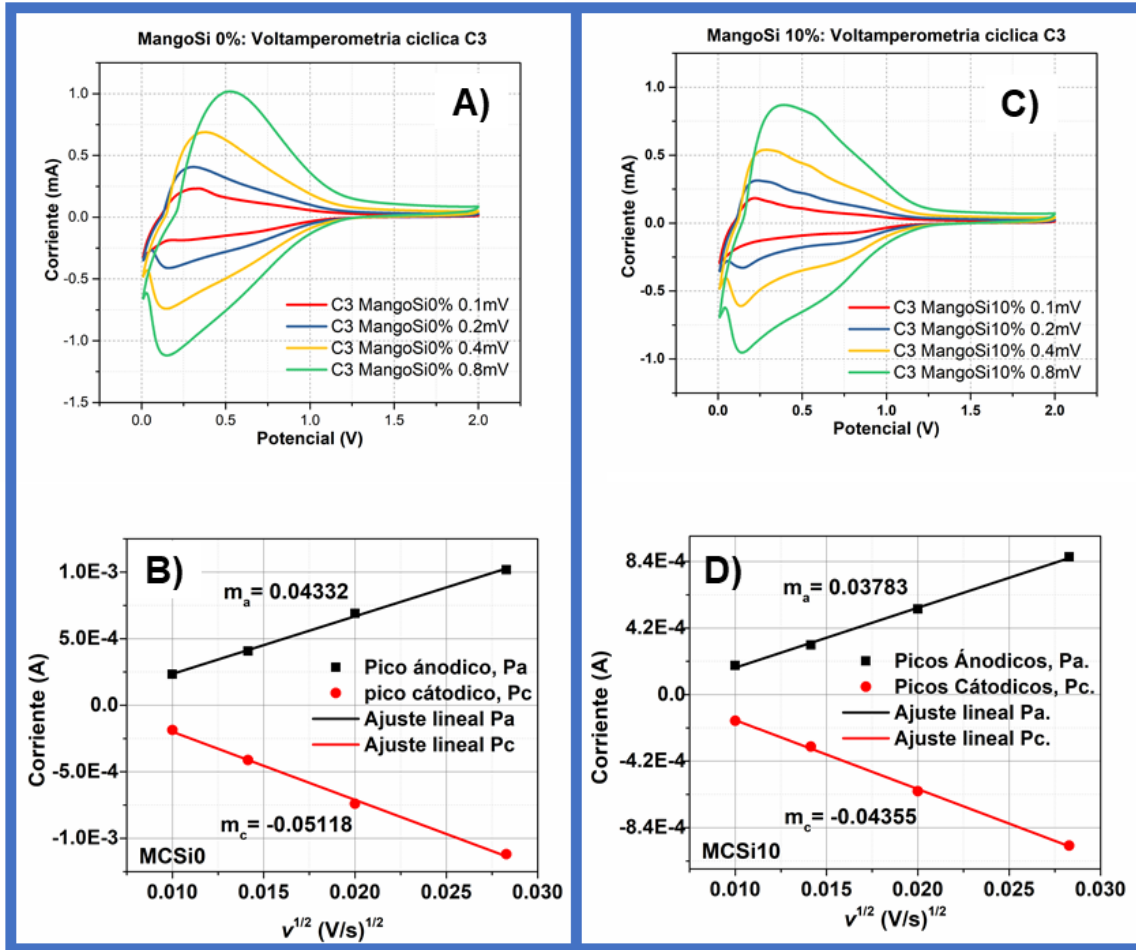


Figura 13. Información cinética de los electrodos. A) Voltamperometría cíclica a distintas velocidades de barrido de MCSi0. B) Corrientes máximas catódicas y anódicas de MCSi0. C) Voltamperometría cíclica a distintas velocidades de barrido de MCSi10. D) Corrientes máximas catódicas y anódicas de MCSi10.

7. Conclusiones.

Mediante el uso de carbono amorfo obtenido a partir de la semilla de mango se desarrolló un material activo con silicio, haciendo uso de una metodología amigable con el ambiente.

Con base en los resultados obtenidos de los estudios fisicoquímicos se comprobó la presencia de los elementos esperados, correspondientes al carbono y silicio. Así mismo, se comprobó que se cuenta con nanopartículas de silicio recubiertas con el carbono amorfo, dentro del material correspondiente a la muestra MCSi10.

El material MCSi0, el cual es carente de silicio, presentó una capacidad específica promedio aproximada de 422 mAh/g a una densidad de corriente de 245 mA/g, con una eficiencia coulombica >80 % en promedio. El material MCSi10 contó con una capacidad específica promedio de 312 mAh/g aproximada a una densidad de 245 mA/g y con una eficiencia coulombica promedio aproximada de >75 %. Tanto el MCSi0 como el MCSi10 presentaron buena estabilidad en el estudio de CV.

Es importante destacar que los resultados obtenidos dejan en evidencia que el material MCSi0 presenta en promedio una mayor capacidad específica, así como también una mayor eficiencia coulombica que el material MCSi10.

Con base en el desempeño electroquímico presentado por los materiales, especialmente MCSi10, es importante continuar con la investigación y encontrar vías de mejora del rendimiento del material a base de semilla de mango, tal como evaluar distintas concentraciones de silicio en el ánodo, adicionar procesos de purificación de la muestra, por poner algunos ejemplos. Por lo que para obtener resultados con mayor detalle aún existen grandes oportunidades de mejora.

9. Referencias.

- Ahmad, R., Jilani, G., Arshad, M., Zahir, Z. A., & Khalid, A. (2007). Bio-conversion of organic wastes for their recycling in agriculture: an overview of perspectives and prospects. *Annals of Microbiology*, 57(4), 471–479.
<https://doi.org/10.1007/BF03175343>
- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In *Handbook of Materials Characterization* (pp. 113–145). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4
- Angione, M. D., Pilolli, R., Cotrone, S., Magliulo, M., Mallardi, A., Palazzo, G., Sabbatini, L., Fine, D., Dodabalapur, A., Cioffi, N., & Torsi, L. (2011). Carbon based materials for electronic bio-sensing. *Materials Today*, 14(9), 424–433.
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70187-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70187-0)
- CCA. (2017). *Caracterización y gestión de residuos orgánicos en America del Norte*.
- Cherrington, R., & Liang, J. (2016). Materials and Deposition Processes for Multifunctionality. *Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality: Structural Composites, Injection Molding, and 3D Printing*, 19–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-34061-8.00002-8>
- Consortio Provincial de RSU. (n.d.). *RESIDUOS ORGÁNICOS*.
<https://www.consorciorsumalaga.com/5936/residuos-organicos>
- Dychalska, A., Popielarski, P., Franków, W., Fabisiak, K., Paprocki, K., & Szybowicz, M. (2015). Study of CVD diamond layers with amorphous carbon admixture by Raman scattering spectroscopy. *Materials Science- Poland*, 33(4), 799–805. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0067>
- FAO. (2017). *Strategic work of FAO for SUSTAINABLE FOOD AND AGRICULTURE 2 FOR MORE INFORMATION ON THE STRATEGIC WORK OF FAO FOR SUSTAINABLE FOOD AND AGRICULTURE A VORTEX OF*

PRESSURES CALLS FOR A NEW PARADIGM.

- Gong, J., Li, J., Xu, J., Xiang, Z., & Mo, L. (2017). Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *RSC Advances*, 7(53), 33486–33493. <https://doi.org/10.1039/c7ra06222b>
- Gupta, B., Kumar, N., Panda, K., Kanan, V., Joshi, S., & Visoly-Fisher, I. (2017). Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication. *Scientific Reports*, 7, 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep45030>
- INEGI. (2019). *Encuesta Nacional Agropecuaria 2019*. INEGI. <https://www.inegi.org.mx/programas/ena/2019/#Documentacion>
- Jain, D., Kanungo, J., & Tripathi, S. K. (2019). Performance enhancement approach for supercapacitor by using mango kernels derived activated carbon electrode with p-hydroxyaniline based redox additive electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*, 229(February), 66–77. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.060>
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., & Dawson, L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31(8), 1737–1744. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.03.021>
- Kwon, E. E., Kim, S., & Lee, J. (2019). Pyrolysis of waste feedstocks in CO₂ for effective energy recovery and waste treatment. *Journal of CO₂ Utilization*, 31(March), 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.03.015>
- Liu, J., Li, R., & Yang, B. (2020). Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *ACS Central Science*, 6(12), 2179–2195. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01306>
- Liu, W.-J., Tian, K., He, Y.-R., Jiang, H., & Yu, H.-Q. (2014). High-Yield Harvest of Nanofibers/Mesoporous Carbon Composite by Pyrolysis of Waste Biomass and Its Application for High Durability Electrochemical Energy Storage. *Environmental Science & Technology*, 48(23), 13951–13959. <https://doi.org/10.1021/es504184c>

- Magnacca, G., Guerretta, F., Vizintin, A., Benzi, P., Valsania, M. C., & Nisticò, R. (2018). Preparation, characterization and environmental/electrochemical energy storage testing of low-cost biochar from natural chitin obtained via pyrolysis at mild conditions. *Applied Surface Science*, *427*, 883–893. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.277>
- Martinez, M., Sanchez, L., Torres, G., & Paredes, D. (2012). Value chain of mango and its byproducts based in the nutritional and functional properties. *Artide*, *30*, 826,827. <https://www.redalyc.org/pdf/141/14123097005.pdf>
- Muruganantham, R., Wang, F. M., Yuwono, R. A., Sabugaa, M., & Liu, W. R. (2021). Biomass Feedstock of Waste Mango-Peel-Derived Porous Hard Carbon for Sustainable High-Performance Lithium-Ion Energy Storage Devices. *Energy and Fuels*, *35*(13), 10878–10889. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01226>
- Obi, F. O., Ugwuishiwu, B. O., & Nwakaire, J. N. (2016). Agri Wastes. *Nigerian Journal of Technology*, *35*(4), 957–964. <http://dx.doi.org/10.4314/njt.v35i4.34>
- Oliveira, L. D. S., Gomes Costa, M. C., Souza, H. A. de, Blum, J., Silva Albuquerque, G. H. da, Abreu, M. G. P. de, & Maia, D. D. S. (2018). Characterization of Organic Wastes and Effects of Their Application on the Soil. *Journal of Agricultural Science*, *10*(6), 291. <https://doi.org/10.5539/jas.v10n6p291>
- Pender, J. P., Jha, G., Youn, D. H., Ziegler, J. M., Andoni, I., Choi, E. J., Heller, A., Dunn, B. S., Weiss, P. S., Penner, R. M., & Mullins, C. B. (2020). Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano*, *14*(2), 1243–1295. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04365>
- Pingali, P. L. (2012). Green revolution: Impacts, limits, and the path ahead. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *109*(31), 12302–12308. <https://doi.org/10.1073/pnas.0912953109>
- Quispe Limaylla, A. (2015). El valor potencial de los residuos sólidos orgánicos, rurales y urbanos para la sostenibilidad de la agricultura. *Revista Mexicana de*

- Ciencias Agrícolas*, 6(1), 83–95. <https://doi.org/10.29312/remexca.v6i1.741>
- Sathiskumar, C., & Karthikeyan, S. (2019). Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products –a review. *Sustainable Materials and Technologies*, 22, e00125. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00125>
- Sharma, K., & Garg, V. K. (2019). Vermicomposting of waste: A zero-waste approach for waste management. In *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches* (pp. 133–164). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64200-4.00010-4>
- Soto, J. (2020). *Dar valor a las y los agricultores, también es actuar por México*. <https://www.greenpeace.org/mexico/blog/9122/dar-valor-a-las-y-los-agricultores-tambien-es-actuar-por-mexico/>
- Vijayalakshmi, Arelli; Sudharshan, Juntupally; Sameena, Begum; Gangagni, R. A. (2022). Solid state anaerobic digestion of organic waste for the generation of biogas and bio manure. In *Advanced Organic Waste Management: Sustainable Practices and Approaches* (pp. 247–277). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85792-5.00023-X>
- Wang, X., Liu, L., & Niu, Z. (2019). Carbon-based materials for lithium-ion capacitors. *Materials Chemistry Frontiers*, 3(7), 1265–1279. <https://doi.org/10.1039/C9QM00062C>
- Wei, Z., Wang, L., Zhuo, M., Ni, W., Wang, H., & Ma, J. (2018). Layered tin sulfide and selenide anode materials for Li- and Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(26), 12185–12214. <https://doi.org/10.1039/C8TA02695E>
- Wickramaarachchi, W. A. M. K. P., Minakshi, M., Gao, X., Dabare, R., & Wong, K. W. (2021). Hierarchical porous carbon from mango seed husk for electro-chemical energy storage. *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100158. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100158>
- Winter, M., & Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104(10), 4245–4269.

<https://doi.org/10.1021/cr020730k>

Yuan, Y., Chen, Z., Yu, H., Zhang, X., Liu, T., Xia, M., Zheng, R., Shui, M., & Shu, J. (2020). Heteroatom-doped carbon-based materials for lithium and sodium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 32(April), 65–90.

<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.07.027>