

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



“Síntesis de nanopartículas de Si/GNPs recubiertas con carbono derivado del reciclaje de poliestireno para su evaluación como material anódico en baterías de iones de litio”

TESIS PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL
TÍTULO DE:

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

ISAÍAS LÓPEZ JIMÉNEZ

DIRECTORES:

DR. JASSIEL ROLANDO RODRIGUEZ BARRERAS

DRA. EUNICE VARGAS VIVEROS

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO, JUNIO 2023.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

“Síntesis de nanopartículas de Si/GNPS recubiertas con carbono derivado del reciclaje de poliestireno para su evaluación como material anódico en baterías de iones de litio”

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

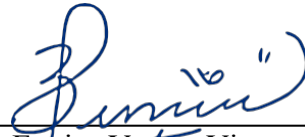
PRESENTA:

ISAÍAS LÓPEZ JIMÉNEZ

APROBADA POR:



Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
Director de tesis



Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirectora de tesis



Dra. Sandra Beatriz Aguirre Vega
Miembro del comité



Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez
Miembro del comité



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz
Miembro del Comité

Resumen

Hoy en día, es de conocimiento público que los desechos plásticos se han transformado en un problema ambiental, puesto que son compuestos difíciles de descomponer de forma natural en la superficie terrestre, por lo cual terminan en vertederos municipales, en cuerpos de agua y en la cadena alimenticia en forma de micro plásticos que afectan a la flora y a la fauna de los ecosistemas. Por lo tanto, es prioritario para la academia, la industria y el gobierno buscar alternativas sustentables que permitan reciclar y reutilizar los plásticos para así evitar su acumulación en el medio ambiente.

En el presente trabajo se investiga el desempeño electroquímico de las nanopartículas de Si soportadas en hojas de grafeno, Si/GNPs, las cuales se encapsularon con una capa de carbono derivado de poliestireno reciclado, Si20GR80PS10. El recubrimiento de carbono tiene el objetivo de mejorar la estabilidad de los ciclos de carga y descarga del material activo del ánodo, y además, presenta una vía alternativa de bajo costo para la preparación de este tipo de electrodos, así como, una opción económica viable para el reciclaje de poliestireno, que en consecuencia promueva su reutilización para reducir la contaminación ambiental.

Para la síntesis de la muestra Si20GR80PS10 se utilizó la pirólisis, un método de descomposición térmica a alta temperatura, para recubrir las nanopartículas de Si/GNPs con carbono derivado de poliestireno reciclado, utilizando una concentración en peso del 10 % del plástico mencionado.

La caracterización fisicoquímica de la muestra Si20GR80PS10, se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS), microscopía electrónica de transmisión (MET) difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman; para obtener información topográfica, elemental y estructural.

El material activo Si20GR80PS10, se utilizó para fabricar electrodos negativos con una relación en peso de material activo: agente aglutinante: aditivo conductor igual a 8:1:1. Estos ánodos se utilizaron para fabricar baterías recargables de iones de litio tipo moneda CR2032, integradas por un ánodo, un contra electrodo, un separador y una solución electrolítica.

La evaluación electroquímica de los ánodos se llevó a cabo en baterías tipo moneda, las cuales se analizaron en modo potencioestático y galvanostático, es decir, se realizaron estudios de voltamperometría cíclica para identificar los potenciales de óxido-reducción donde tienen lugar las reacciones de intercalación y aleación de los electrodos; ciclos de carga y descarga galvanostática para medir su eficiencia coulombica, la estabilidad y la capacidad específica de los ánodos; e impedancia electroquímica para conocer el cambio de la resistencia de los ánodos a diferente número de ciclos. La muestra Si20GR80PS10 puede almacenar iones de litio de manera reversible, entregando una capacidad de 613 mAh/g a una densidad de corriente de 200 mA/g con una eficiencia coulombica mayor al 99 % después de 50 ciclos de carga y descarga. Los valores obtenidos fueron favorables puesto que el ánodo comercial de grafito ofrece una capacidad de aproximadamente 300 mAh/g a 200 mA/g. Sin embargo, es necesario seguir mejorando para alcanzar la capacidad teórica de la muestra Si20GR80PS10 de 910 mAh/g.

Palabras clave: Baterías de iones de litio; Poliestireno; Reciclaje; Pirólisis; Silicio; Nanoplaquetas de Grafeno.

Abstract

Nowadays, it is well-known that the plastic wastes have become an important environmental issue because of its difficult biological decomposition via organic matter degradation, then, these are deposited on municipal landfills and water reservoirs, being integrated to the food chain as a microplastic that affects the flora and wildlife ecosystems. Therefore, there is a priority for the academy, industry, and government to develop sustainable strategies to recycle and/or reuse plastic wastes to avoid their accumulation.

This work reports the electrochemical performance of Si nanoparticles supported on graphene nanosheets, which are encapsulated with a carbon layer derived from recycling polypropylene, Si/GrNPs@C. The carbon coating has the goal of improving the stability of the anodic active material during the charge and discharge cycles, and also, this could open a new low-cost alternative for the preparation of high-capacity electrodes and a feasible economic option for polystyrene recycling, promoting its reutilization and a reduction of the environmental pollution.

For the synthesis of the sample, Si20GR80PS10, it was used a thermal decomposition method at high temperature, pyrolysis, to cover the Si/GNPs nanoparticle with a layer of carbon that is derived of recycling polystyrene, using 10 wt.% of PS.

The physico-chemical characterization of the sample, Si20GR80PS10, was carried out by using scanning electron microscopy, dispersive energy spectroscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy to obtain its topographical, chemical, and structural information.

The active material, Si20GR80PS10, was used to make negative electrodes with mass ratio of active material: binder: conductive additive of 8:1:1. The anodes were used to assemble coin-cell batteries, model CR2032, which contained working electrode, counter electrode, separator, and liquid electrolyte.

The electrochemical evaluation of the anodes was carried out in coin-cell batteries that were analyzed under potentiostatic and galvanostatic conditions, ergo, cycle voltammetry was used to identify the redox potential of both intercalation and alloying reactions; galvanostatic charge and discharge cycles were recorded to analyze the coulombic

efficiency, stability and specific capacity of the anode; and electrochemical impedance spectroscopy was carried out to understand the changes that the charge transfer resistance of the electrode suffer upon cycling. The sample Si20GR80PS10 stored Li-ions reversibly, delivering a specific capacity of 613 mAh/g at a current density of 200 mA/g with a coulombic efficiency of 99 % after 50 charge and discharge cycles. These values were higher than these ones delivered by the commercial graphite-based anode, which gives a specific capacity of around 300 mAh/g at 200 mA/g. However, there is necessary a continuous optimization to reach the theoretical capacity of the sample Si20GR80PS10 of 910 mAh/g.

Keywords: Lithium ion batteries; Polystyrene; Recycling; pyrolysis; Silicon; Graphene nanoplatelets.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi familia, en especial a mis padres, las personas más importantes en mi vida, quienes me han visto crecer, me han educado y formado en valores, siempre han estado a mi lado en los buenos y malos momentos, han sido mi ejemplo a seguir en la vida, me han brindado su amor, apoyo y guía incondicional.

También, dedico este trabajo a mis hermanos y sobrina, quienes han sido una fuente continua de alegría y motivación para mí.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud y un sincero agradecimiento a la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), por su apoyo institucional y por brindarme el programa de Ingeniería en Nanotecnología con una excelente formación académica y por facilitarme los espacios de aprendizaje. También quisiera agradecer al equipo de docentes de la universidad por impartirme clases de alta calidad, cargadas de conocimiento y que me brindaron competencias para mi desempeño en el ámbito profesional.

Además, agradezco al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada (CICESE), lugar donde realicé mi servicio social profesional, mis prácticas profesionales y proyecto de tesis, ya que me brindó la oportunidad de llevar a cabo mis actividades de investigación en el laboratorio de energías renovables del Departamento de Electrónica y Telecomunicaciones. Me proporcionó, un espacio adecuado con materiales de laboratorio, un ambiente de trabajo agradable, y los recursos necesarios para realizar mis estadías de manera adecuada.

También, quiero manifestar mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Secretaría de Energía (SENER) por el financiamiento otorgado al proyecto CONACYT-SENER No. 274314, el cual me brindó los recursos necesarios para llevar a cabo el proyecto de investigación.

Asimismo, agradezco especialmente a mis directores de tesis, la Dra. Eunice Vargas Viveros y el Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras, por su dedicación, apoyo constante y paciencia. Gracias a su experiencia y conocimiento, este trabajo adquirió una calidad y rigor académico de alto nivel.

Igualmente, agradezco al comité de tesis por su tiempo y disposición para la revisión del trabajo. Sin su valiosa contribución profesional en los comentarios, no habría sido posible alcanzar el nivel que buscábamos.

De manera muy especial, y desde lo más profundo de mi ser agradezco a mi familia por el amor, apoyo y aliento constante que me brindaron durante mis estudios universitarios.

Agradezco de manera muy especial a mis padres, quienes siempre me han brindado su guía y motivación de manera incondicional.

No puedo dejar de mencionar a mis abuelos, quienes han sido una inspiración constante para mí, siempre han demostrado un gran interés en mi formación académica. Su amor y estímulo han sido un gran aliciente para seguir adelante.

Por último, extiendo mi agradecimiento a mis amigos, quienes me han brindado su amistad, ayuda y apoyo en los momentos más difíciles y alegres de mi vida universitaria. ¡Gracias por creer en mí!

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1 Polímeros.....	3
2.1.1 Tipos de polímeros.....	3
2.1.2 Clasificación de polímeros sintéticos.....	3
2.2 Plásticos residuales.....	4
2.3 Poliestireno.....	5
2.3.1 Estructura química del poliestireno.....	6
2.3.2 Proceso de reciclaje del poliestireno.....	6
2.4 Pirólisis.....	7
2.4.1 Etapas del proceso de pirólisis.....	8
2.4.2 Factores que influyen en la pirólisis.....	8
2.5 Aplicaciones de materiales a base de Carbono.....	9
2.6 Grafeno.....	10
2.6.1 Propiedades del Grafeno.....	10
2.7 Baterías.....	11
2.7.1 Baterías recargables.....	12
2.7.2 Tipos de baterías recargables.....	12
2.7.5 Baterías de Iones de Litio.....	13
2.7.6 Ánodos de baterías de iones de litio.....	14
2.7.7 Residuos plásticos utilizados como ánodos.....	14
3. HIPÓTESIS.....	17
4. OBJETIVOS.....	18
4.1 Objetivo general.....	18

4.2 Objetivos específicos.....	18
5. METODOLOGÍA.....	19
5.1 materiales y reactivos químicos.....	19
5.2 Síntesis de la muestra.....	19
5.3 Caracterización	20
5.3.1 Caracterizaciones fisicoquímicas	20
5.3.2 Evaluaciones electroquímicas	23
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
6.1 Caracterización fisicoquímica.....	27
6.2 Evaluación electroquímica.....	30
7. CONCLUSIÓN	34
8. REFERENCIAS	35

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Contaminación de suelo por PS expandido y los países con la mayor cantidad de residuos plásticos de un solo uso generados en el año 2019 (en miles de toneladas)	5
Figura 2. Presentaciones en las que se encuentra el PS.....	6
Figura 3. Estructura química y el modelo de la molécula del poliestireno	6
Figura 4. Proceso de Pirólisis.....	9
Figura 5. Aplicación de los materiales de carbono.....	10
Figura 6. Representación gráfica del grafeno.....	10
Figura 7. Densidad de energía en peso y volumen de diferentes baterías recargables.....	12
Figura 8. Esquema interno de una batería de iones de litio.....	13
Figura 9. Diagrama del proceso de síntesis de la muestra Si20GR80PS10	20
Figura 10. Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	21
Figura 11. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET).....	22
Figura 12. Esquema del tubo generador de rayos X.....	23
Figura 13. Representación esquemática de análisis de CV	24
Figura 14. Representación esquemática de análisis de carga y descarga	25
Figura 15. Esquema del arreglo experimental de la celda electroquímica.....	25
Figura 16. Diagrama de la metodología a seguir durante el desarrollo del proyecto de tesis	26
Figura 17. Micrografías MEB y espectro de Espectroscopía de energía dispersiva de la muestra Si20GR80PS10.	28
Figura 18. Imágenes de MET de la muestra Si20GR80PS10	29
Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de las muestras a) Si20GR80PS10 después de la pirólisis, b) blanco de nanopartículas de Si, c) Si20GR80PS10 antes de la pirólisis y d) comparación de las 3 muestras.	30
Figura 20. Información electroquímica del electrodo basado en Si20GR80PS10 como ánodo de iones de litio: a) Voltamperometría cíclica; b) Perfiles de carga y descarga del ciclo 50; c) Rendimiento del ciclo; d) Perfiles Nyquist.....	32

Figura 21. Información cinética del electrodo a) Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido; b) corrientes máximas catódicas y anódicas frente a la raíz cuadrada de las diferentes velocidades de barrido..... 33

1. INTRODUCCIÓN

La generación de residuos y su manejo inadecuado es uno de los problemas de mayor impacto ambiental a nivel global. En contraste, el plástico se ha convertido en una necesidad de la sociedad, utilizado para fabricar múltiples productos que se usan diariamente. Por lo que, el crecimiento de la población y el desarrollo tecnológico han dado como resultado un incremento en la producción de plásticos a nivel mundial. En los últimos 30 años, su producción ha aumentado en 500 %, y para 2050 se espera que su valor alcance los 850 millones de toneladas [1].

En México se consumen 5,600,000 toneladas de productos plásticos, es decir, el 2 % de la producción mundial, la cual es de 280 millones de toneladas. Sin embargo, en México solo se recicla del 30 al 40 % de los residuos plásticos. Específicamente en el caso del poliestireno (PS), los datos de reciclaje son más deprimentes y críticos, puesto que la capacidad estimada de reciclaje de residuos de PS a nivel nacional es de tan solo 4,306 toneladas anuales, es decir alrededor del 1 % de las 400 mil toneladas que son generadas en el país [2]. Por tanto, es indispensable y prioritario el desarrollar mecanismos que permitan e incentiven el reciclaje del PS expandido para mitigar su presencia en los ecosistemas.

Existen procesos viables para el reciclaje de PS, entre los cuales tenemos el reciclaje químico, en donde se degradan los materiales plásticos mediante calor o con un catalizador, hasta el punto de que se rompan las macromoléculas y queden solamente moléculas sencillas comúnmente llamadas monómeros. A partir de estos monómeros, se podrían conseguir otros tipos de plásticos o combustibles según la técnica utilizada [3]. Además, se pueden reutilizar las botellas de manera directa, lo cual se denomina reciclaje primario. También, los residuos plásticos se pueden utilizar para producir energía a través del proceso de combustión.

Es de interés gubernamental el manejo y disposición de residuos plásticos de poliestireno expandido, que representan en mayor medida a los plásticos de un solo uso que afectan la salud y el medio ambiente. Por lo que, busca atender temas de reciclaje y reutilización del poliestireno expandido desechado. [4].

Debido a estos números alarmantes, es importante encontrar formas nuevas, eficientes, económicamente viables y amigables con el medio ambiente para reutilizar o reciclar los plásticos. La pirólisis es un método de descomposición térmica de alta temperatura que permite obtener partículas de carbono amorfo a partir de materia orgánica, hidrocarburos, aceites vegetales, o plásticos con un rendimiento alto [5]. Estas partículas son de interés en el área de baterías recargables, ya que son capaces de almacenar iones de litio de manera reversible [6]. Además, este método de síntesis permite mejorar las propiedades electrónicas de materiales semiconductores, tales como el Si, el cual tiene una energía de banda prohibida de 1.14 eV [7], a través del depósito de una capa de material conductor como el carbono. Este tipo de partículas compuestas presentan mejor transporte de electrones y en el caso particular de los electrodos anódicos mejora la eficiencia coulombica [6]. Los materiales a base de Si son de interés en el área de baterías recargables de iones de litio, ya que el Si elemental puede entregar una capacidad teórica de 4200 mAh/g [8]. Sin embargo, este elemento presenta una expansión volumétrica del 400 % durante el proceso de descarga, por ello tiene que mezclarse y/o confinarse con partículas de carbono, y así entregar un desempeño electroquímico aceptable [8].

Por ello, el presente proyecto de investigación tiene como objetivo específico reciclar residuos plásticos de poliestireno expandido (PS) para transformarlos en carbono grado batería para mejorar la capacidad específica y estabilidad de las nanopartículas de Si/GR en ánodos de baterías recargables de iones de Li.

2. ANTECEDENTES

2.1 Polímeros.

Químicamente, los polímeros son moléculas de cadenas largas con peso molecular muy alto, por esta razón, el término “macromoléculas” se utiliza con frecuencia para referirse a los materiales poliméricos [9]. Sin embargo, los polímeros son un tipo particular de macromolécula, que se caracteriza por tener una unidad o moléculas pequeñas que se repiten; estas se denominan monómeros, y se combinan entre sí mediante un proceso químico llamado reacción de polimerización para formar el polímero. Cabe mencionar que en un determinado polímero, si todas las unidades estructurales son idénticas este se llama homopolímero, pero si este procede de dos o más monómeros recibe el nombre de copolímero [10].

2.1.1 Tipos de polímeros.

Existen polímeros naturales y sintéticos, dentro de los naturales o biopolímeros podemos encontrar al algodón, la celulosa, la seda y las proteínas; sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones muy variadas, las cuales dependen de su aplicación.

2.1.2 Clasificación de polímeros sintéticos.

Los polímeros se pueden organizar en dos categorías: termoplásticos y termoestables. Los polímeros termoplásticos son flexibles y maleables, generalmente, están formados por largas cadenas de monómeros. Cuando estos se calientan a altas temperaturas se ablandan y se pueden deformar fácilmente. Por ende, los polímeros termoplásticos se pueden reciclar fácilmente. En contraste, los polímeros termoestables se componen de cadenas moleculares largas con enlaces cruzados entre las cadenas, formando una estructura o red tridimensional, lo cual les confiere estabilidad térmica, pero son más frágiles que los termoplásticos. El polímero termoestable no tiene un punto de fusión fijo y es difícil de procesar una vez formados los enlaces cruzados [11].

Los elastómeros, incluido el caucho, tienen una estructura intermedia en la que puede producirse un ligero entrecruzamiento entre las cadenas y son capaces de deformarse elásticamente sin sufrir un cambio permanente de forma [11].

2.2 Plásticos residuales.

La reducción de la contaminación por desechos plásticos se ha convertido en uno de los desafíos ambientales más importantes de nuestro tiempo. La producción masiva de plásticos de un solo uso y la combustión incompleta de plásticos contribuye en gran medida a la contaminación ambiental. Los desechos plásticos, también obstruyen nuestras vías fluviales, contaminan nuestros océanos, afectan negativamente la vida silvestre y entran en nuestra cadena alimenticia a través de la ingesta de microplásticos [12]. Por lo que es importante generar alternativas viables que permitan disminuir la presencia de los desechos plásticos en nuestro entorno.

La Sociedad de Industrias del Plástico (SPI) propuso un sistema donde a cada plástico se le atribuía un número de identificación de acuerdo con sus propiedades, tanto para el reconocimiento de su proceso adecuado de reciclaje, como para facilitar su separación. La figura es un triángulo con tres flechas sucesivas rodeando un número del 1 al 7, conocido como triángulo de Möbius, símbolo universal del reciclaje. En la Tabla 1 puede observarse esta clasificación.

Tabla 1. Clasificación internacional de los residuos plásticos.

Sigla	Nombre	Código de reciclaje	Usos y aplicaciones
PET	Polietileno tereftaleno	1	Botellas para bebidas, aceite y otros alimentos.
PEAD/HDPE	Polietileno de alta densidad	2	Envases y botellas para productos de limpieza. Membranas impermeabilizantes.
PVC	Policloruro de vinilo	3	Cañerías, electrónica
PEBD/LDPE	Polietileno de baja densidad	4	Bolsas, separadores, guantes.
PP	Polipropileno	5	Tapas de botellas
PS	Poliestireno	6	Vasos y recipientes para alimentos, aislantes.
-	Otros	7	Comprende: policarbonato (PC), nylon, acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), entre otros.

En los cuerpos de agua continentales y en los océanos se han encontrado diferentes tipos de residuos, principalmente: celofán (envolturas de regalo y alimentos), etilvinilacetato (sandalias, juguetes), nylon (fibras para ropa), poliacrilato (fibras para ropa, equipo de pesca), poliestireno (contenedores de unícel), poliéster (fibras para ropa), polietileno (bolsas de supermercado, botellas) y polipropileno (contenedores, material de pesca). Estos son la fuente de contaminación de diferentes ecosistemas por la presencia de residuos plásticos de un solo uso, de ahí la importancia de generar alternativas sustentables para fomentar su reciclaje, ya que tienen una vida útil sumamente corta, pero perduran en nuestros ecosistemas por hasta cientos de años [13].



Figura 1. Contaminación del suelo por PS expandido y los países con la mayor cantidad de residuos plásticos de un solo uso generados en el año 2019 (en miles de toneladas) [14].

2.3 Poliestireno.

El poliestireno (PS) fue descubierto por Eduard Simon, un boticario de Berlín. El hallazgo tuvo lugar en 1839, cuando él trabajaba con la resina de un árbol turco, conocido como estoraque. Esta resina da origen a una sustancia aceitosa, que entonces se llamó estírol. Un tiempo después, Simon encontró que el estírol se espesaba debido a la oxidación formando una especie de gelatina que se denominó óxido de estireno. Sin embargo, luego se demostró que ese mismo proceso podía tener lugar sin la presencia de oxígeno debido a la polimerización [15].

El PS se procesa fácilmente y tiene una alta adaptabilidad, lo cual permite encontrarlo en diversas aplicaciones como material de embalaje, industria de muebles, refrigeradores, industria de juguetes, cartones de huevos de espuma y bandejas de carne hasta cuencos de sopa y cajas para ensaladas [15].



Figura 2. Presentaciones en las que se encuentra el PS.

2.3.1 Estructura química del poliestireno.

Las materias primas para la producción del poliestireno son: estireno; etilbenceno; etileno y benceno, gracias a que estos compuestos forman cadenas macromoleculares sin ramificar durante el proceso de polimerización. Los bencenos ocupan posiciones espaciales laterales de forma desordenada (atáctico) a lo largo de la cadena principal, lo cual le confiere una elevada estabilidad dimensional [16].

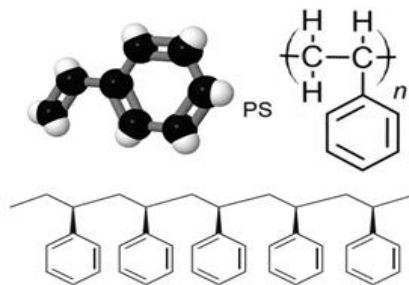


Figura 3. Estructura química y el modelo de la molécula del poliestireno [17], [18].

2.3.2 Proceso de reciclaje del poliestireno.

Una vez que los envases de poliestireno han cumplido con su vida útil, van a la basura, y luego a las plantas de reciclaje mecánico (tradicional), donde se coloca en una cinta de

clasificación para realizar la eliminación manual de los desechos grandes. Después, se verifica automáticamente que todos los desechos pertenezcan únicamente a poliestireno. Luego, los desechos purificados son triturados y lavados para separar las impurezas, como: las etiquetas, restos orgánicos o de otros plásticos, o pegamento que pudiese contener el PS. A continuación, se realiza un proceso de secado para eliminar la humedad del plástico triturado. Enseguida, pasa al proceso de extrusión, donde el material molido se filtra en busca de partículas, obteniendo el producto final del proceso de reciclaje y materias primas sostenibles, la cual puede utilizarse para fabricar nuevos productos [19].

En los laboratorios de las empresas de reciclaje se realizan exhaustivos controles que garantizan que el producto puede usarse en la fabricación de nuevos artículos, cumpliendo con los requisitos legales, para ser comercializado con su ficha técnica y de seguridad [19].

Por otra parte, existen otros procesos viables para el reciclaje de PS, entre los cuales tenemos el reciclaje químico, en donde se degradan los materiales plásticos mediante calor o con un catalizador, hasta el punto de que se rompan las macromoléculas y queden solamente moléculas sencillas comúnmente llamadas monómeros. A partir de estos monómeros, se podrían conseguir otros tipos de plásticos o combustibles según la técnica utilizada [20]. Además, se pueden reutilizar las botellas de manera directa, lo cual se denomina reciclaje primario. También, los residuos plásticos se pueden utilizar para producir energía a través del proceso de combustión.

2.4 Pirólisis.

La pirólisis es una técnica muy antigua que data del siglo XVIII, cuando ya se aplicaba en la separación de hidrocarburos [21].

La pirólisis se define como la descomposición térmica del carbón en una atmósfera exenta de oxígeno. Como consecuencia de la destilación destructiva del carbón, se obtienen gases combustibles, aceites y residuos [21]. Este proceso de descomposición térmica pertenece al reciclaje químico, ya que es una alternativa donde los residuos plásticos, se pueden utilizar como materia prima para la producción de energía, combustibles, aceites, hidrocarburos y carbono.

En todos los procesos de utilización y conversión del carbono, tiene lugar algún tipo de pirólisis. Por ejemplo, la gasificación está relacionada con la pirólisis.

2.4.1 Etapas del proceso de pirólisis.

El proceso consta de tres etapas claramente diferenciadas:

1. En la primera etapa se produce una descomposición lenta del compuesto orgánico, llámese plástico o biomasa, generando pequeñas cantidades de agua, liberación de solventes y gases. Esto es consecuencia a la ruptura de algunos enlaces debido a las bajas temperatura en que tiene lugar el proceso, $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.
2. La segunda etapa se conoce como descomposición térmica activa. La temperatura aumenta y se produce una fragmentación más profunda de las moléculas de carbono con la formación de hidrocarburos condensables y alquitranes. Esta etapa comienza alrededor de los $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ y finaliza cuando se han alcanzado temperaturas alrededor de los $560\text{ }^{\circ}\text{C}$, aproximadamente.
3. La tercera y última etapa, transcurre a temperaturas superiores a los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, se caracteriza por la eliminación gradual de hidrógeno y otros heteroátomos, dando lugar a la obtención de partículas de carbono [21].

2.4.2 Factores que influyen en la pirólisis.

Durante el proceso, la cantidad de componentes tanto gaseosos como líquidos puede variar desde un 25 a un 70% en peso, aproximadamente [21]. Esta cantidad depende de una serie de factores y variables que se mencionan a continuación:

- Temperatura y velocidad de calentamiento.
- Tipo de carbón.
- Tipo de reactor.
- Presión.
- Tamaño de la partícula.

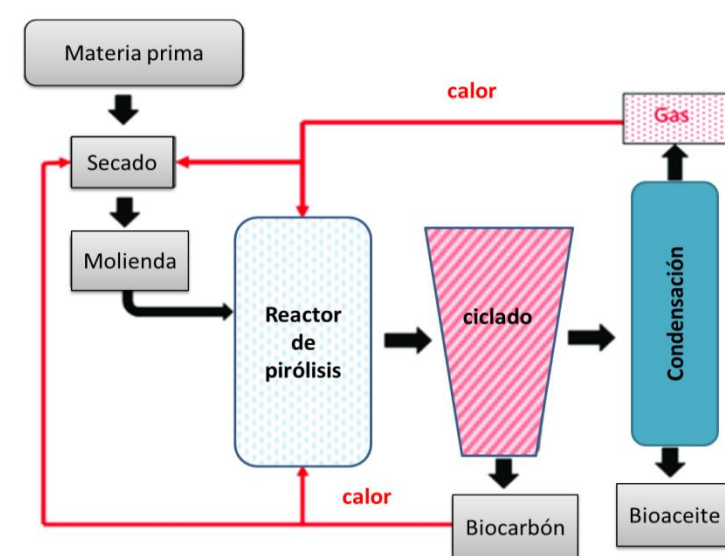


Figura 4. Proceso de Pirólisis [22].

2.5 Aplicaciones de materiales a base de Carbono.

El carbono se encuentra entre los 20 elementos más abundantes en la corteza terrestre y tiene la capacidad de combinarse químicamente consigo mismo y con otros elementos mediante enlaces covalentes. Esta combinación puede dar lugar a una gran variedad de estructuras que permiten el desarrollo de materiales con propiedades muy diferentes: materiales extremadamente duros y aislantes (como el diamante) o fácilmente deslaminables y altamente conductores (como el grafito) o muy densos y con una alta resistencia mecánica (como por ejemplo los materiales compuestos carbono/carbono) [23].

Los materiales de carbono tienen un amplio espectro de aplicaciones como se muestra en la Figura. 5, se utilizan como lubricantes, sensores, adsorbentes, entre otros. Este amplio espectro de aplicaciones se ve fortalecido tanto por el hecho de que solamente los materiales de carbono son capaces de operar a altas temperaturas en las condiciones más extremas, como por la circunstancia de que no sólo mantienen sus propiedades con la temperatura, sino que incluso las mejoran [23].

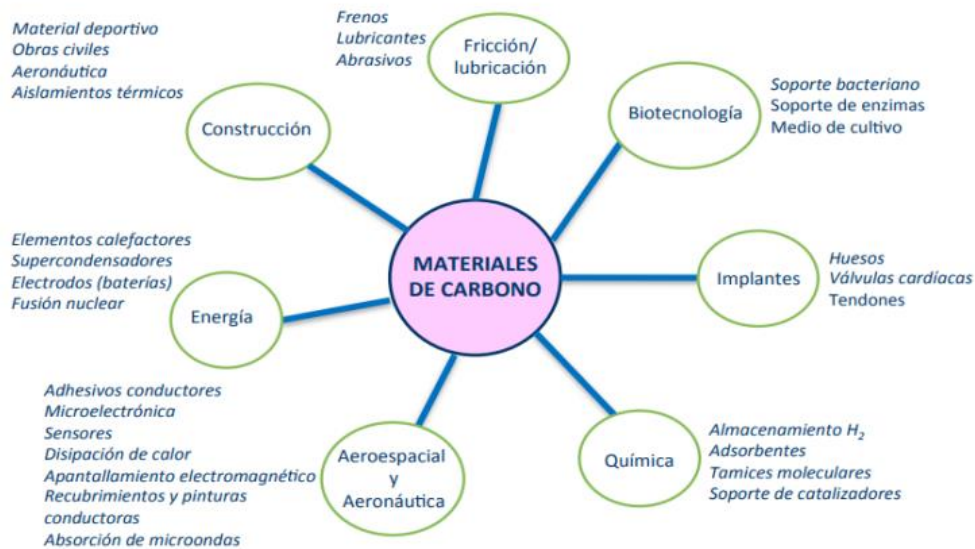


Figura 5. Aplicación de los materiales de carbono [23].

2.6 Grafeno

El grafeno es un material nuevo, nanométrico y bidimensional, obtenido en 2004 mediante la exfoliación micromecánica del grafito. Es una hojuela cuasiplana con pequeñas ondulaciones, dando la apariencia de un panal de abejas, con un grosor de un átomo de carbono (0.1 nm). Su producción está, hasta hoy, restringida a nivel laboratorio, sin embargo, se realizan arduas investigaciones para producirlo a escala industrial debido a las extraordinarias propiedades que exhibe [24].

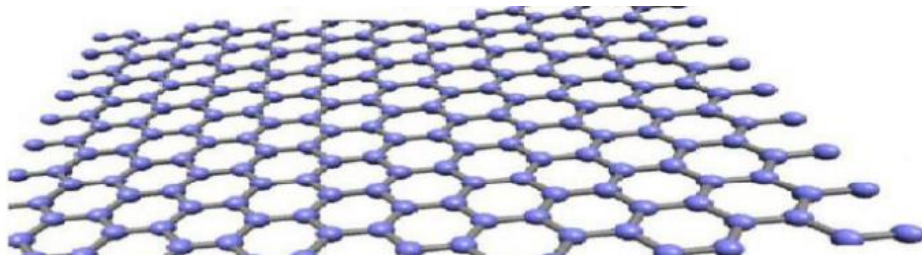


Figura 6. Representación gráfica del grafeno [25].

2.6.1 Propiedades del Grafeno

El grafeno es un material con propiedades mecánicas excepcionales, lo que lo convierte en uno de los materiales más fuertes y ligeros conocidos actualmente. Su resistencia térmica, conductividad eléctrica y transmitancia óptica, hacen que sea ideal para aplicaciones en nanotecnología y electrónica.

Las principales propiedades del grafeno son las siguientes:

- *Mecánicas*: La hibridación presente en los enlaces de carbono incide directamente en las propiedades de dureza y rigidez del grafeno, confirmándolo como el material más fuerte jamás medido, una capa de grafeno presenta flexibilidad siendo capaz de soportar una deformación elástica en exceso del veinte por ciento, estas propiedades dan al grafeno una estructura maleable.
- *Eléctricas*: El grafeno presenta propiedades de un material semimetálico ya que cuenta con un GAP de cero como el de los metales, pero con la peculiaridad de que la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula, como ocurre en los semiconductores así que también se le puede considerar como un semiconductor de banda prohibida (GAP) nula.
- *Térmicas*: El grafeno presenta hibridación sp^2 , como el grafito y nanotubos de carbono, lo cual le confiere una elevada conductividad térmica, $4000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, debido a sus fuertes enlaces covalentes y a la dispersión de fotones.
- *Ópticas*: Es un material de alta transparencia en todo rango de longitudes de onda de la zona visible y ultravioleta. Su transmitancia óptica se encuentra en el rango del 97.7 % y es independiente de la longitud de onda en todo el rango visible, esta elevada transmitancia óptica impide la observación visual directa mediante microscopía óptica de las láminas de grafeno [26].

2.7 Baterías.

Una batería eléctrica, acumulador eléctrico o simplemente pila, batería o acumulador, es un dispositivo que consiste en una o más celdas electroquímicas que pueden convertir la energía química almacenada en los electrodos en corriente eléctrica. Cada celda consta de un electrodo positivo o ánodo, un electrodo negativo o cátodo, y electrolitos que permiten que los iones se muevan entre los electrodos, permitiendo que la corriente fluya fuera de la batería a través de un circuito eléctrico para llevar a cabo su función [27].

El 20 de marzo de 1800, Alessandro Volta comunica el invento de la pila eléctrica a la *Royal Society of London*. La pila que Volta desarrolló consistía en unas placas de zinc y plata separadas por una tela humedecida con agua salada, que producían corriente eléctrica [27].

2.7.1 Baterías recargables.

Una pila recargable es un acumulador eléctrico cuya carga puede ser restablecida de manera reversible después de un proceso de descarga. La reacción química es producida por el flujo de corriente y iones entre el ánodo y el cátodo a través de un circuito externo y un electrolito, respectivamente [27].

Al aplicar una corriente a una batería, esta circula a través de un circuito externo entre sus componentes en sentido cátodo-ánodo, acción que hace posible que el voltaje se regenere casi en su totalidad. Sin embargo, la pérdida de carga hace que la batería recargable se degrade con el paso de los ciclos de carga y descarga, disminuyendo su vida de servicio, la energía almacenada y la potencia entregada, hasta que finalmente falla y deja de funcionar [27].

2.7.2 Tipos de baterías recargables.

Actualmente, las baterías recargables que se encuentran en el mercado son a base de: níquel (níquel-hidruro metálico y níquel-cadmio), plomo, vanadio, hierro, iones de litio, y sodio de alta temperatura. Otros prototipos de baterías recargables se encuentran en etapa experimental y son muy prometedoras como las de: iones alcalinos o alternativos (sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, entre otros), estado sólido, litio y sodio metálicos de baja temperatura, azufre, selenio, entre otras [27].

En la Figura 7, se observa la diferencia de densidad de energía que existe entre las baterías de iones de litio y otras baterías secundarias comerciales.

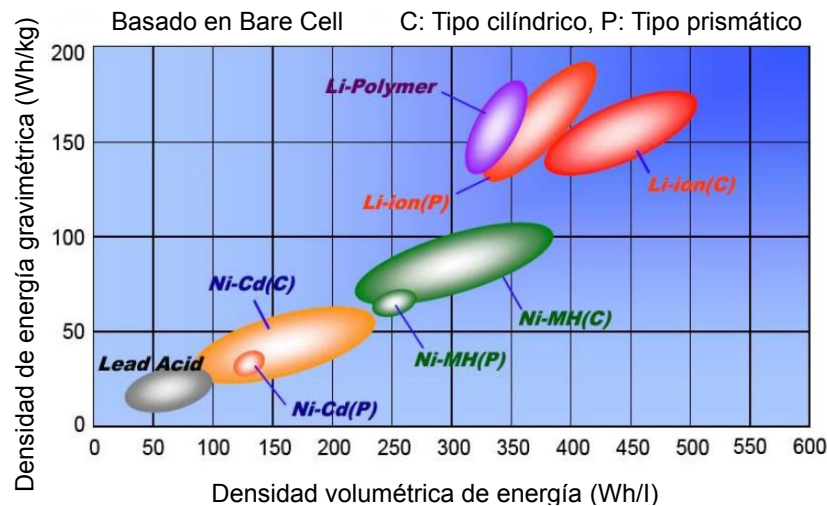


Figura 7. Densidad de energía en peso y volumen de diferentes baterías recargables [28].

2.7.5 Baterías de Iones de Litio.

El Litio es el metal alcalino más ligero de la tabla periódica, con un potencial de reducción estándar de -3.040 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno, y una capacidad energética teórica de $3,860\text{ mAh/g}$. El valor tan negativo de su potencial de reducción le confiere inestabilidad termodinámica en disolventes protónicos, como el agua, o, en ambientes con aire húmedo, con el cual reacciona muy fácilmente, limitando su uso a baterías de litio que contienen electrolitos no acuosos [29].

G.N. Lewis, en 1912, inició el desarrollo de un nuevo tipo de batería secundaria, la batería de litio, la cual fue comercializada por primera vez en los 70's. Sin embargo, fue retirada del mercado debido a su baja estabilidad térmica ocasionada por la aparición de dendritas de litio, lo que produce una reacción violenta. Debido a esta inestabilidad, principalmente durante la carga, se impulsó la investigación orientada hacia las baterías de iones litio, aunque sus densidades energéticas son más bajas que las del metal, son más seguras, más eficientes y de mayor número de ciclos de carga y descarga [29].

En 1991, la empresa Sony comercializó la primera batería de iones de Li. Actualmente, estas son las baterías recargables de mayor crecimiento en el mercado y se fabrican en diferentes modelos y tamaños, como son: las de tipo botón, principalmente para relojes y alarmas de automóviles; las prismáticas utilizadas en teléfonos celulares, tabletas, drones y marcapasos; y las cilíndricas usadas en computadoras portátiles, juguetes y automóviles [29].

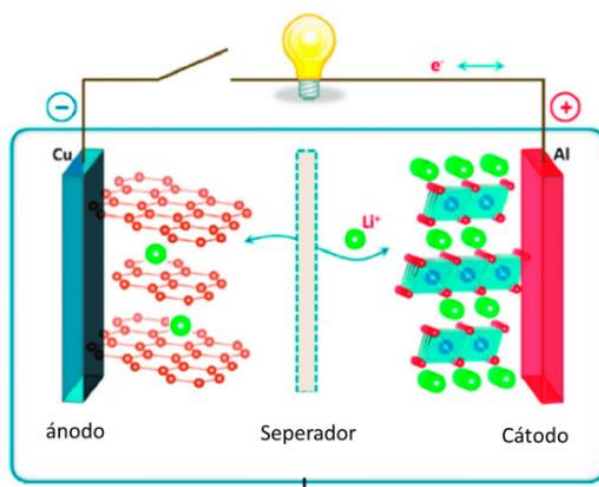


Figura 8. Esquema interno de una batería de iones de litio [30].

2.7.6 Ánodos de baterías de iones de litio.

En el ánodo se genera una reacción de oxidación: aumenta su estado de oxidación a partir de la pérdida de electrones. Cabe recordar que, en este tipo de reacciones, el agente reductor cede electrones al medio e incrementa su estado de oxidación (se oxida), mientras que el agente oxidante recibe dichos electrones y minimiza su estado de oxidación (se reduce) [29]. Los electrodos anódicos que se usan en baterías recargables de iones de litio se clasifican de acuerdo con el tipo de reacción que ocurre en el electrodo para almacenar iones de litio, y son las siguientes:

1) Reacciones de intercalación: en este tipo de reacción los iones de litio se almacenan en espacio que existe entre las láminas del material activo, por ejemplo, el grafito, el TaS_2 y/o el MoS_2 , entre otros.

2) Reacciones de conversión ($x\text{Li} + \text{MyEz} \rightarrow \text{LixEz} + y\text{M}$): en esta reacción los iones de litio reaccionan fácilmente con óxidos, calcogenuros y nitruros de metales de transición (Fe, Co, V, etc.) y/o metaloides (Si, Ge, Sn, etc.), donde el litio desplaza al metal y reacciona con el elemento Ez.

3) Reacciones de aleación ($x\text{Li} + y\text{M} \rightarrow \text{LixMy}$): en esta reacción los iones de litio reaccionan fácilmente con metaloides como el Si, Ge, Sn, As, Sb, P, entre otros, formando una aleación a base de litio, la cual en algunos casos puede almacenar grandes cantidades de iones de litio. Por tanto, las aleaciones de litio han sido estudiadas ampliamente para su aplicación como ánodos de baterías recargables de iones de litio [29].

2.7.7 Residuos plásticos utilizados como ánodos.

A continuación, se presenta información importante encontrada en la literatura relacionada a la utilización de materiales carbonáceos obtenidos a partir del reciclaje de diferentes plásticos, los cuales se han utilizado para fabricar ánodos para baterías recargables de iones de litio.

Tabla 2. Reportes relacionados al reciclaje de residuos plásticos con aplicación en ánodos de baterías recargables de iones alcalinos.

Artículo	Plástico utilizado	Ref
Towards High Performance Lithium Sulfur Batteries: Upcycling of LDPE Plastic into Sulfonated Carbon Scaffold via Microwave-promoted Sulfonation	LDPE	[31]
Spherical carbon particles and carbon nanotubes prepared by autogenic reactions: Evaluation as anodes in lithium electrochemical cells	PE	[32]
Upcycling: Converting waste plastics into paramagnetic, conducting, solid, pure carbon microspheres	PET	[33]
A solvent free process for the generation of strong, conducting carbon spheres by the thermal degradation of waste polyethylene terephthalate	PET	[34]

El análisis de los antecedentes del reciclaje de residuos plásticos puros hace evidente que el método de pirólisis permite obtener partículas de carbono con capacidad de almacenar cantidades moderadas de iones de litio, entregando una capacidad específica moderada de 200 - 300 mAh/g, con potencial aplicación en ánodos para baterías de iones de litio [31-34]. Asimismo, se ha mostrado que la pirólisis es viable para encapsular y soportar nanopartículas de silicio en carbono, mediante la descomposición de materiales compuestos que contienen silicio y diferentes polímeros, los cuales presentan valores altos de capacidad específica, > 500 mAh/g, al ser evaluados como ánodos de baterías de iones de litio [35 - 36]. Yang y colaboradores [35] encapsularon nanopartículas de SiO_x en una matriz (Si/SiO_x@C) de carbono a través de la pirólisis de polidimetilsiloxano. Las nanopartículas de Si/SiO_x@C entregaron una capacidad específica mayor a los 1000 mAh/g después de 140 ciclos de carga y descarga. Por otra parte, Wang y colaboradores [36] sintetizaron nanopartículas de SiOC embebidas en una matriz de carbono a partir de la pirólisis de polimetacrilato de 3-(metoxisilil) propilo. El material activo, SiOC/C, demostró valores de capacidad específica mayores a los 443 mAh/g después de 50 ciclos, donde la presencia de nanopartículas a base de Si mejora hasta un 40% la capacidad de las nanopartículas de carbono. Similarmente, Lu y colaboradores [37] prepararon un material funcional CNT@SiO_x-C, por medio de la pirólisis de polimetacrilato de 3-(metoxisilil) propilo depositado en CNT (nanotubos de carbono, por sus siglas en inglés). Las nanopartículas de CNT@SiO_x-C exhibieron una capacidad de descarga reversible de 631 mAh/g después de

150 ciclos de carga y descarga, valor superior al entregado por las nanopartículas de CNT y SiO_x , estas últimas nunca se estabilizaron. Este estudio demostró que la presencia de CNT mejora el desempeño electroquímico del ánodo.

De acuerdo con la información obtenida de la literatura, es evidente que existe una problemática con el reciclaje de poliestireno, debido a su composición final, después de ser expandido, lo cual hace que su reutilización sea menos sustentable económicamente. La pirólisis ha demostrado ser un método efectivo para la descomposición de polímeros y la fabricación de nanomateriales compuestos con características deseables en materiales anódicos con aplicación en baterías de iones de litio.

Por tanto, es importante estudiar la viabilidad de fabricar un material compuesto con valores de capacidad específica superiores a los 500 mAh/g, a partir de la pirólisis de PS expandido, un plástico de bajo costo que es de un solo uso y poco reciclado.

3. HIPÓTESIS

El recubrimiento de las nanopartículas de Si/GNPs con carbono derivado de poliestireno reciclado mejora sus propiedades de almacenamiento de iones de litio.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general.

Sintetizar nanopartículas de Si/GNPs recubiertas con carbono derivado de la pirólisis de poliestireno reciclado para su aplicación en baterías recargables de iones de litio.

4.2 Objetivos específicos.

- Sintetizar nanopartículas de Si/GNPs recubiertas con carbono derivado de PS reciclado vía pirólisis.
- Caracterizar el material activo Si₂₀GR80PS10, para conocer sus propiedades fisicoquímicas por medio de técnicas de caracterización como XRD, SEM, EDS y TEM.
- Fabricar electrodos anódicos del material activo Si₂₀GR80PS10, a través de la técnica recubrimiento por cuchilla.
- Evaluar las propiedades electroquímicas del Si₂₀GR80PS10, mediante la técnica como VC, CCD y EIE, para conocer su eficiencia como material de batería en el almacenamiento de litio.

5. METODOLOGÍA

5.1 materiales y reactivos químicos.

Tabla 3. Materiales y reactivos químicos

Material	Características	Proveedor
Nanopartículas de silicio	Pureza 99 %, tamaño <100 nm	Sigma-Aldrich
Nanoplaquetas de grafeno	Pureza 99%	Sigma-Aldrich
Acetona	Grado industrial	Sigma-Aldrich
Poliestireno expandido reciclado	Usado	Diversas fuentes

5.2 Síntesis de la muestra.

A continuación se describe la metodología seguida que se utilizó para la síntesis de la muestra de interés, Si20GR80PS10, como se muestra en la Figura 9. Primero, se prepararon dos dispersiones de 200 mg con nanopartículas silicio (A) y 800 mg de grafeno (B) en 100 mL de acetona cada uno, las cuales se sometieron a un proceso de dispersión en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Después, la dispersión A se agregó a la dispersión B vía goteo. A la mezcla resultante llamada AB, se le agregaron 100 mg de poliestireno (PS) y se dejó en agitación constante (480 rpm) durante 24 h a una temperatura de 50 °C, hasta que se evaporó la totalidad del solvente. El polvo resultante se molió en un mortero de ágata. Después, 406 mg del polvo se colocaron en una autoclave de acero inoxidable, el cual fue sellado dentro de una cámara de guantes en atmósfera de argón. Posteriormente, el reactor se colocó en un horno tubular para realizar el proceso de pirólisis a 700°C por 1 h, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Finalmente, se obtuvo un polvo de color negro, la muestra denominada Si20GR80PS10.



Figura 9. Diagrama del proceso de síntesis de la muestra Si20GR80PS10.

5.3 Caracterización

5.3.1 Caracterizaciones fisicoquímicas

Para la caracterización fisicoquímica de la muestra Si20GR80PS10 se utilizaron diferentes técnicas de caracterización para analizar la morfología, la composición elemental y la estructura del material.

5.3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El fundamento del SEM (por sus siglas en inglés) radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en condiciones de vacío entre 10 y 7 Torr. En ella el haz de electrones es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas hasta un diámetro que puede alcanzar los 10 nm; es decir, su diámetro es casi puntual. La interacción de los electrones con el espécimen genera calor y emisión de electrones que pueden tener dispersiones elásticas e inelásticas, las cuales son registradas en detectores de electrones secundarios y retrodispersados. La imagen en MEB se genera cuando los electrones cruzan una bobina que es la encargada de hacer un barrido de la zona de interés. Esto permite conocer la topografía de las partículas que integran al espécimen, así como la distribución del número atómico promedio de los elementos que

lo integran [38]. Para el análisis morfológico se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de la marca JEOL, modelo JIB-4500, a un voltaje de 15 V, el cual tenía acoplado un espectroscopio de energía dispersiva (EED).

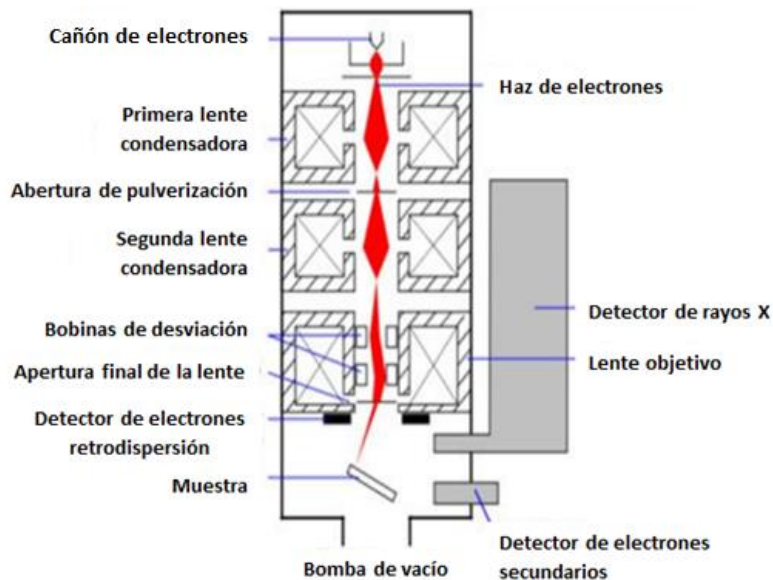


Figura 10. Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) [39].

5.3.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión es muy similar al microscopio óptico. Ambos tienen lentes y condensadores para concentrar los electrones o los fotones sobre la muestra, respectivamente. Los electrones que pasan a través de la muestra llevan información específica de esta, los cuales permiten generar un difractograma de puntos o a través de las múltiples dispersiones que se dan dentro de la muestra se puede generar imagen de esta con información particular como son morfología, defectos estructurales, cristalinidad, entre otras. Toda esta información se registra en una pantalla fluorescente que se encuentra posterior a la muestra.

Cabe de mencionar que el MET es más complejo que un MEB. Para que los electrones puedan ser acelerados hasta la velocidad prefijada, debe trabajarse en condiciones de alto vacío (10^{-4} a 10^{-6} torr; 1 torr = 1 mm de mercurio a 0°C) para minimizar las vibraciones y obtener imágenes con escala de unos cuantos nanómetros [40]. Para el análisis

microestructural se usó un microscopio electrónico de transmisión de la marca Nanotech modelo Hitachi 7700 en modo de campo claro con un voltaje de 40 a 120 kV.

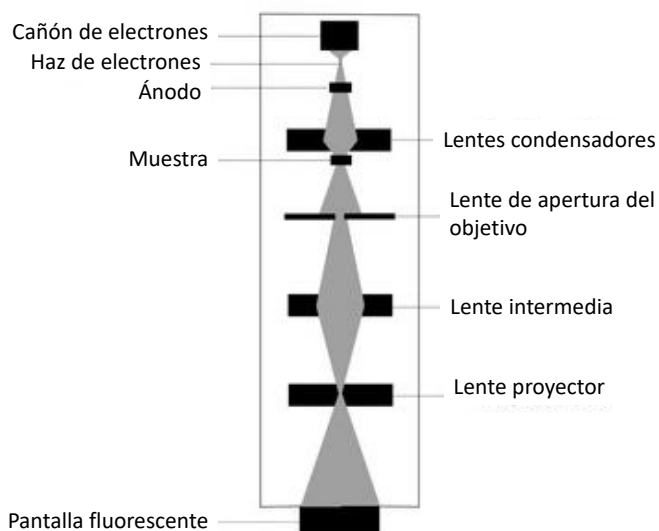


Figura 11. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) [41].

5.3.1.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EED)

La espectroscopía de rayos X por dispersión en energía (EDX) se basa en la detección de la radiación electromagnética con longitud de onda en la región de los rayos X, que emite la muestra al ser excitada por un haz de electrones. Estos electrones contienen la energía suficiente como para producir transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente $1 \mu\text{m}^3$. Las transiciones que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en la región de los rayos X, los cuales son característicos para cada elemento, permitiendo identificar cuantitativa y cualitativamente la composición química de la muestra [42]. Para el estudio elemental se utilizó el mismo equipo del MEB.

5.3.1.4 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización que se utiliza para analizar la composición cristalográfica de suelos, materiales sintéticos y materia orgánica, y así identificar los diferentes minerales, aleaciones, metales, óxidos, sulfuros, entre otros que los integran. Actualmente este tipo de análisis se ha incorporado al estudio de materiales en el área de nanociencias y nanotecnología, puesto que permite obtener la

información relacionada con la estructura cristalina, fases cristalógraficas, defectos, tamaño de cristal y porcentaje de composición mineralógica de los materiales, a través de un patrón de difracción (difractograma). De acuerdo a la ley Bragg, los picos del difractograma corresponden a las distancias de dimensiones nanométricas entre familias de planos de la estructura cristalina del material, la cual, al menos debe tener periodicidad en una distancia de nanómetros. Las dimensiones se tornan relevantes en las nanociencias cuando aparece una nueva propiedad en los materiales asociada a esa dimensión [43]. Para el análisis cristalográfico se utilizó un difractómetro de rayos X de la marca Bruker modelo D2 PHASER en configuración de Bragg-Brentano.

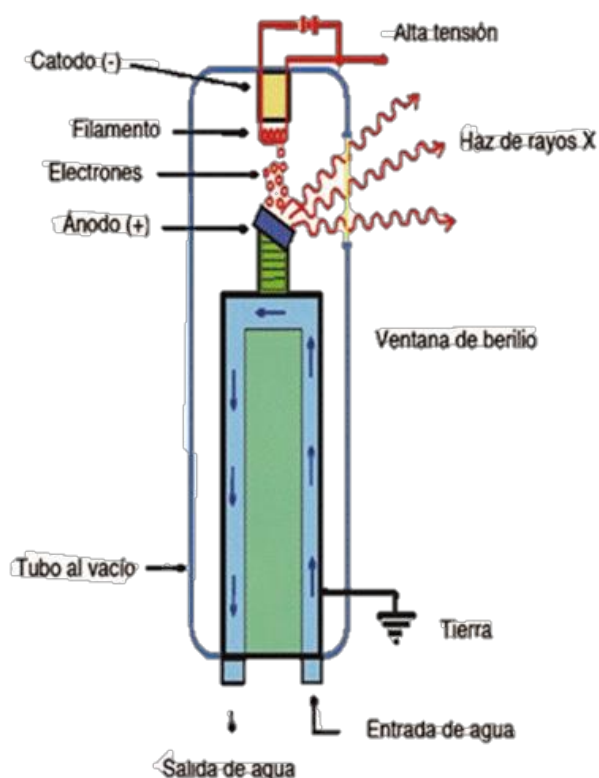


Figura 12. Esquema del tubo generador de rayos X. [44]

5.3.2 Evaluaciones electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los ánodos fueron estudiadas en un ciclador de baterías modelo 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.

5.3.2.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) es quizás la técnica electroquímica más versátil para el estudio de especies electroactivas ya que permite realizar estudios en diferentes campos como química inorgánica, orgánica, bioquímica, entre otros.

Esta técnica se basa en la realización de un barrido positivo y negativo de potencial en un tiempo determinado. Mediante la variación de barrido es posible obtener información cualitativa y cuantitativa de los procesos de transferencia de electrones que tienen lugar en la superficie y en bulto del electrodo. Esto permite estudiar la cinética y el comportamiento reversible o irreversible de un par redox, así como determinar tanto el mecanismo de la reacción, como el número de electrones transferidos en una reacción de oxidación o reducción. [45]

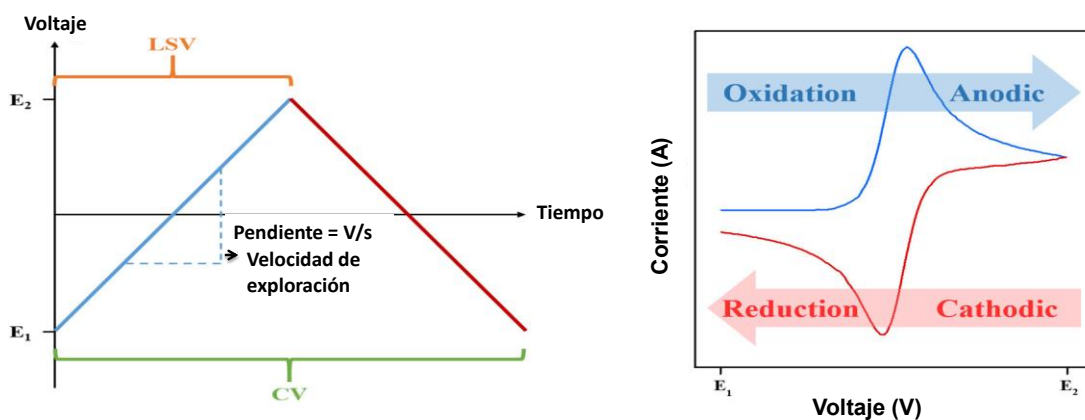


Figura 13. Representación esquemática de análisis de CV. [46]

5.3.2.2 Técnica de carga y descarga galvanostática

La técnica de carga y descarga galvanostática consiste en aplicar una corriente continua y constante durante un intervalo determinado de tiempo hasta alcanzar el límite de potencial fijado para la carga o la descarga. De este modo, los cationes migran desde la superficie de un electrodo y se depositan, quedando almacenados en el otro electrodo, momento en el cual se dice que el sistema está cargado. Ahora bien, si en un momento determinado se invierte la corriente aplicada durante un lapso de tiempo, el sistema procederá a descargarse liberando energía. La representación de los valores de potencial frente al tiempo muestra el proceso de carga y descarga del sistema. [47]

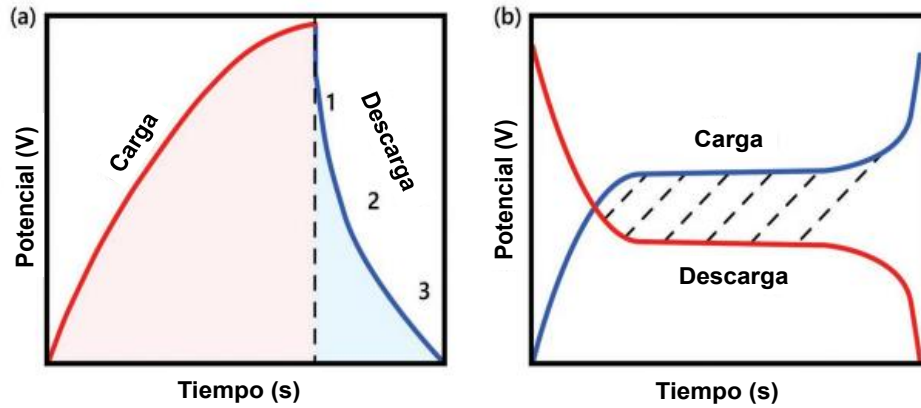


Figura 14. Representación esquemática de análisis de carga y descarga [48]

5.3.2.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

Es una técnica no destructiva que tiene lugar en condiciones de equilibrio o estado estacionario, es decir, la diferencia de potencial de los electrodos no cambia con respecto al tiempo. Consiste en aplicar una perturbación de potencial o corriente de frecuencia variable al material de estudio dentro de una celda electroquímica en configuración de dos o tres electrodos. Esta técnica se utiliza mucho en el estudio de los materiales y sistemas electroquímicos, puesto que permite determinar procesos de transferencia de carga, coeficiente de difusión de iones y resistencia de los electrodos, a partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta. [49]

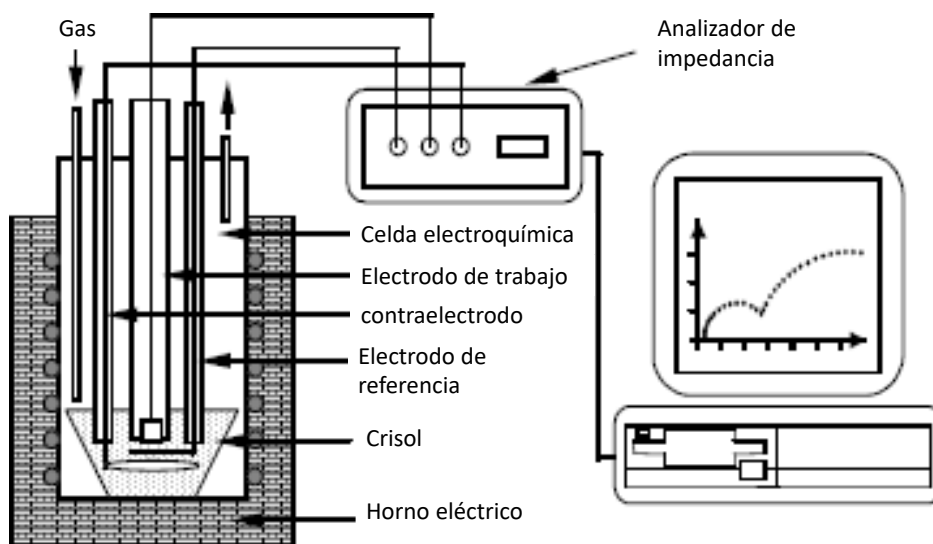


Figura 15. Esquema del arreglo experimental de la celda electroquímica. [50]

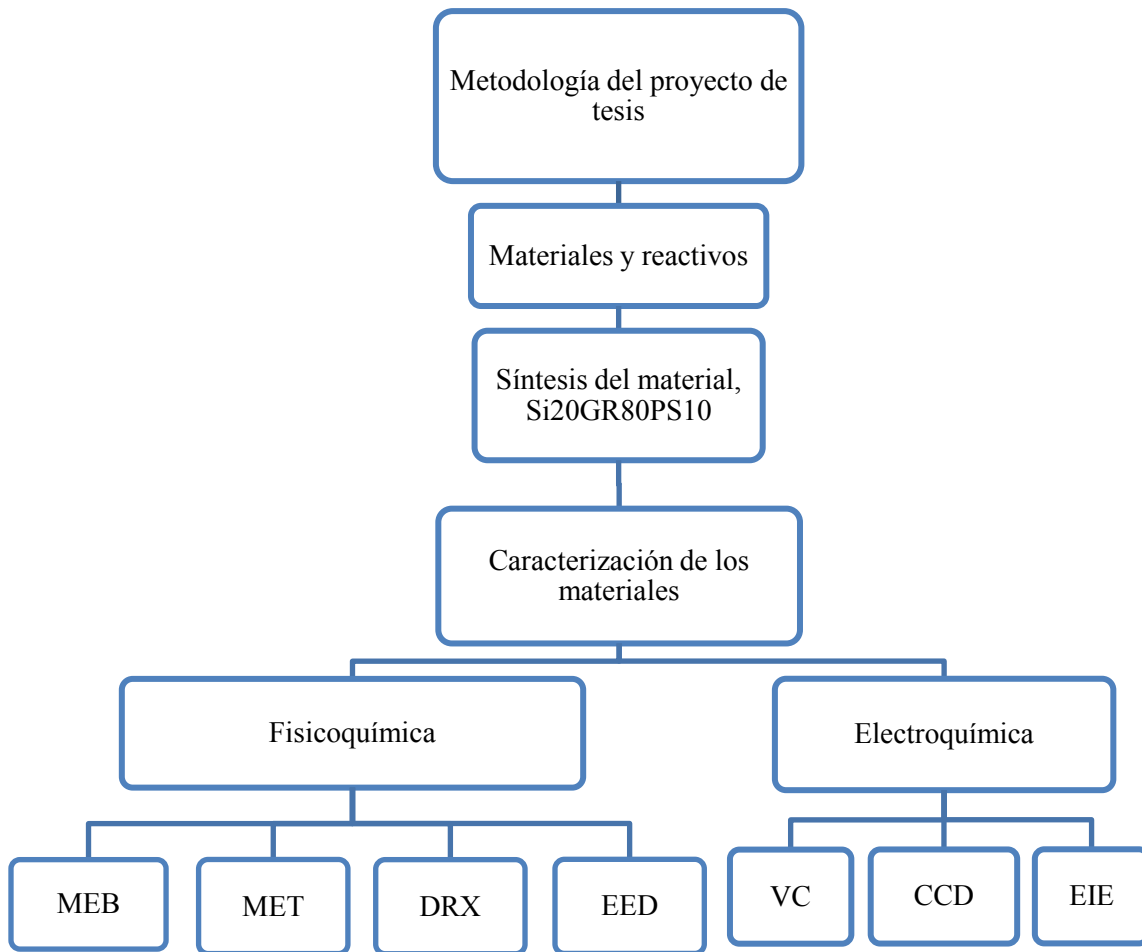


Figura 16. Diagrama de la metodología a seguir durante el desarrollo del proyecto de tesis.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, en esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos durante la síntesis, caracterizaciones fisicoquímicas y evaluaciones electroquímicas de la muestra Si20GR80PS10.

6.1 Caracterización fisicoquímica

La superficie de la muestra de Si20GR80PS10, se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). En este estudio, fue posible evaluar la topografía de los materiales nanoestructurados que componen la muestra, como se observa en la Figura 17. En esta Figura se exhiben dos imágenes de MEB a diferente magnificación de 1000x (Figura 17a) y 10,000x (Figura 17b). En estas se observa la presencia de algunos trozos irregulares de carbono de aproximadamente de 15 μm . La menor proporción de los trozos irregulares sugiere que podría ser una etapa intermedia de la formación de las microesferas, siendo posible la optimización de la síntesis para la obtención de una muestra homogénea, a base de solo microesferas. En la imagen del lado derecho se pueden apreciar partículas esféricas de aproximadamente 0.5 μm dispersas sobre los trozos irregulares de carbono. Lo cual confirma la presencia y depósito de las nanopartículas de Si sobre las GNPs. Junto con la caracterización MEB, la muestra fue analizada por espectroscopía de energía dispersiva (EED), la cual reveló la presencia y confirmó la pureza de los elementos de interés, carbono y silicio, como se muestra en la parte inferior de la imagen de la Figura 17c.

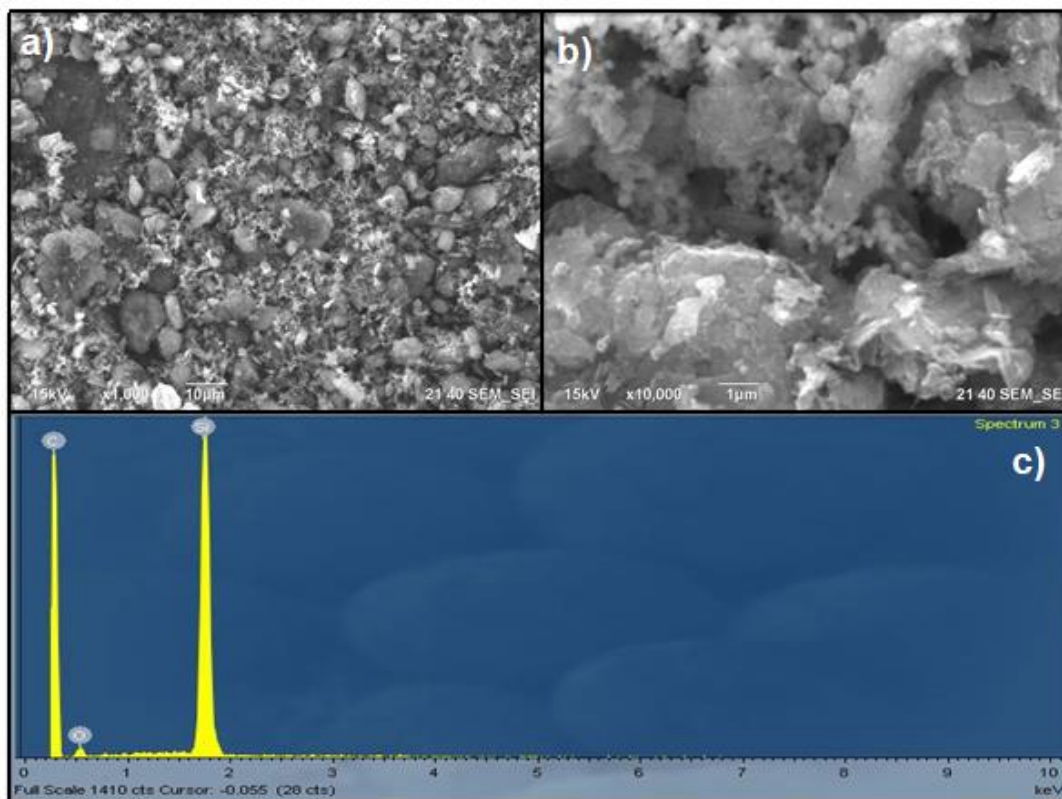


Figura 17. Micrografías MEB y espectro de Espectroscopía de energía dispersiva de la muestra Si20GR80PS10.

Los estudios realizados mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) se presentan en la Figura 18. En la primera micrografía, Figura 18a, se pueden apreciar nanopartículas irregulares del tipo núcleo@coraza, que están conformadas por un núcleo de silicio y una capa de carbono amorfo; en donde la coraza tiene un espesor aproximado de 5.27 nm. En la micrografía 18b, se puede apreciar que la partícula esferoideal central tiene una capa más clara de espesor aproximado de 31.40 nm, que va desde el silicio al borde exterior de la capa de carbono. Esto confirma que las nanopartículas de Si/GNPs fueron recubiertas efectivamente por una capa de carbono derivado del PS reciclado. Por último, en la micrografía 18c, se observan nanopartículas con formas esferoideales de diferentes tamaños, algunas agrupadas, lo cual indica que estas se agregan formando cúmulos más grandes.

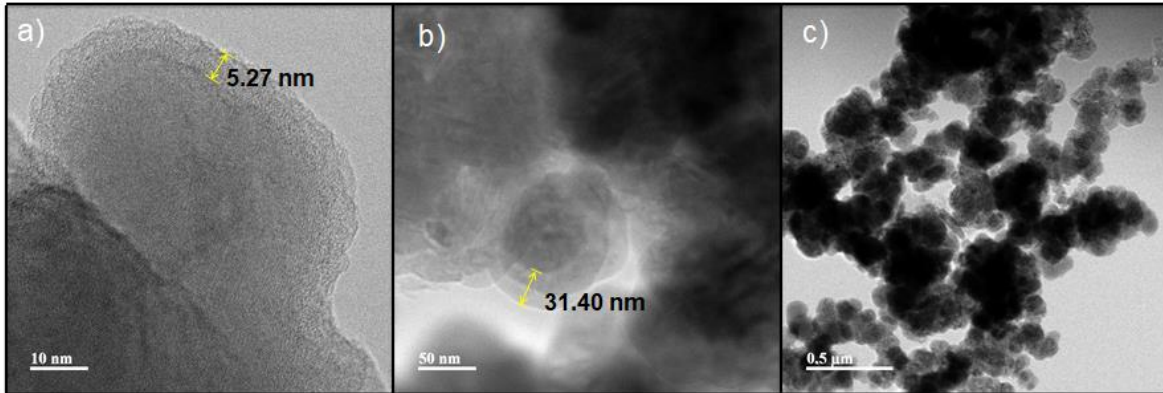


Figura 18. Imágenes de MET de la muestra Si20GR80PS10.

La Figura 19 muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) de los polvos obtenidos por pirólisis, sin pirólisis y el blanco de silicio. La Figura 19a, corresponde a la muestra Si20GR80PS10 después de la pirólisis y la Figura 19c a la muestra Si20GR80PS10 antes de la pirólisis, los cuales presentan los mismos picos de difracción de rayos X a $2\theta = 26^\circ$, 44° y 54° , estos son atribuidos al grafeno multicapa con estructura tipo grafito, que exhibe dos picos de difracción intensos a $2\theta = 26.6^\circ$ y 54° correspondientes a los planos (002) y (004), asociado con la alta cristalinidad del material [51]. En la Figura 19b, se presenta el patrón de difracción de las nanopartículas de silicio, muestra picos de difracción en $2\theta = 28^\circ$, 47° y 56° , característicos de la estructura cristalina tipo diamante es del silicio metálico; de acuerdo con en el registro PDF (Powder Diffraction Files) 00-027-1402 del Centro Internacional de Datos de Difracción (CIDD o ICCD, por sus siglas en inglés, International Centre for Diffraction Data), el cual reporta los picos de los planos cristalinos de silicio (111) a 28.4° , (220) a 47.3° y (331) a 56.12° [52]. El silicio metálico cuenta con estructura cúbica tipo diamante por lo que su pico más intenso está localizado en $2\theta = 28.44^\circ$. La existencia de estos picos característicos en la muestra Si20GR80PS10 sometida a pirólisis, Figura 19a, confirma la presencia tanto de carbono tipo grafito como de silicio metálico, lo que indica la presencia de ambos, lo cual corresponde con las expectativas del proyecto.

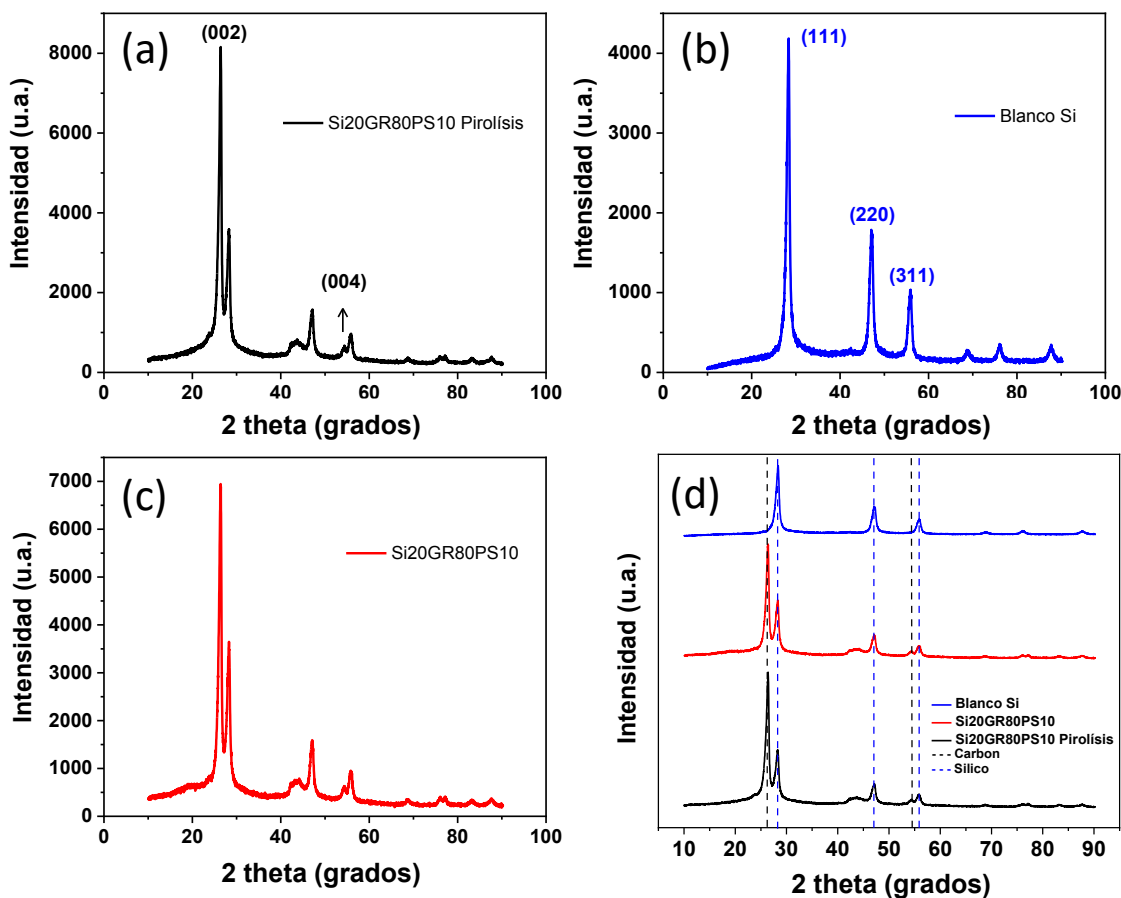


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de las muestras a) Si20GR80PS10 después de la pirólisis, b) blanco de nanopartículas de Si, c) Si20GR80PS10 antes de la pirólisis y d) comparación de las 3 muestras.

6.2 Evaluación electroquímica.

Los perfiles de voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de potencial de 0.1 mV/s de la muestra Si20GR80PS10 se observan en la Figura 20a, la cual presenta los picos de reducción y oxidación relacionados al proceso de inserción y extracción de iones de litio, respectivamente. Durante el primer ciclo de descarga, el perfil de CV muestra tres picos irreversibles a 0.998, 0.368 y 0.107 V vs Li/Li⁺, los cuales están asociados a la formación de la capa de electrolito sólido y la reacción de inserción de litio que siempre tiene lugar durante el primer ciclo de descarga. Esta muestra presenta una estabilidad armoniosa y excelente reproducibilidad de los procesos de carga, donde se observa un pico a 0.224 V vs Li/Li⁺ relacionado a la extracción de iones de litio. Los picos reversibles del proceso de descarga aparecen a 0.413 y 0.01 V vs Li/Li⁺, los cuales están relacionados a las reacciones de aleación del litio y el silicio [53]. En la Figura 20b se muestra el perfil de carga y descarga del ciclo 50 de la muestra Si20GR80PS10, el cual muestra que el

almacenamiento de litio tiene lugar principalmente a valores bajos de potencial (< 0.25 V vs Li/Li^+) durante la descarga, alcanzando un almacenamiento de 613 mAh/g. Durante el proceso de carga, la extracción de iones de litio tiene lugar principalmente a valores bajos de potencial (> 0.25 V vs Li/Li^+). En la Figura 20c se presenta el desempeño electroquímico del electrodo preparado con la muestra Si20GR80PS10, el cual entregó una capacidad específica de 613 mAh/g a una densidad de corriente de 200 mA/g con una eficiencia coulombica mayor al 99 % después de 50 ciclos de carga y descarga. Además, el electrodo presentó una retención de capacidad del 87 %. Por lo tanto, la muestra Si20GR80PS10 entrega más del doble de capacidad que el ánodo comercial de grafito, el cual ofrece una capacidad aproximada de 300 mAh/g a 200 mA/g. Sin embargo, es posible seguir mejorando el desempeño electroquímico del electrodo, ya que este tiene una capacidad teórica de 910 mAh/g. En la Figura 20d se observa que después del ciclo 3, la impedancia de los electrodos decrece significativamente. La resistencia de transferencia de carga (R_{TC}) de la muestra Si20GR80PS10 disminuye de 84Ω a 30Ω , lo cual indica que la activación del electrodo de Si20GR80PS10 tiene menor tendencia a la polarización y transfiere más efectivamente los electrones, entregando un mejor desempeño, eficiencia y velocidad de carga.

En la Figura 21a, se observa el perfil de voltamperometría cíclica de la muestra Si20GR80PS10 con base en la tasa de barrido del potencial, donde se puede ver claramente que la corriente del electrodo aumenta a medida que incrementa la velocidad de barrido de potencial, lo cual corresponde a que la corriente es directamente proporcional a la velocidad de barrido de potencial.

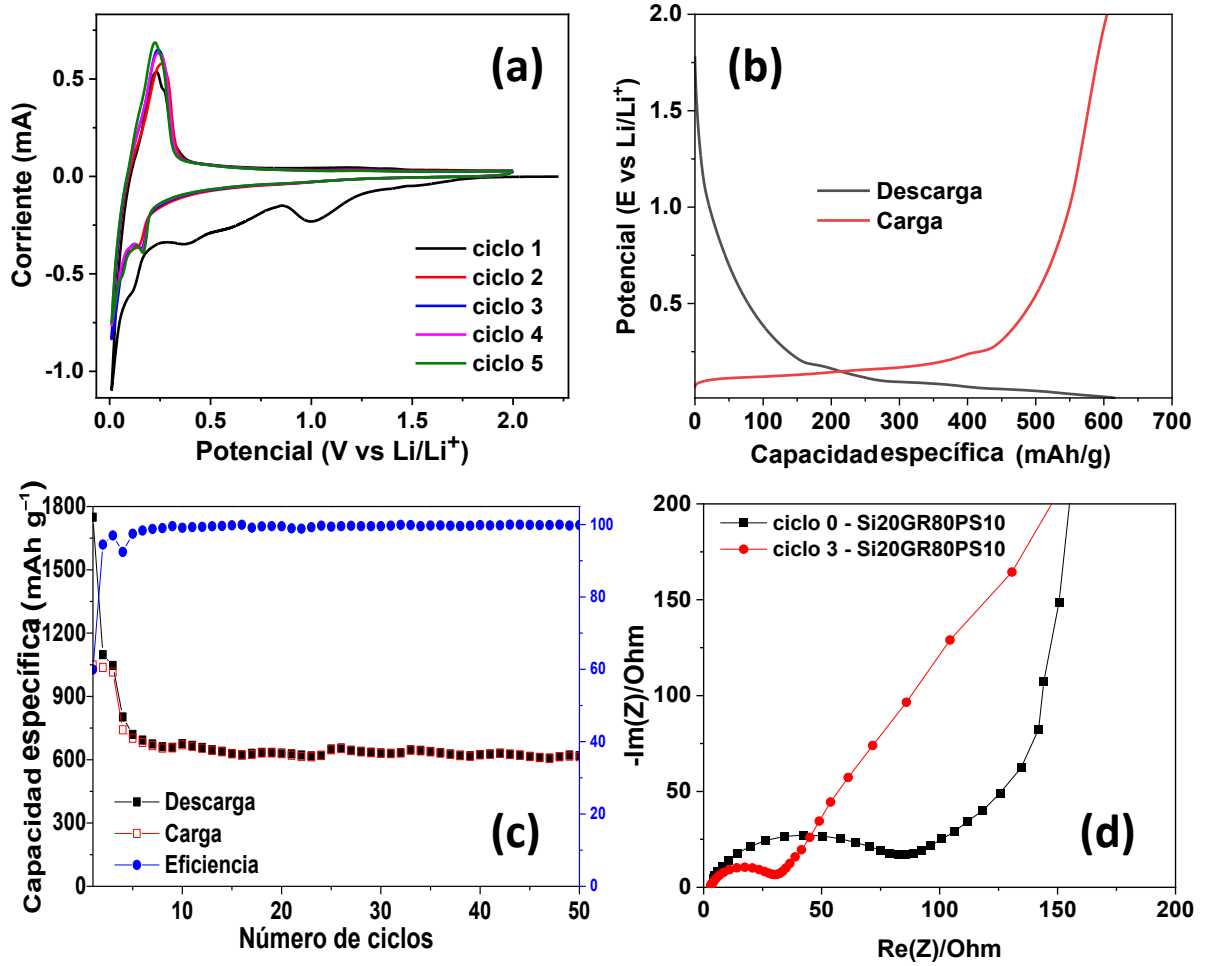


Figura 20. Información electroquímica del electrodo basado en Si₂₀GR80PS10 como ánodo de iones de litio: a) Voltamperometría cíclica; b) Perfiles de carga y descarga del ciclo 50; c) Rendimiento del ciclo; d) Perfiles Nyquist.

En la Figura 21b, se presenta la gráfica que relaciona los valores máximos de corriente anódica y catódica respecto a la raíz cuadrada de las diferentes velocidades de barrido de potencial, los cuales siguen un comportamiento lineal, y en consecuencia los valores de difusión aparente de los iones de litio durante las reacciones anódicas y catódicas del material se puede calcular utilizando la ecuación de Randles-Sevcik [54]:

$$i_p = 0.4463 nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Donde i_p es la corriente máxima [A], n es el número de electrones que se transfiere en la reacción de redox, A es el área del electrodo [cm²], F es la constante de Faraday [C mol⁻¹], D es el coeficiente de difusión aparente [cm²/s], C es la concentración [mol/cm³], v es la velocidad de barrido de potencial [V/s], R es la constante de los gases ideales [J K⁻¹ mol⁻¹] y T es la temperatura [K]. Los valores de difusión aparente calculados son 9.27661×10^{-6} cm²/s para la carga (extracción de iones de Li) y 3.28254×10^{-8} cm²/s para la descarga (inserción de iones de Li). Esto indica que es más favorable el proceso de extracción de iones de Li que el de inserción.

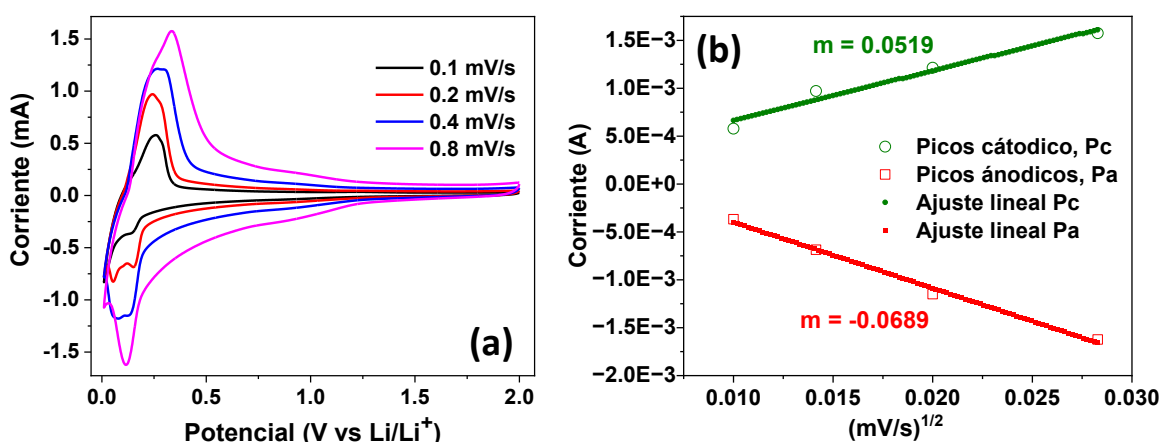


Figura 21. Información cinética del electrodo a) Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido; b) corrientes máximas catódicas y anódicas frente a la raíz cuadrada de las diferentes velocidades de barrido.

7. CONCLUSIÓN

Se demostró que la pirólisis es un método efectivo para recubrimiento de las nanopartículas de Si/GNPs con carbono derivado de poliestireno expandido reciclado, dando como resultado un nuevo material compuesto y nanoestructurado, Si20GR80PS10.

La caracterización fisicoquímica de la muestra Si20GR80PS10 confirma la presencia de dos tipos de partículas irregulares de escala micrométrica, donde las nanopartículas de Si están recubiertas por una capa amorfa de carbono, las cuales están interconectadas y depositadas en las nanoplaquetas de grafeno, formando aglomerados.

De acuerdo con la evaluación electroquímica, los electrodos fabricados con la muestra Si20GR80PS10 presentaron valores altos de almacenamiento de iones de litio, entregando una capacidad específica reversible de 613 mAh/g a una densidad de corriente de 200 mA/g con una eficiencia coulombica mayor al 99 % después de 50 ciclos.

Además, la resistencia de transferencia de carga de la muestra disminuyó significativamente, lo que indicó de manera temprana que el electrodo tendría un buen rendimiento y eficiencia.

El estudio de la cinética de almacenamiento de iones de litio reveló que los iones de litio se pueden extraer fácilmente desde el electrodo, lo cual permite valores altos de eficiencia coulombica y capacidad específica.

La presente metodología de síntesis permitió aprovechamiento de residuos de poliestireno expandido, transformándolo en un material con potencial valor económico, lo cual podría incentivar la reutilización del polímero que menos se recicla a nivel nacional y mundial.

Como la muestra, Si20GR80PS10, exhibió buen desempeño electroquímico, se podría continuar con un estudio de optimización del proceso de síntesis para obtener una muestra con mayor capacidad específica. Además, se podría estudiar el efecto de algunos aditivos para mejorar la estabilidad y retención de energía del electrodo.

8. REFERENCIAS

- [1] Pérez, J. G. (2014). La industria del plástico en México y el mundo. Comercio exterior, 64(5), 6-9.
- [2] Quiroz, F. J., Saltos, P., Aldás, M., & Chango, J. I. (2015). Reciclaje de poliestireno expandido por el método de disolución precipitación. Revista Politécnica, 36(2), 80-80.
- [3] Carrillo Ameneiro, J. M. Estrategias y acciones de gestión sustentable para manejo de residuos de poliestireno expandido (EPS), caso: Universidad Autónoma del Estado de México.
- [4] Diputada María Beatriz López Chávez. Iniciativa Que Reforma El Artículo 7 De La Ley General Para La Prevención y Gestión Integral De Los Residuos.
- [5] Castro Jiménez, D. C. (2018). Evaluación del proceso de pirólisis aplicado al material lignocelulosico residual proveniente del pino patula en atmosfera de dióxido de carbono.
- [6] Benítez de la Torre, A. (2018). Estudio de materiales basados en grafeno para su uso en baterías de litio-azufre.
- [7] Raić, M., Mikać, L. Marić, I., Štefanić, G., Škrabić, M., Gotić, M., & Ivanda, M. (2020). Nanostructured silicon as potencial anode material for Li-ion batteries. Molecules, 25(4), 891.
- [8] Osorio García, M. D. P., Garcia, O., Mayara, D. P. (2017). Silicio con canales conductivos de carbón como ánodo de baterías de ion-Li (Master's thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla).
- [9] L. H. Sperling, Introduction to physical polymer science, Editorial Wiley interscience (2006), pág. 2-200
- [10] Francisco Lopez-Carrasquero, Fundamentos de polímeros, Universidad de los Andes (2004), pág. 1
- [11] Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wrigth. Ciencia e ingeniería de los materiales, Sexta edición (2012), pág. 601-644 [ciencia-e-ingenieria-de-materiales-sexta-edicion3b3n.pdf \(wordpress.com\)](#)

- [12] López, C. M., Canepa, J. R. L. (2013). Poliestireno expandido (EPS) y su problemática ambiental. *Kuxulkab'*, 19(36).
- [13] Garcia Garin, O. (2022). Evaluación interdisciplinar de la presencia y distribución de las basuras marinas (macro-residuos flotantes, microplásticos y aditivos plásticos), y de sus impactos en vertebrados marinos. Universitat de Barcelona.
- [14] Mónica Mena R. (2021) ¿Qué países generan más residuos de plástico de un solo uso? <https://es.statista.com/grafico/25010/paises-con-la-mayor-cantidad-de-residuos-plasticos-de-un-solo-uso-generados/>
- [15] C. Lynwood, *Polystyrene: Synthesis, Characteristics and Applications*, vol. 148. Nova publishers.
- [16] Rondón Quintana, H. A., Rodríguez Rincón, E., Moreno Anselmi, L. Á. (2007). Resistencia mecánica evaluada en el ensayo Marshall de mezclas densas en caliente elaboradas con asfaltos modificados con desechos de policloruro de vinilo (PVC), polietileno de alta densidad (PEAD) y poliestireno (PS). *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 6(11), 91-104.
- [17] Frigione, M., Marini, G., Pinna, M. (2021). A thermal analysis-based approach to identify different waste macroplastics in beach litter: The case study of Aquatina di Frigole NATURA 2000 Site (IT9150003, Italy). *Sustainability*, 13(6), 3186.
- [18] Terashima, T. (2014). Poliestireno (PSt). En: Kobayashi, S., Müllen, K. (eds) *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. Springer, Berlín, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_255-1
- [19] Franco-Urquiza, E., Ferrando, H. E., Luis, D. P., MasPOCH, M. L. (2016). Reciclado mecánico de residuos plásticos. Caso práctico: Poliestireno de alto impacto para la fabricación de componentes de TV. *Afinidad*, 73(575).
- [20] Quiroz, F. J., Saltos, P., Aldás, M., Chango, J. I. (2015). Reciclaje de poliestireno expandido por el método de disolución precipitación. *Revista Politécnica*, 36(2), 80-80.

- [21] Klug, M. (2012). Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. *Revista de Química*, 26(1-2), 37-40.
- [22] Khitab, A., Ahmad, S., Khan, R. A., Arshad, M. T., Anwar, W., Tariq, J., Tariq, Z. (2021). Production of Biochar and Its Potential Application in Cementitious Composites. *Crystals*, 11(5), 527.
- [23] Borrell Tomás, MA.; Salvador Moya, MD. (2015). *Materiales de carbono. Del grafito al grafeno*. ISBN: 978-84-9048-252-0.
- [24] Rodríguez González, C., & Kharissova, O. V. (2008). Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierías*, 11(38), 17-23.
- [25] Kamel, S., El-Sakhawy, M., Anis, B. y Tohamy, H. A. S. (2019). estructura, síntesis y caracterización del grafeno; Una breve reseña. *Egyptian Journal of Chemistry*, 62 (Número especial (Parte 2) Innovación en química), 593-608.
- [26] Urcuyo, R., González-Flores, D., & Cordero-Solano, K. (2021). Perspectivas y aplicaciones reales del grafeno después de 16 años de su descubrimiento. *Revista Colombiana de Química*, 50(1), 51-85.
- [27] Brodd, R. J., Bullock, K. R., Leising, R. A., Middaugh, R. L., Miller, J. R. y Takeuchi, E. (2004). Baterías, 1977 a 2002. *Revista de la Sociedad Electroquímica*, 151(3), K1.
- [28] Pérez Valderrama, J. I., & Walteros Parra, Y. M. (2016). Sistema de gestión de carga para baterías de ion-litio.
- [29] Fonseca, J. H. (2011). Celdas, pilas y baterías de Ion-Litio una alternativa para. *Journal Boliviano de Ciencias*, 8(22), 40-47.
- [30] Asghar, M. R., Anwar, M. T., & Naveed, A. (2019). A review on inorganic nanoparticles modified composite membranes for lithium-ion batteries: recent progress and prospects. *Membranes*, 9(7), 78.

- [31] Kim, P.J., Fontecha, H.D., Kim, K., Pol, V.G.: Toward High-Performance Lithium-Sulfur Batteries: Upcycling of LDPE Plastic into Sulfonated Carbon Scaffold via Microwave-Promoted Sulfonation. *ACS Appl Mater Interfaces*. 10, 14827–14834 (2018).
- [32] Pol, V.G., Thackeray, M.M.: Spherical carbon particles and carbon nanotubes prepared by autogenic reactions: Evaluation as anodes in lithium electrochemical cells. *Energy Environ Sci*. 4, 1904–1912 (2011).
- [33] Pol, V.G.: Upcycling: Converting Waste Plastics into Paramagnetic, Conducting, Solid, Pure Carbon Microspheres. *Environ Sci Technol*. 44, 4753–4759 (2010).
- [34] Pol, S. v., Pol, V.G., Sherman, D., Gedanken, A.: A solvent free process for the generation of strong, conducting carbon spheres by the thermal degradation of waste polyethylene terephthalate. *Química verde*. 11, 448–451 (2009).
- [35] Yang, K., Yu, Z., Yu, C., Zhu, M., Yang, L., Chen, H., & Pan, F. (2019). A Versatile Polymeric Precursor to High-Performance Silicon Composite Anode for Lithium-Ion Batteries. *Energy Technology*, 7(7), 1900239.
- [36] Wang, M., Xia, Y., Wang, X., Xiao, Y., Liu, R., Wu, Q., ... & Cheng, Y. J. (2016). Silicon oxycarbide/carbon nanohybrids with tiny silicon oxycarbide particles embedded in free carbon matrix based on photoactive dental methacrylates. *ACS applied materials & interfaces*, 8(22), 13982-13992.
- [37] Lu, Z., Liu, R., Huang, J., Chen, Z., Chen, L., Wu, D., & Fu, R. (2019). Construction of 3D carbon networks with well-dispersed SiO_x nanodomains from gelable building blocks for lithium-ion batteries. *RSC advances*, 9(16), 9086-9092.
- [38] Renau-Piqueras, J., Faura, M. (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido.
- [39] Mohammed, A., Abdullah, A. (2018, noviembre). Microscopía electrónica de barrido (SEM): Una revisión. En *Actas de la Conferencia Internacional sobre Hidráulica y Neumática 2018—HERVEX, Băile Govora, Rumania* (Vol. 2018, pp. 7-9).

[40] Robert D. H. Fundamentos del Microscopio Electrónico de Transmisión. Editado por R. E. Marshak, de la Universidad de Rochester. Publicado por "Interscience Publishers", John Wiley & Sons, New York, Londoil, Sydney

[41] Shuster, J., Reith, F., Southam, G. (2019). Applications of Transmission Electron Microscopy in Geomicrobiology (pp. 166-186). Cambridge University Press: Cambridge.

[42] TDX (s.f.). Equipo Experimental y Técnicas de Caracterización. Obtenido de https://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/1767/02_CAPITULO_I.pdf?sequence=3&isAllowed=y

[43] Aparicio Ceja, M. E., & Carbajal Arizaga, G. G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos X en las nanociencias. Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología, 3(2), 62-72.

[44] IPICYT, LABORATORIO DE INVESTIGACIONES EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA (2020). Manual de Operación del difractómetro de rayos X, D8 ADVANCE, BRUKER AXS.

[45] Flores, E. (1995). Voltametría cíclica: la espectroscopía electroquímica. Parte I. Revista de Química, 9(2), 165-172.

[46] Kim, T., Choi, W., Shin, H.-C. Choi, J.-Y., Kim, J. M., Park M.-S., Yoon, W.-S., Aplicaciones de la voltamperometría en la investigación de baterías de iones de litio. J. Electroquímica Sci. Technol., 2020, 11(1), 14-25. DOI: 10.33961/jecst.2019.00619.

[47] Gaya Jurado, C. (2010). Fabricación de electrodos a partir de carbones en polvo.

[48] Mathis, T. S., Kurra, N., Wang, X., Pinto, D., Simon, P., Gogotsi, Y., Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. Adv. Energy Mater., 2019, 9(39). 1902007. DOI: 10.1002/aenm.201902007.

[49] Vázquez Gutiérrez, J. L. (2011). Empleo de la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo

[50] Tristancho, J., Vásquez, C., Peña, D. (2007). Estudio de la corrosión en caliente de la aleación AISI-SAE 304H, mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). *Dyna*, 74(153), 119-124

[51] Rodríguez-González, C., Ayala-Fonseca, L., & Salas Castillo, P. (2023). Interacciones de nanoestructuras sobre óxido de grafeno. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, 16(31), 1e-23e. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2023.31.69765>

[52] Morris, M. C. (1976). Patrones estándar de polvo de difracción de rayos X: Sección 15 - datos para 112 sustancias (No. 25). Departamento de Comercio de los Estados Unidos, Oficina Nacional de Normas.

[53] Alvarez Barragán, A. J. (2014). Efecto de la química de superficies en un ánodo de batería de ion de litio.

[54] López-Rizo, L. S. (2017). Desarrollo de un electrodo como plataforma para la construcción de un sensor para diagnóstico molecular. *Revista Cubana de Hematología, Inmunología y Hemoterapia*, 33(S1).