

Composite grafito–silicio en aplicaciones de gestión de energía

Juan Piñuela-Noval ^{1,*}, Daniel Fernández-González ¹, Marco Agostini ², Marta Suárez ¹, Luis Felipe Verdeja ³, Maria Assunta Navarra ², Adolfo Fernández ¹, Sergio Brutti ²

¹ Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN-CSIC), Universidad de Oviedo (UO), Principado de Asturias (PA), Avda. de la Vega, 4-6, 33940, El Entrego, Asturias.

² Dipartimento di Chimica, Università di Roma La Sapienza, p. Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italia.

³ Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Escuela de Minas, Universidad de Oviedo, Calle Independencia, s/n, 33004, Oviedo/Uviéu, Asturias.

*j.pinuela@cinn.es

RESUMEN: El almacenamiento de energía ha tomado gran relevancia en los últimos años debido a varias razones entre las que se encuentran la crisis energética mundial surgida en torno al cambio climático, la escasez de recursos tradicionalmente empleados como el carbón, gas natural o petróleo, y la necesidad de mejora en dispositivos electrónicos, los cuales tienden a la ligereza y la miniaturización a la vez que incrementan sus prestaciones tecnológicas. En este ámbito, baterías cada vez más sofisticadas en cuanto a diseño y capacidad han ido surgiendo. Sin embargo, las baterías ion-Litio (LIBs) son todavía unas de las más empleadas, donde el grafito se usa como el material activo en el ánodo. El problema se encuentra en la baja capacidad teórica del grafito (372 mAh/g) que hace imprescindible la búsqueda de sustitutos como, por ejemplo, el silicio, cuya capacidad teórica puede alcanzar los 3500 mAh/g. Sin embargo, el silicio manifiesta problemas durante los procesos de litación, con variaciones de volumen que alcanzan el 300%, lo que hace necesario recurrir a composites carbono-silicio. De esta manera, se presenta en este trabajo un material compuesto grafito–silicio como material anódico para baterías ion-Litio obtenido por síntesis coloidal, partiendo de precursores orgánicos ((3-Aminopropil)trietoxisilano) para obtener y depositar el silicio en forma de nanopartículas en la superficie del grafito. La caracterización electroquímica del composite muestra una mejoría tanto en capacidad como en estabilidad con respecto al grafito.

ABSTRACT: Energy storage has taken great relevance in the last years due to several reasons within it is possible to mention the world energy crisis arisen around the climate change, the scarceness of resources traditionally used as carbon, natural gas or petroleum, and the requirement of the improvement of electronic devices, which are tending to the lightness and miniaturization while the technological characteristics improve. In this field, batteries more and more sophisticated in terms of design and capacity have emerged. Nevertheless, the lithium-ion batteries (LIBs) are still the most used, where graphite is employed as active material in the anode. The limitation emerges from the low theoretical capacity of the graphite (372 mAh/g) that makes necessary to find substitutes such as silicon, whose theoretical capacity can reach the 3500 mAh/g. However, silicon shows problems during the processes of lithiation, with volume changes that can even reach the 300%, which makes necessary to employ graphite-silicon composites. This manuscript proposes a composite material of graphite and silicon as anode material for Lithium-ion batteries obtained by colloidal synthesis from organic precursors ((3-Aminopropyl)triethoxysilane) to obtain and deposit silicon in the form of nanoparticles in the surface of graphite. After that, the electrochemical characterization of the composite provides

an improvement of both the capacity and the stability with respect to an anode manufactured with only graphite.

Keywords: Baterías Ion-litio, Grafito, Silicio, Síntesis Coloidal, Materiales Compuestos, Electroquímica

1. Introducción

Las baterías de ion-litio constituyen un tipo de baterías cuyo funcionamiento se basa en el desplazamiento de los iones litio desde el electrodo negativo al positivo durante el proceso de descarga, y a la inversa durante el periodo de carga. Este tipo de baterías se emplea ampliamente en el campo de los dispositivos electrónicos y los vehículos eléctricos debido a varias razones entre las que se incluyen la elevada densidad de energía, los largos ciclos de vida, la baja autodescarga y la compatibilidad medioambiental [1] [2]. Las baterías de ion-litio se enfrentan a varios problemas como son la disponibilidad de litio suficiente para cubrir la demanda que surgirá con la electrificación de la sociedad [3] y la aparición de baterías de nueva generación competidoras como las de ion-sodio, de ion-potasio, de estado sólido o de iones multivalentes [4]. La presencia de alternativas competitivas hace más necesario si cabe la mejora de las prestaciones de las baterías de ion-litio, centrándose la investigación en diferentes partes de la batería, aunque el ánodo ha sido desde siempre un punto clave. El ánodo se ha fabricado tradicionalmente de material carbonoso, y no es hasta la década de 2020 cuando se comercializan materiales compuestos de carbono con silicio para incrementar la capacidad [5], puesto que la capacidad teórica del grafito es de 372 mAh/g, mientras que la del silicio puede alcanzar los 3500 mAh/g, y se espera que en la década de 2030 se puedan emplear ánodos de silicio [6]. Sin embargo, la utilización de ánodos completamente fabricados de silicio es todavía un desafío. El problema de la utilización de silicio en las baterías de ion-litio se encuentra en los grandes cambios de volumen que sufre éste durante los procesos de carga y descarga, que puede llegar a ser superiores al 300%, lo que produce el deterioro del electrodo [7]. Estos cambios de volumen producidos durante la carga y descarga de la batería se trasladan a otros parámetros de la electroquímica de la batería como sería el aislamiento eléctrico que se produce por la pulverización del silicio durante las repetidas fracturas en el ciclado [8], reacciones paralelas en superficies nuevamente expuestas que conducen a la formación de gruesas capas, conocidas por su término en inglés *Solid Electrolyte Interphase (SEI) layer* durante el ciclado [9] [10] [11], que producen un incremento de la resistencia interna de la celda [12] [13] o abombamiento del conjunto de la celda, que genera problemas de seguridad [14]. Esta serie de problemas hacen necesario recurrir al encapsulado del silicio en materiales carbonosos para incrementar la capacidad de la batería sin dar lugar a problemas de deterioro prematuro de la misma. En este sentido, las celdas comerciales incorporan pequeñas cantidades de silicio (entorno al 5-8 % en peso) [15] [16], aunque la investigación trata de incrementar el contenido en silicio minimizando los problemas anteriormente expuestos. En cualquier caso, todavía no está completamente claro cuál es el mejor contenido en silicio desde el punto de vista electroquímico, aunque varios trabajos reportan un buen comportamiento electroquímico con un 20% de silicio [16] [17] [18] [19]. También es relevante el papel del método de preparación y el tamaño del silicio [20], existiendo numerosos trabajos en la literatura en los que se emplean nanopartículas de silicio como material de ánodo junto con el material carbonoso [21] [22] [23] [24].

En este trabajo se propone por vez primera la obtención de ánodos de grafito con nanopartículas de silicio homogéneamente distribuidas por síntesis coloidal donde el silicio se obtiene a partir de un precursor orgánico como es el (3-Aminopropil)triethoxisilano, APTES). El material compuesto obtenido se emplea en la preparación de ánodos para baterías de ion-litio, y las propiedades electroquímicas se comparan con las de un ánodo fabricado únicamente de material carbonoso.

2. Síntesis de las nanopartículas de silicio

La preparación de nanopartículas de silicio empleando el método que a continuación se describe es habitual para la preparación de éstas para su uso con fines fluorescencia para el campo de la medicina [25]. Primero se mezclan 2 ml de APTES en 8 ml de agua desionizada, manteniendo la agitación magnética durante 10 minutos a 200 rpm. A continuación, se añade una disolución 0.1 molar de ácido ascórbico (2.5 ml) a la solución anterior, produciéndose la rotura del orgánico y liberando las nanopartículas de silicio, permaneciendo los restos de orgánico en superficie en forma de grupos O-H y N-H, que permiten la fijación posterior al grafito y evitan la aglomeración de las nanopartículas. Se mantiene el conjunto en agitación durante 40 minutos a 200 rpm, pero se incrementa la temperatura hasta los 55 °C, y finalmente, se enfría hasta la temperatura ambiente. Las nanopartículas de silicio así formadas se encuentran dispersas en agua, se tapan para evitar la degradación y se mantienen en una nevera entre los 4-8 °C para evitar la degradación. En cuanto a la caracterización de las nanopartículas formadas, se emplearon diferentes técnicas. Las observaciones al Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) con detector de electrones (EDX) (JEOL JEM 2100F) permiten comprobar que las nanopartículas están formadas mayoritariamente por silicio, con contenidos minoritarios en oxígeno y carbono (Figura).

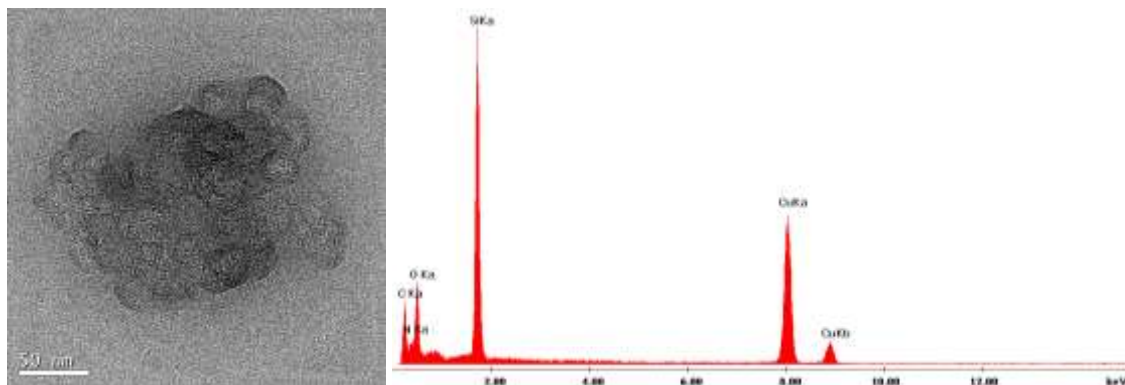


Figura 1. Imagen de TEM de las nanopartículas de silicio con su correspondiente EDX.

Posteriormente, se empleó la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (equipo Nicolet IR 8700) para estudiar los grupos funcionales de la superficie de las nanopartículas de silicio. Se aprecian enlaces -OH y -NH que podrían contribuir a la dispersión de las nanopartículas y facilitar el anclaje al grafito durante la mezcla por síntesis coloidal. En la Figura 2 se puede observar el espectro (FT-IR) de las nanopartículas.

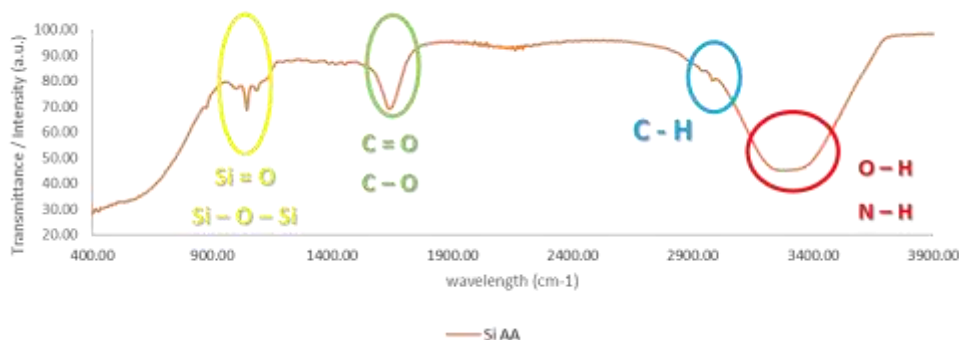


Figura 2. FT-IR de las nanopartículas de silicio.

El tamaño de las nanopartículas de silicio fue determinado mediante la técnica del potencial Z (Zetasizer nano ZS de Malvern Instruments), que permite confirmar que el tamaño de las nanopartículas de silicio se encontraba entre 1 y 5 nanómetros.

Comprobado el hecho de que se habían obtenido las nanopartículas de silicio, se procede a la mezcla de grafito con un 20 % en peso de silicio por el método coloidal. Primero, se agita el grafito (GHDR15-4) en agua desionizada mediante agitación magnética (200 rpm) y a temperatura ambiente. Se vierte gota a gota la solución con las nanopartículas de Si sobre el grafito mientras se mantiene la agitación magnética. Posteriormente se eleva la temperatura hasta los 120 °C con agitación para evaporar el agua. A continuación, se trata la muestra en horno tubular a 550 °C en atmósfera de argón para eliminar los restos orgánicos. Finalmente, la mezcla fría se tamiza por 180 μm .

3. Caracterización electroquímica del electrodo grafito-nanopartículas de silicio en baterías de ion-litio

3.1. Preparación de la celda botón

En este apartado se describe la metodología seguida para la preparación de la celda botón donde se efectúan las mediciones electroquímicas.

Electrodo: Se mezcla el material compuesto grafito – nanopartículas de silicio con *carbon black* (C-Nergy Super C65T, Imerys) y el ligante (PVDF, Sigma-Aldrich) en un mortero de ágata en una proporción en peso 8/1/1. En el mismo lugar se añade 0,5 ml de NMP (N-metil pirrolidona, Sigma-Aldrich) por cada 100 gramos de material activo para obtener la barbotina. Finalmente, se realiza el *tape casting* con el *doctor-blade* sobre una lámina de cobre. Tras el secado al aire, se recortan los electrodos de 10 mm de diámetro y se eliminan los restos de humedad a 100 °C en condiciones de vacío.

Celda botón: Se ensambla la semicelda anódica en una cámara de guantes bajo atmósfera de argón. Para ello, se emplea un separador de fibra de vidrio Whatman y un electrodo de litio metal de 18 mm y 10 mm de diámetro, respectivamente. Como electrolito se introducen 120 μl de 1M LiPF_6 CE:DMC (carbonato de etileno y dimetil carbonato) 1:1 vol.

3.2. Proceso electroquímico

En esta sección se describe el ensayo electroquímico empleado para evaluar el comportamiento del material como ánodo de baterías ion-litio. Se ha llevado a cabo un ciclado galvanostático

para evaluar la capacidad y la estabilidad con el paso de los ciclos. La corriente se ha establecido teniendo en cuenta la capacidad reversible del silicio (3500 mAh/g) y su masa, asumiendo 1C = 3500 mA/g. El proceso de carga y descarga tiene un primer ciclo a C/10 o C/20, estando el resto a C/3. Para todos ellos el rango del voltaje está entre 0.01 – 2 V. Para realizar el ensayo solo con el grafito como material activo, se ha impuesto la misma densidad de corriente (J [mA/g]) que con el silicio para poder realizar una comparación fiable. Los resultados de los ensayos electroquímicos anteriores se recogen en la Figura 3.

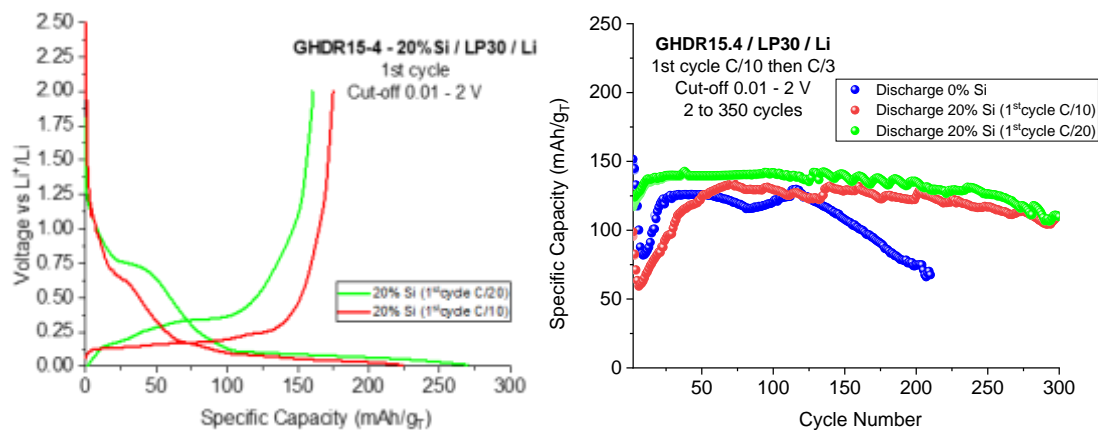


Figura 3. Perfiles de carga/Descarga del ciclo 1 con 20 % Si y diferente activación (C/10 y C/20). Voltaje 0.01 – 2 V (Izquierda). Perfil Ciclo – Capacidad (0.01 – 2 V) (Derecha).

Primer ciclo: El funcionamiento electroquímico en el primer ciclo indica una mayor capacidad del electrodo si este ciclo toma el doble de tiempo (C/20) para su activación que para el caso del C/10. Además, la formación de la *SEI layer* tiene lugar entre 0.5 y 0.75 V durante la descarga [26], como se observa en la Figura . Este proceso irreversible surge de la descomposición del electrolito en la superficie del electrodo. También en la descarga, por debajo de 0.25 V ocurre el proceso de litiación del material activo de acuerdo a estas reacciones: $x\text{Li} + 6\text{C} \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$ ($0 < x \leq 1$) y $y\text{Li} + \text{Si} \rightarrow \text{Li}_y\text{Si}$ ($1.71 < y \leq 4.4$) [27]. Por otro lado, en el proceso de carga, la delitiación tiene lugar para el grafito por debajo de 0.25 V y para el silicio entre 0.3 – 0.5 V [28]. Este último dato permite corroborar que el ciclo con un mayor tiempo para la delitiación (C/20) logra una mayor activación del silicio y, por tanto, una mayor capacidad inicial.

Ciclos 2 – 300: Una vez activado, los electrodos con silicio mejoran la capacidad del grafito para lograr valores cercanos a 145 mAh/g por los 125 mAh/g del material carbonoso únicamente (Figura). Además, aquel cuyo primer ciclo toma el doble de tiempo (C/20) alcanza la estabilidad, en cuanto a capacidad de trabajo, a los pocos ciclos. Existe una mayor activación del silicio, pues su litiación es un proceso lento. El mismo material con un primer ciclo C/10 tarda más en activar el silicio y su efecto electroquímico no es tan destacado, logrando capacidades de 130 mAh/g aproximadamente. Desde el punto de vista de la estabilidad, los materiales con nanopartículas de silicio en su estructura logran que la capacidad sea prácticamente constante y decrezca lentamente hasta valores próximos a 120 mAh/g en el ciclo 300. En contraposición, el electrodo con 100 % de grafito no logra estabilizarse en ningún momento y comienza a decaer rápidamente antes del ciclo 125 hasta que muere en el ciclo 212. Este comportamiento se atribuye al tamaño del silicio, el cual al ser nanométrico permite que el grafito acomode con más facilidad los cambios de volumen del silicio durante los procesos de litiación y delitiación [29]. Se reduce el estrés al que está sometida la matriz carbonosa, reduciendo su deterioro por medio de la rotura de sus conexiones y de la *SEI layer*. Consecuentemente, la afectación de esta capa

protectora (*SEI layer*) hace que la superficie del electrodo se vea otra vez expuesta, por lo que el electrolito tenderá a descomponerse para su reparación, con el consiguiente consumo irreversible de iones litio (Li^+) y, por tanto, la reducción de capacidad, así como estabilidad [30].

4. Conclusiones

El almacenamiento de energía es un tema que está adquiriendo gran importancia en los últimos años. En este sentido, los vehículos eléctricos o dispositivos electrónicos demandan cada vez mejores baterías aunando ligereza, bajo coste y buenas propiedades electroquímicas. Estas cuestiones se encuentran en la actualidad sobradamente cubiertas por las baterías de ion-litio, donde se está llevando a cabo una intensa labor investigadora en las diferentes partes que integran la batería. Uno de los campos donde el trabajo es más intenso es el de los materiales para los ánodos, donde los materiales carbonosos juegan un papel fundamental, junto con la presencia de ciertas cantidades de silicio para incrementar la capacidad de la batería. En este trabajo se propuso la preparación de nanopartículas de silicio a partir del precursor orgánico APTES y su posterior mezcla en un 20% en peso con grafito específico para baterías. La caracterización electroquímica permite observar que la capacidad de la batería se incrementaría en el caso de emplear nanopartículas de silicio, a la par que se aumenta la estabilidad en el número de ciclos. Esto se hace todavía más visible si el ciclo de activación se realiza lentamente ($C/20$), pudiendo alcanzar capacidades cercanas a 145 mAh/g en menos ciclos. De esta manera, se podría decir que el nanocomposite propuesto es una buena vía para las baterías ion-litio en términos de estabilidad electroquímica.

Agradecimientos

Juan Piñuela Noval agradece al Programa “Severo Ochoa” de Ayudas a la Investigación y Enseñanza del Principado de Asturias por los fondos recibidos para la elaboración de su Tesis Doctoral (Ref.: BP20 041). También agradece la Ayuda de Estancias Breves en otros Centros de Investigación del Programa “Severo Ochoa” (Ref.: EB22-11).

Daniel Fernández-González agradece la ayuda Juan de la Cierva-Formación (FJC2019-041139-I) financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (Ministerio de Ciencia e Innovación, Agencia Estatal de Investigación).

La investigación ha sido apoyada por el proyecto de investigación industrial “Materiales estratégicos para baterías de ión-litio de alta densidad energética y coste optimizado en electromovilidad sostenible LiOn-HD”, promovido por Iniciativas Estratégicas Sectoriales de Innovación Empresarial (Programa "Misiones CDTI"), en el marco del Programa Estatal de Liderazgo Empresarial en 1+D+I, del Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación 2017-2020. Ministerio de Ciencia e Innovación de España.

Bibliografía

- [1] H. Gong y J. Sun, «Phosphorus-based nanomaterials for lithium-ion battery anode,» de *Encyclopedia of Nanomaterials*, Boston, Elsevier, 2023, pp. 533-549.

MATCOMP 23

- [2] T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L. Ono y Y. Qi, «Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies,» *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, pp. 2942-2964, 2019.
- [3] C. Chaves, E. Pereira, P. Ferreira y A. Dias, «Concerns about lithium extraction: A review and application for Portugal,» *The Extractive Industries and Society*, vol. 8, nº 3, p. 100928, 2021.
- [4] H. Vikström, S. Davidson y M. Höök, «Lithium availability and future production outlooks,» *Appl. Energ.*, vol. 110, pp. 252-266, 2013.
- [5] Y. Tian, G. Zeng, A. Rutt, T. Shi, H. Kim, J. Wang, J. Koettgen, S. Y., B. Ouyang, T. Chen, Z. Lun, Z. Rong, K. Persson y G. Ceder, «Promises and challenges of next-generation "beyond Li-ion" batteries for electric vehicles and grid decarbonization,» *Chem. Rev.*, vol. 121, nº 3, pp. 1623-1669, 2021.
- [6] H. Kim, T. Krishna, K. Zeb, V. Rajangam, C. Gopi, S. Sambasivam, K. Raghavendra y I. Obaidat, «A Comprehensive Review of Li-Ion Battery Materials and Their Recycling Techniques,» *Electronics*, vol. 9, nº 7, p. 1161, 2020.
- [7] S. Chae, S.-H. Choi, N. Kim, J. Sung y J. Cho, «Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, nº 1, pp. 110-135, 2019.
- [8] T. Yoon, C. Nguyen, D. Seo y B. Lucht, «Capacity Fading Mechanisms of Silicon Nanoparticle Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, pp. A2325-A2330, 2015.
- [9] D. Aurbach, «Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries,» *J. Power Sources*, vol. 89, nº 2, p. 206–218, 2000.
- [10] C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong y Y. Cui, «Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes,» *J. Power Sources*, vol. 189, nº 2, p. 1132–1140, 2009.
- [11] P. Verma, P. Maire y P. Novak, «A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries,» *Electrochim. Acta*, vol. 55, p. 6332–6341, 2010.
- [12] H. Wu y Y. Cui, «Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries,» *NanoToday*, vol. 7, nº 5, pp. 414-429, 2012.
- [13] J.-Y. Li, Q. Xu, G. Li, Y.-X. Yin, L.-J. Wan y Y.-G. Guo, «Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries,» *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, pp. 1691-1708, 2017.
- [14] M. Li, J. Lu, Z. Chen y K. Amine, «30 Years of Lithium-Ion Batteries,» *Adv. Mater.*, vol. 30, nº 33, p. 1800561, 2018.
- [15] N. Wagner, A. Tron, J. Tolchard, G. Noia y M. Bellmann, «Silicon anodes for lithium-ion batteries produced from recovered kerf powders,» *J. Power Sources*, vol. 414, pp. 486-494, 2019.
- [16] N. Hamzelui, G. Eshetu y E. Figgemeier, «Customizing active materials and polymeric binders: stern requirements to realize silicon-graphite anode based lithium-ion batteries,» *J. Energy Stor.*, vol. 35, p. Article 102098, 2021.
- [17] M. Otero, C. Heim, E. Leiva, N. Wagner y A. Friedrich, «Design-considerations regarding silicon/graphite and tin/graphite composite electrodes for lithium-ion batteries,» *Sci. Rep.*, vol. 8, p. 15851, 2018.

MATCOMP 23

- [18] M. Wetjen, D. Pritzl, R. Jung, S. Solchenbach, R. Ghadimi y H. A. Gasteiger, «Differentiating the Degradation Phenomena in Silicon-Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, p. A2840, 2017.
- [19] E. Moyassari, T. Roth, S. Kücher, C.-C. Chang, S.-C. Hou, F. B. Spingler y A. Jossen, «The Role of Silicon in Silicon-Graphite Composite Electrodes Regarding Specific Capacity, Cycle Stability, and Expansion,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 169, p. 010504, 2022.
- [20] P. Li, H. Kim, S.-T. Myung y Y.-K. Sun, «Diverting Exploration of Silicon Anode into Practical Way: A Review Focused on Silicon-Graphite Composite for Lithium Ion Batteries,» *Energy Storage Materials*, vol. 35, pp. 550-576, 2021.
- [21] A. Casimir, H. Zhang, O. Ogoke, J. Amine, J. Lu y G. Wu, «Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation,» *Nano Energy*, vol. 27, pp. 359-376, 2016.
- [22] M. H. Parekh, V. Parikh, P. Kim, S. Misra, Z. Qi, H. Wang y V. Pol, «Encapsulation and networking of silicon nanoparticles using amorphous carbon and graphite for high performance Li-ion batteries,» *Carbon*, vol. 148, pp. 36-43, 2019.
- [23] T. Zhang, J. Gao, L. J. Fu, L. C. Yang, Y. P. Wu y H. Q. Wu, «Zhang, T.; Gao, J.; Fu, L. J.; Yang, L. C.; Wu, Y. P.; Wu, H. Q. (2007). Natural graphite coated by Si nanoparticles as anode materials for lithium ion batteries,» *J. Mater. Chem.*, vol. 17, nº 13, p. 1321, 2007.
- [24] C. Gan, C. Zhang, W. Wen, Y. Liu, J. Chen, Q. Xie y X. Luo, «Enhancing Delithiation Reversibility of Li₁₅Si₄ Alloy of Silicon Nanoparticles-Carbon/Graphite Anode Materials for Stable-Cycling Lithium Ion Batteries by Restricting the Silicon Particle Size,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, nº 39, pp. 35809-35819, 2019.
- [25] J. Wang, D.-X. Ye, G.-H. Liang, J. Chang y J.-L. Kong, «One-step synthesis of water-dispersible silicon,» *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, pp. 4338-4345, 2014.
- [26] Y. Liu, W. Sun, X. Lan, R. Hu, J. Cui, J. Liu, Y. Zhang y M. Zhu, «Adding metal carbides to suppress the crystalline Li₁₅Si₄ formation: A route toward cycling durable Si-based anodes for Lithium ion batteries,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, nº 42, pp. 38727-38736, 2019.
- [27] K. Xu, X. Li, X. Liu, Y. Yu, X. Zhang, W. Lei, Z. Xie, S. Zhang, Q. Jia y H. Zhang, «In-situ synthesis of Si@G@TiC double protective layer structure for enhancing cycling stability of lithium-ion batteries,» *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 36, p. e00583, 2023.
- [28] Q. Xu, Q. Wang, D. Chen, Y. Zhong, Z. Wu, Y. Song, G. Wang, Y. Liu, B. Zhong y X. Guo, «Silicon/graphite composite anode with constrained swelling and stable interphase enabled by spent graphite,» *Green Chem.*, vol. 23, pp. 4531-4539, 2021.
- [29] M. Song, S. Park, F. Alamgir, J. Cho y M. Liu, «Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives,» *Mat. Sci. Eng. R.*, vol. 72, pp. 203-252, 2011.
- [30] M. McDowell, S. Lee, W. Nix y Y. Cui, «25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries,» *Adv. Mater.*, vol. 25, nº 36, pp. 4966-4985, 2013.