

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



**RECICLAJE DE BATERIAS DE IONES LITIO Y MODIFICACIÓN DEL GRAFITO
RECUPERADO CON $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y SU ANÁLOGO $g\text{-C}_3\text{N}_4$ CON VACANCIAS DE
NITRÓGENO TIPO N_2C .**

POR:

MELISSA RODRÍGUEZ GONZÁLEZ

COMO REQUISITO PARA EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN JULIO 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



**RECICLAJE DE BATERIAS DE IONES LITIO Y MODIFICACIÓN DEL GRAFITO
RECUPERADO CON $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y SU ANÁLOGO $g\text{-C}_3\text{N}_4$ CON VACANCIAS DE
NITRÓGENO TIPO N2C.**

POR:

MELISSA RODRÍGUEZ GONZÁLEZ

COMO REQUISITO PARA EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN JULIO 2026

**RECICLAJE DE BATERIAS DE IONES LITIO Y MODIFICACIÓN DEL GRAFITO
RECUPERADO CON $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y SU ANÁLOGO $g\text{-C}_3\text{N}_4$ CON VACANCIAS DE
NITRÓGENO TIPO N_2C .**

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por la alumna Melissa Rodríguez González, con matrícula, como opción al grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial.

Dra. Claudia Rosa Santiago Ramírez

Presidente

Dr. Miguel Ángel Gracia Pinilla

Secretario

Dra. Selene Sepúlveda Gúzman

Vocal

Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco

Subdirector de estudios de Posgrado

En Ingeniería Física Industrial

DEDICATORIA

A mi familia, especialmente a mi mamá, María del Rosario González Alba, y a mis hermanos, Selene Jazmín Rodríguez González y Víctor Alejandro Rodríguez González, por ser mi guía y el motor que me impulsa a seguir creciendo. Su amor, apoyo incondicional y confianza han sido mi mayor fortaleza.

A mi papá, quien, aunque ya no me acompaña físicamente, permanece presente en mi corazón y en cada uno de mis logros. Esta meta también lleva una parte de ti.

A mis abuelitos y a mis tíos, por formar parte de mi camino con sus consejos y cariño.

A Leo, por su amor, confianza en mí y por inspirarme a dar siempre lo mejor de mí para perseguir nuevos retos.

A mis maestros, compañeros y amigos del posgrado, con quienes compartí estos dos años de aprendizaje, crecimiento y experiencias que permanecerán siempre en mi memoria.

A todos ustedes dedico este trabajo, fruto del esfuerzo, la perseverancia y el aprendizaje que hicieron posible completar este proyecto. Este logro también les pertenece.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más sincero agradecimiento a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría, así como por el apoyo brindado a lo largo de mi formación, el cual fue fundamental para el desarrollo y la culminación de los proyectos realizados durante mi estancia en el programa.

A mis asesores de tesis, la Dra. Claudia Santiago Ramírez y el Dr. Miguel Ángel Gracia Pinilla, les agradezco profundamente por su guía, acompañamiento y dedicación durante todo este proceso. Sus conocimientos, orientación, paciencia y constantes consejos me impulsaron a enfrentar nuevos retos, fortalecer mi formación y mejorar continuamente tanto en el ámbito académico como profesional. De igual manera, agradezco a la Dra. Selene Sepúlveda por compartir generosamente su experiencia y por sus valiosas observaciones y cuestionamientos, los cuales contribuyeron significativamente al enriquecimiento de este trabajo.

Extiendo también mi reconocimiento a todo el equipo del Laboratorio de Manufactura Aditiva y Energías Renovables, por haber creado un ambiente de colaboración, apoyo y compañerismo que hizo de esta etapa una experiencia muy enriquecedora. En especial, agradezco al Dr. Daniel Acuña por su disposición para compartir sus conocimientos, responder a mis inquietudes y brindarme orientación siempre que fue necesario. Asimismo, expreso mi gratitud a la Dra. Norma Ramos por facilitar el uso de su equipo e instalaciones, así como por su constante apoyo al desarrollo de los proyectos de investigación.

A todos los profesores que formaron parte de mi preparación académica, gracias por compartir sus conocimientos, experiencia y consejos, los cuales han contribuido de manera importante a mi formación y seguirán siendo de gran utilidad en mi desarrollo profesional.

A mis compañeros y amigos del posgrado, gracias por hacer de esta etapa una experiencia inolvidable. En especial, a Fabiola J. y Leslie R., cuya amistad, compañía y apoyo constante, así como las conversaciones, el intercambio de ideas y los momentos compartidos, hicieron más agradable mi estancia en el programa y fueron una fuente permanente de motivación.

Finalmente, deseo expresar mi más profundo agradecimiento a mi familia, a mi novio y a mis amigos, quienes fueron mi mayor sostén a lo largo de este camino. Gracias por su amor, comprensión, confianza y palabras de aliento en los momentos más difíciles. Su apoyo incondicional hizo posible la culminación de esta etapa; este logro también les pertenece.

Índice

Nomenclatura	7
Resumen.....	8
Introducción	10
Capítulo 1. Antecedentes	14
1. Batería de ion-litio	15
1.1. Procesos	16
1.2 Composición	16
1.3 Baterías de ion-litio.....	17
1.4 Estudio técnico-económico de los componentes.....	17
1.4.1 Ánodo.....	18
1.4.2 Cátodo	18
1.4.3 Separador	19
1.4.4 Electrolito.....	20
2. Optimización del grafito	21
2.1 Nitruro de carbón (g-C ₃ N ₄)	21
2.1.1 Vacancias N ₂ C	21
2.1.2 Vacancias N ₃ C	21
3. Problemática al final de tiempo de vida.....	23
3.1 Soluciones actuales	25
3.1.1 Método Directo	26
3.1.2 Método Pirometalúrgico	27
3.1.3 Método Hidrometalúrgico.....	27
Problema de estudio	29
Hipótesis	30

Justificación	31
Objetivos	33
Objetivo general.....	33
Objetivos específicos	33
Capítulo 2. Metodología	35
2.1 Obtención de los materiales de batería	35
2.2 Descarga de baterías	35
2.3 Recuperación de grafito y sales de litio	36
2.3.1 Síntesis de nitruro de carbono grafitico (g-C ₃ N ₄)	38
2.3.2 Preparación del nuevo material anódico	40
2.4 Técnicas de caracterización	40
2.4.1 Difracción de rayos X	40
2.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	41
2.4.3 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	42
2.4.4 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X.....	43
2.4.5 Caracterización Electroquímica	44
Voltamperometría cíclica.....	45
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	46
2.4.6 Teoría de la Densidad Funcional	47
Capítulo 3. Resultados y discusión	48
3.1 Caracterización y discusión del nitruro de carbono.	48
3.1.1 Caracterización estructural.....	48
3.1.2 Caracterización morfológica	50
3.1.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	51
3.1.4 Teoría de la Densidad Funcional (DFT)	53
3.1.4 Caracterización electroquímica.....	55
3.2 Caracterización y discusión del reciclaje de grafito.....	56

3.2.1 Caracterización estructural.....	57
3.2.2 Obtención de pureza de la masa grafitica (gravimetría)	60
3.2.3 Caracterización morfológica del grafito reciclado	62
3.2.4 Caracterización estructural Raman	66
3.2.5 Caracterización electroquímica.....	68
3.3 Evaluación cinética y su aplicación electroquímica.....	69
3.3.1 Grafito gastado/de referencia	69
3.3.1 Grafito obtenido por batería Apple y su modificación con g-C ₃ N ₄	70
3.3.2 Grafito obtenido por batería Samsung y su modificación con g-C ₃ N ₄	72
3.3.3 Grafito obtenido por batería Apple y su modificación con g-C ₃ N ₄	74
Conclusiones	77
Perspectiva a futuro.....	79
Referencias.....	80

Índice de figuras

Diagrama 1. Proceso de carga de una batería de ion-litio.....	15
Diagrama 2. Métodos de reciclaje de baterías.	26
Diagrama 3. Proceso de reciclaje de baterías por vía hidrometalúrgica.	35
Diagrama 4. Proceso de recuperación de grafito a partir del ánodo de una batería de celular gastada.	36
Diagrama 5. Recuperación de sales de espinela a partir de cátodo de batería de celular.....	38
Diagrama 6. Síntesis de nitruro de carbón ($g-C_3N_4$).	39
Figura 1. Difractogramas de las muestras CNU y con glicina CNU-G1 (CNU-UG)	49
Figura 2. Micrografías de Microscopia Electrónica de Transmisión en modo Alta Resolución de las muestras A) CNU y B) CNU-G1 (CNU-UG)	50
Figura 3. Micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido A) CN-U y B) CN-UG y obtenidas mediante Microscopia Electrónica de Transmisión las muestras C) CNU y D) CN-UG	51
Figura 4. Espectro XPS general de las muestras CNU y CNU-G1 (CNU-UG).....	51
Figura 5. Espectro XPS de alta resolución de la región A) C 1s, B) N 1s y C) O 1s las muestras CNU y CNU-G1 (CNU-UG)	52
Figura 6. Análisis computacional (DFT) de la formación de vacancias de nitrógeno en $g-C_3N_4$. A) Estructura optimizada del modelo molecular M0, B) Diagrama de energía de formación, C) Distribución de la densidad de espín (isosuperficie roja) localizada en el sitio de vacancia N_2C . D) Distribución de densidad de espín asociada a la vacancia N_3C	54
Figura 7. Análisis computacional (DFT) del mecanismo de formación de vacancias de nitrógeno N_2C en $g-C_3N_4$ a partir de: A) interacción glicina y melem pristino. B) Complejo de fisisorción, C) Estado de producto y D) Densidad de isosuperficie de la interacción.	55
Figura 8. Voltamperograma de A) CNU y B) CNU-G1, en solución electrolítica 0.5 M KCl y una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1}	56
Figura 9. Difractograma de Grafito proveniente de la batería G) GApple, H) GOle e I) GSamsung. Las muestras con grafito y CNU son D) GACN_U, E) GOCN_U y F) GSCN_U. Finalmente las que contienen CNU-G1 son A) GACN_UG, B) GOCN_UG y C) GSCN_UG.	58

Figura 10. Micrografías de SEM obtenidas a bajas magnificaciones para A) Apple, B) Ole y C) Samsung.....	64
Figura 11. Micrografías de SEM obtenidas a mayores magnificaciones para A) Apple, B) Ole y C) Samsung	66
Figura 12. Espectros de Raman para Apple, Samsung y Ole.....	67
Figura 13. Gráficos de Nyquist para a)GApple, B)GSamsung y C)GOle con sus respectivos CNU y CNU-G1.....	68
Figura 14. Análisis electroquímico: A) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, B) Ajuste lineal del pico de corriente anódico y catódico, C) Contribución cinética mediante el cálculo del parámetro b a partir de la ley de potencias. D) Porcentaje de contribución de almacenamiento de la carga total determinado mediante el método de Dunn para la muestra de grafito gastado.....	70
Figura 15. Análisis electroquímico: A) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, B) Ajuste lineal del pico de corriente anódico y catódico, C) Contribución cinética mediante el cálculo del parámetro b a partir de la ley de potencias. D) Porcentaje de contribución de almacenamiento de la carga total determinado mediante el método de Dunn para las muestras de GApple, con g-C ₃ N ₄ (GACN-U) y (GACN-UG) con glicina.	72
Figura 16. Análisis electroquímico: A) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, B) Ajuste lineal del pico de corriente anódico y catódico, C) Contribución cinética mediante el cálculo del parámetro b a partir de la ley de potencias. D) Porcentaje de contribución de almacenamiento de la carga total determinado mediante el método de Dunn para las muestras de GSamsung, con g-C ₃ N ₄ (GSCN-U) y con glicina (GSCN-UG).....	74
Figura 17. Análisis electroquímico: A) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, B) Ajuste lineal del pico de corriente anódico y catódico, C) Contribución cinética mediante el cálculo del parámetro b a partir de la ley de potencias. D) Porcentaje de contribución de almacenamiento de la carga total determinado mediante el método de Dunn para las muestras de Gole, con g-C ₃ N ₄ (GOCN-U) y con glicina (GOCN-UG).	76

Índice de tablas

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los métodos de reciclaje de baterías más utilizados en 2026.	28
Tabla 2. Nomenclatura de las muestras resultantes.	40
Tabla 3. Energías de enlace (eV) para los componentes C 1s, N 1s y O 1s, así como las relaciones atómicas C/N y la relación de vacancias tipo N_2C/N_3C	53
Tabla 4. Cálculo de distancia interplanar y número de capas para las muestras gráficas.....	60
Tabla 5. Cálculo de pureza por prueba de gravimetría..	61
Tabla 6. Porcentaje de grafito recuperado respecto a su porcentaje en peso en el ánodo.....	62

Nomenclatura

Símbolo	Unidades	Descripción
C	F/g	Capacitancia específica
I	$\mu A/cm^2$	Densidad de corriente
$dv/\Delta V$	mV	Ventana de potencial donde ocurre el barrido
m	g	Masa muestral medida en el experimento
d	Å	Distancia interplanar
λ	Å	Longitud de onda de la radiación de rayos x
θ	°	Mitad del valor de 2θ del pico (002) /Ángulo de Bragg
L	Å	Altura del cristalito
k	-	Constante de Scherrer
β	rad	FWHM del pico (002)
N	-	Número de capas

Resumen

El crecimiento acelerado en el uso de dispositivos electrónicos ha incrementado significativamente la generación de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). Aunque las baterías de ion-litio representan aproximadamente el 3 % de estos residuos, su manejo inadecuado constituye un importante problema ambiental y de salud pública debido a la presencia de materiales potencialmente tóxicos y reactivos. Si bien existen tecnologías consolidadas para su reciclaje, como los procesos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y de reciclaje directo, aún persiste la necesidad de desarrollar alternativas que reduzcan el impacto ambiental, minimicen la generación de residuos secundarios y permitan recuperar materiales con la calidad requerida para su reincorporación en nuevos dispositivos de almacenamiento de energía.

En este contexto, el objetivo de este trabajo fue desarrollar una modificación del proceso hidrometalúrgico convencional para recuperar grafito a partir de baterías de ion-litio gastadas de teléfonos celulares, eliminando las etapas de pretratamiento y postratamiento con el propósito de simplificar el proceso, disminuir su impacto ambiental y preservar la calidad del material recuperado. Asimismo, se obtuvieron materiales compósitos grafito/g-C₃N₄ para evaluar la influencia del nitruro de carbono grafitico sobre el desempeño electroquímico del grafito reciclado.

Para ello, se reciclaron baterías de tres marcas comerciales mediante un procedimiento compuesto por descarga, desmantelamiento, lixiviación con ácido nítrico, neutralización controlada, filtrado, lavado con agua desionizada y secado. El grafito recuperado fue caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y técnicas electroquímicas. Por otra parte, el g-

C₃N₄ se sintetizó por vía hidrotermal utilizando urea y glicina como precursores y posteriormente se incorporó al grafito recuperado para obtener materiales compósitos.

El proceso desarrollado permitió recuperar grafito con una pureza de 93.5–99.5 % y una eficiencia de recuperación de 64.5–76.1 %, conservando su estructura cristalina y morfología laminar. Entre las muestras analizadas, el grafito recuperado de baterías Olé presentó el mejor desempeño, con una distancia interplanar de 3.35 Å, un número de capas de 48.8, el menor valor de la relación I_D/I_G, una capacitancia específica de 138 F g⁻¹ y la menor resistencia a la transferencia de carga, evidenciando una adecuada preservación de su grado de grafitización después del proceso de reciclaje. Asimismo, la síntesis de los materiales compósitos grafito/g-C₃N₄ fue exitosa; la incorporación de 1 % de glicina durante la síntesis favoreció la formación de vacancias de nitrógeno tipo N₂C, resultado corroborado mediante DRX, HRTEM, XPS y cálculos DFT. Los compósitos conservaron la estructura cristalina del grafito y mostraron una respuesta electroquímica modificada por la presencia del g-C₃N₄.

En conclusión, la modificación propuesta al proceso hidrometalúrgico permitió recuperar grafito de alta pureza y elevada calidad estructural mediante un procedimiento más simple, al eliminar las etapas de pretratamiento y postratamiento sin comprometer las propiedades del material obtenido. Asimismo, la obtención de materiales compósitos grafito/g-C₃N₄ permitió recuperar un material con propiedades estructurales y electroquímicas adecuadas para su reutilización y obtener materiales compósitos grafito/g-C₃N₄ con potencial para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía. En conjunto, estos resultados contribuyen al desarrollo de estrategias de reciclaje más sostenibles y favorecen la valorización de baterías de ion-litio fuera de uso dentro de un esquema de economía circular.

Introducción

Las baterías juegan un papel indispensable en la actualidad. Son uno de los principales sistemas de almacenamiento de energía y elementos clave en áreas como la movilidad eléctrica, almacenamiento de energía renovable, electrónica de consumo, respaldo de energía y electrificación rural, entre otros. A pesar de los beneficios que estas pueden brindar, las baterías aún presentan numerosas oportunidades de mejora. Entre ellas se encuentran su pobre ciclo de vida debido a la formación de dendritas y baja disipación de calor, su capacidad de almacenamiento, tamaño y peso, además de la alta cantidad de residuos que generan. También tienen un impacto negativo durante todas las etapas de su vida. Esto comienza por la extracción de materia prima a partir de procesos como la minería a cielo abierto, que requiere uso intensivo de recursos naturales. A esto se suman los residuos que genera su procesamiento para obtener materiales de grado batería. Al final de su vida útil, si no son recolectadas y tratadas de manera correcta, pueden terminar en vertederos. En estos lugares, liberan componentes peligrosos como metales pesados y sustancias corrosivas o altamente reactivas como el litio, que puede contaminar grandes porciones de tierra y agua, siendo igualmente dañino para la salud humana [1]. Para contrarrestar estos efectos negativos al final de su vida útil, se han desarrollado diversos métodos de recuperación. Estos buscan trabajar con baterías gastadas para recuperar la mayor cantidad de componentes con el mayor grado de pureza, a través de métodos cada vez más sencillos y costeados, y sobre todo, libres de residuos contaminantes de cualquier tipo [1-7].

Entre los métodos de recuperación explorados, el método hidrometalúrgico ha sido particularmente exitoso y aplicado a niveles industriales debido a su alto porcentaje de recuperación de componentes a una calidad suficiente como para ser reutilizables; ya sea de regreso en el sector energético o en sectores como cerámicos, vidrios y aleaciones, a su bajo consumo de energía y a su baja emisión de contaminantes en comparación con otras técnicas. En general, su proceso químico consiste en someter el material activo de las baterías a una lixiviación

ácida, donde los metales y otros elementos presentes son disueltos para posteriormente ser recuperados a través de precipitados [8-9].

A pesar de ser el método que genera la mayor cantidad de materiales recuperados en un grado de pureza igual al requerido por la industria, su proceso se basa en el uso de ácidos para lixiviación. Como consecuencia, genera emisiones gaseosas y aguas residuales con pH ácido, lo que representa un desafío ambiental.

Por ello, además de las tres técnicas de reciclaje más conocidas; hidrometalúrgica, pirometalúrgica y directa, continúan desarrollándose e investigándose nuevos métodos orientados a optimizar la recuperación de materiales presentes en las baterías. Entre ellos se encuentran el cobre (10 % p/p), aluminio (15% p/p) y grafito (16% p/p), que constituyen una proporción importante de su composición, así como materiales de mayor valor económico, como el litio (7% p/p), cobalto (7% p/p) y níquel (4% p/p), empleados en los electrodos activos. El objetivo es maximizar la recuperación de estos materiales sin generar residuos contaminantes.

En este trabajo se toma como base el proceso de lixiviación ácida del método hidrometalúrgico para después realizar la recuperación del *black mass* al variar el pH de la solución ácida de una manera controlada. La variación de pH permitirá recuperar por separado materiales activos valiosos, mientras deja como resultado soluciones de pH neutro.

En general, la recuperación del *black mass* es una opción ideal para cerrar el ciclo de vida de los materiales activos de las baterías, disminuyendo la cantidad de desechos por descarte. Es importante destacar que la materia prima proveniente del reciclaje de baterías presenta grandes cambios en cuanto a morfología, pureza y, sobre todo, una disminución en su desempeño como material activo, lo que provoca una notable reducción en el tiempo de vida de la batería. Por lo que, además del reciclaje, es necesaria la búsqueda de tratamientos que permitan mantener el mismo nivel de eficiencia de las baterías convencionales; dichos tratamientos engloban desde

tratamientos físicos, químicos y térmicos hasta tratamientos superficiales y electroquímicos o una combinación de todos los mencionados anteriormente.

Las baterías de ion-litio están constituidas por diversos componentes estructurales, entre los que se encuentran el ánodo, el cátodo, el separador y los colectores de corriente. De ellos, el ánodo es uno de los componentes con mayor fracción másica, ya que representa alrededor del 20 % del peso total de la batería y es la parte que experimenta mayores defectos morfológicos durante los ciclos de carga y descarga, así como durante los procesos de reciclaje. Estos defectos provocan una pérdida de conductividad y, en consecuencia, una disminución del rendimiento electroquímico de la batería en general. El ánodo está constituido principalmente por grafito, el cual representa entre el 90 y 95% del peso en este componente, lo que equivale a una fracción significativa de la masa total de la batería. Además, debido a que el grafito puede restaurar o incluso mejorar sus propiedades morfológicas y electroquímicas mediante diversos tratamientos y síntesis, su reciclaje resulta técnicamente viable. A pesar de esto, la mayor parte de las investigaciones se han centrado en la recuperación de los materiales activos del cátodo; como el litio, cobalto y níquel, debido a su mayor valor económico y estratégico.

Por otro lado, el ánodo, compuesto principalmente por grafito, es el elemento más fácilmente tratable, lo que permite restaurar o incluso mejorar sus propiedades electroquímicas.

Entre los distintos tratamientos aplicados al ánodo, el dopaje se encuentra entre los más estudiados y reportados en la literatura, debido a que permite modular de manera controlada propiedades clave como la conductividad electrónica, la transferencia de carga y la superficie activa. En particular, los dopajes con nitrógeno (N) son los más comunes. Estudios recientes han demostrado que el grafito dopado con N presenta mejoras significativas en su desempeño electroquímico [10].

En este contexto, se ha estudiado la mejora del grafito a partir de su dopaje mediante compuestos ricos en N, como los nitruros de carbono (CN), cuyo uso en baterías de iones de litio ha mostrado resultados prometedores. Dentro de estos materiales, el foco de atención recae en el g-C₃N₄, ya que, además de presentar una fuerte capacidad de adsorción de Li⁺ y una excelente estabilidad química y mecánica, es un material amigable con el medio ambiente y fácilmente sintetizable a partir de precursores abundantes, como la urea. Por ello, se espera que su aplicación en baterías de iones de litio contribuya a superar varias de las limitaciones asociadas al grafito obtenido a partir de procesos de reciclaje [10].

Capítulo 1. Antecedentes

En las últimas décadas se ha observado un notable incremento en la demanda de dispositivos electrónicos, lo que ha generado grandes volúmenes de residuos digitales, entre los cuales las baterías representan aproximadamente un 3% del total. Este fenómeno, impulsado además por el creciente desarrollo y consumo de vehículos eléctricos, se proyecta como un problema ambiental global en el futuro cercano. Aunque estas tecnologías surgieron como una alternativa más limpia frente al uso de combustibles fósiles, el aumento exponencial de su producción ha traído consigo nuevos retos en la gestión de residuos. Actualmente se estima que existen alrededor de 60 millones de vehículos eléctricos en circulación, todos ellos impulsados por baterías de iones de litio, además del enorme número de dispositivos electrónicos personales que también las utilizan.

El principal inconveniente radica en que, a pesar de que las baterías de iones de litio se introdujeron comercialmente en 1991, la infraestructura necesaria para su recolección, reciclaje y disposición final aún no ha sido desarrollada ni estandarizada a nivel global. Mientras la industria de fabricación ha evolucionado rápidamente para satisfacer la demanda optimizando procesos de producción para reducir costos y tiempos, el manejo final de su ciclo de vida ha quedado rezagado [5].

Como consecuencia, la cantidad de desechos compuestos por baterías desechadas aumenta cada año. Estas contienen materiales valiosos, como grafito, níquel y manganeso, pero también elementos altamente tóxicos y reactivos, como el litio y el cobalto. La falta de un tratamiento adecuado provoca que muchas de ellas terminen en vertederos comunes o centros de acopio no especializados, lo que incrementa el riesgo de incendios, fugas químicas y contaminación del suelo y del agua [6].

1.1 Batería de ion-litio

Las baterías son dispositivos eléctricos que almacenan energía de forma química para después operar bajo la presencia de una corriente eléctrica. Estos dispositivos constan de una o más celdas, cada una equipada con un ánodo y un cátodo que varía en cuanto a composición. Además, también contienen electrolitos que pueden presentarse en forma de líquidos, sólidos o geles, donde su función es facilitar el movimiento de iones entre los electrodos, manteniendo el equilibrio de carga durante la reacción.

Dependiendo del tipo de batería ocurre la liberación de electricidad a partir de reacciones electroquímicas de reducción y oxidación, mejor conocidas como procesos redox en los cuales ocurre un intercambio de electrones entre ambos electrodos (cátodo y ánodo) a través de un medio electrolítico. Cada electrodo, de carga opuesta, reacciona de manera inversa; el ánodo se oxida al liberar electrones, mientras que el cátodo se reduce al ganarlos. Este intercambio de electrones genera un flujo de carga eléctrica a través del circuito externo al que se conecta la batería, lo que permite la alimentación de una amplia variedad de dispositivos, desde pequeños aparatos electrónicos hasta sistemas de almacenamiento de energía a gran escala [11].

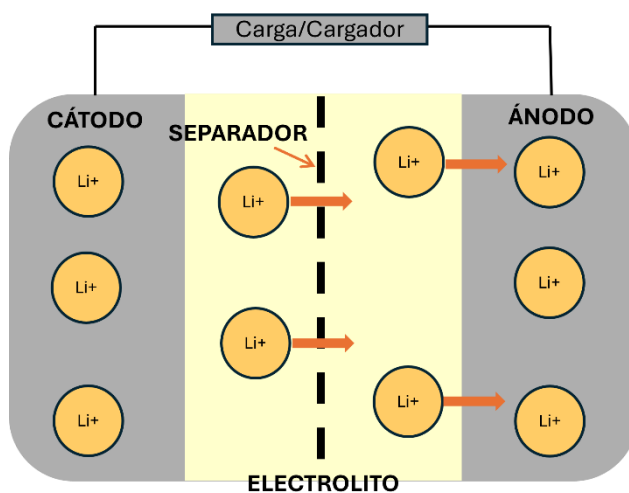


Diagrama 1. Proceso de carga de una batería de ion-litio.

Las baterías se pueden dividir de acuerdo con su proceso o a su composición:

1.1.1 Procesos

En las baterías primarias, los procesos electroquímicos son irreversibles, de modo que los electrodos alcanzan su límite cuando el cátodo queda cargado de electrones y el ánodo los pierde y se oxida totalmente, completando de esta manera su ciclo de vida. Mientras que las baterías recargables o secundarias funcionan a partir de procesos electroquímicos reversibles, de manera que una vez que la batería se descarga es posible volverla a cargar alimentándose con la corriente eléctrica que restablece la diferencia química entre los electrodos, quedando preparada para suministrar energía de nueva cuenta, siendo capaces de ser cargadas y descargadas en repetidas ocasiones [12].

1.1.2 Composición

Las baterías pueden clasificarse según la química de sus materiales activos, entre las tecnologías más utilizadas se encuentran las baterías de plomo-ácido, níquel-cadmio, etc. Por último, están las baterías de litio, que desde su creación se han expandido rápidamente hasta dominar la industria de baterías recargables y sistemas de almacenamiento de energías renovables [13]. Este fenómeno se debe a las grandes cualidades que posee el litio, este material tiene una alta densidad energética, es decir que puede almacenar grandes cantidades de energía en un volumen muy pequeño, se trata de uno de los metales más ligeros y tiene un nivel bajo de autodescarga, lo que significa que es capaz de retener su carga durante más tiempo cuando el dispositivo se encuentra fuera de uso [14].

Es gracias a estas propiedades que las baterías de litio son actualmente uno de los tipos más populares y eficientes de baterías recargables utilizadas.

1.1.3 Baterías de ion-litio

Entre sus tipos tenemos las baterías de iones de litio, fosfato de hierro-litio y las baterías de polímero de litio. En el primer caso, tenemos dispositivos con alta densidad de energía y potencia, propiedades que se traducen en una mejor eficiencia y un ciclo de vida más largo, en adición a su ligereza y capacidad para manejar numerosos ciclos de carga y descarga sin perder capacidad significativa [15]. En este tipo de baterías el ánodo típicamente está hecho de carbono (como el grafito), el cátodo es un compuesto de metal de litio (por ejemplo, LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4), y el electrolito es un gel o solución de sal de litio en un solvente orgánico que cuente con un amplio rango de temperatura de funcionamiento, alta permitividad relativa para promover la difusión de iones y por último, una amplia ventana electroquímica que le permita operar con ánodos de bajo voltaje y cátodos de alto voltaje [16].

Sin embargo, en los últimos años ha habido un crecimiento masivo en cuanto a el desarrollo y consumo de electrónica portátil, los dispositivos cada vez se hacen más pequeños y livianos, de la mano han surgido nuevas necesidades en cuanto a la implementación de mejores baterías que se encuentren a la altura de este desarrollo, pero la realidad es que el proceso de desarrollo de estos sistemas de almacenamiento no ha sido tan rápido en comparación, comenzando por el hecho de que el principal material activo usado sigue siendo el litio a pesar la dificultad que presenta su extracción por minería que se consigue solo en ubicaciones muy específicas del mundo, el hecho de ser un material altamente tóxico, lo cual compromete en gran medida la seguridad de las baterías durante su vida útil y genera grandes porciones de agua y suelo contaminados al momento de su descarte. Por otro lado, desde hace décadas se siguen utilizando los mismos diseños para las diferentes partes que conforman la batería, esto a pesar de su tendencia a la concentración de calor y formación de dendritas [17-22].

1.1.4 Estudio técnico-económico de los componentes

En los últimos años se han efectuado numerosas investigaciones que buscan mejorar la eficiencia de las baterías, y aunque hasta la fecha no se ha logrado producir una batería que cumpla con todas

estas características, sí se han realizado estudios que revelan los requerimientos que debería cumplir cada una de sus partes:

➤ *Ánodo*

El ánodo es el electrodo negativo donde se produce la oxidación y también es un elemento clave en la capacidad total de la batería, así como en la eficiencia de carga. Las características esenciales para un ánodo de batería son [23-24]:

- Alta capacidad específica, lo que significa que debe almacenar una gran cantidad de litio por unidad de peso. El grafito ha sido el material predominante debido a su capacidad específica y su facilidad para intercalar iones de litio. Sin embargo, materiales como el silicio están siendo investigados por su mayor capacidad específica teórica; es decir, tiene una mayor capacidad de almacenamiento de litio por unidad de masa, lo que se traduce como una densidad energética superior.
- Estabilidad mecánica para resistir la expansión y contracción que ocurren durante los ciclos de carga y descarga, lo que previene el agrietamiento del ánodo y la pérdida de contacto con el electrolito.
- Baja resistencia interna para minimizar la pérdida de energía durante la operación. Los ánodos deben permitir un transporte rápido de iones, maximizando la eficiencia de carga.

➤ *Cátodo*

El cátodo es el electrodo positivo donde se produce la reducción de los electrones durante la reacción electroquímica, siendo también uno de los elementos más cruciales en la determinación de la capacidad energética de la batería. Un cátodo ideal debería tener [25-27]:

- Alta densidad de energía para maximizar la cantidad de energía que la batería puede almacenar.
- Estabilidad cíclica para mantener el rendimiento durante numerosos ciclos de carga y descarga, lo que implica minimizar la pérdida de capacidad y prevenir la degradación estructural durante el uso prolongado.
- Buena conductividad para asegurar un flujo eficiente de iones durante la carga y descarga. La adición de materiales conductores, como el carbono, puede mejorar significativamente la eficiencia del cátodo.
- Estabilidad química y térmica para evitar reacciones no deseadas.

➤ *Separador*

El separador es un componente clave en la batería; se ubica entre los electrodos positivos y negativos (ánodo y cátodo). Su objetivo es evitar el contacto físico y permitir la conducción a través del electrolito [28]. A continuación, se explican las características de los separadores:

- Porosidad: la porosidad depende del proceso de fabricación, un separador con gran porosidad reduce la resistencia interna y facilita el transporte iónico [29]. Sin embargo, una alta porosidad reduce la resistencia a la tracción, y hace que el sistema sea susceptible a cortocircuitos eléctricos debido a la formación de dendritas [30]. Una baja porosidad puede perjudicar el tiempo de vida útil de la batería, ya que los intermediarios del electrolito o las dendritas que se forman pueden bloquear los poros pequeños [31]. Por lo que la porosidad recomendada es alrededor del 40 % para su uso en baterías de ion litio.
- Espesor; Los separadores deben ser mecánicamente flexibles, el espesor es comúnmente >20 mm, de esta manera presentan una baja resistencia iónica y una alta eficiencia para la

movilidad de iones de litio [32]. Altos espesores > 25 mm presentan pobres capacidades de carga y descarga y también una alta resistencia iónica [33].

- Estabilidad química: el separador debe ser inerte y estable con el fin de que no participe y no contamine químicamente.

➤ *Electrolito*

El electrolito es el medio que permite el movimiento de iones entre los electrodos. Y aunque la forma de este pueda cambiar dependiendo del tipo de batería, se tiene que en general un electrolito ideal debería poseer [34-38]:

- Alta estabilidad electroquímica para evitar la descomposición a voltajes extremos. Los electrolitos deben ser estables tanto en contacto con el cátodo a altos voltajes como con el ánodo a bajos voltajes.
- Alta conductividad iónica para asegurar que los iones se muevan rápidamente entre el ánodo y el cátodo, reduciendo la resistencia interna de la batería y mejorando la eficiencia general.
- Seguridad: Debe ser no inflamable y no tóxico, minimizando el riesgo de fugas o explosiones. En las baterías de estado sólido, por ejemplo, se utilizan electrolitos sólidos que proporcionan mayor seguridad en comparación con los líquidos tradicionales.

1.2 Optimización del grafito

Una manera de almacenar energía es mediante el uso de supercapacitores. Sin embargo, los supercapacitores con base en carbón producen una limitada energía. En este contexto la obtención de grafito se utiliza como ánodo y en dispositivos de almacenamiento de energía. Por lo que, en los últimos años se ha buscado desarrollar supercondensadores avanzados basados en dos materiales de carbono, también conocidos como supercondensadores híbridos [39], [40]. La parte híbrida consiste en agregar señales redox del material carbono base. En este sentido el nitruro de carbón grafitico ($g-C_3N_4$) es considerado un material prometedor por su fácil síntesis y sus propiedades como almacenamiento de carga [39], [40], [41].

1.2.1 Nitruro de carbón ($g-C_3N_4$)

Las capacidades de almacenar carga del $g-C_3N_4$ se atribuye a su estructura química con dos tri-s-azina en el grupo ternario [41], [42]. Recientemente se ha demostrado que mediante síntesis combinada con aditivos es posible generar vacancias N_3C , las cuales corresponden a deep trap states [43], [44]. Además, la ingeniería de vacancias es capaz de regular la capacitancia específica de supercapacitores [39], [44]

Vacancias N_2C

La vacancia N_2C corresponde a cuando el nitrógeno que está unido a dos átomos de carbono se remueve, generando que se alteren los electrones que participan en la conjugación π del material [43], [45]. De acuerdo con diversos artículos, esta es la vacancia más fácil de generar de acuerdo con que los átomos suelen estar más expuestos. Lo que conllevaría a sitios activos con propiedades diferentes [44], [46].

Vacancias N_3C

Este tipo de vacancias N_3C corresponde a cuando un átomo de nitrógeno central que une a tres átomos de carbono se remueve, generando una distorsión en las unidades estructurales conocidas como heptazinas [42]. De acuerdo con que esta vacancia remueve la unión de la estructura

química, se vuelve compleja de crear. Sin embargo, esta vacancia modifica drásticamente la densidad electrónica local [43], [45], [46].

1.3 Problemática al final de tiempo de vida

Lo cierto es que las baterías de litio, a pesar de su popularidad y beneficios, tienen varias desventajas y retos que deben abordarse:

- Costo: Las baterías de litio son generalmente más caras que otras tecnologías de baterías debido a los materiales costosos que requieren y menores volúmenes de producción en comparación con otras baterías [47].
- Impacto ambiental: La extracción de litio y otros metales necesarios como el cobalto y el níquel tiene un impacto ambiental significativo, que incluye la contaminación del agua y la degradación del ecosistema [48]. Además, la eliminación inadecuada de estas baterías puede contaminar el medio ambiente con sustancias tóxicas [13].

Y su procesamiento utiliza productos químicos tóxicos y produce desechos que incluyen pequeñas cantidades de litio residual en:

- Estanques de almacenamiento de desechos.
- Pilotes de relaves (acumulaciones de residuos).
- Aguas procesadas y productos elaborados.
- Estos residuos tienen efectos biológicos adversos, como:
- Impacto en el metabolismo humano y la comunicación neuronal.
- Daños a la ecología del suelo y la vida acuática.

Por otro lado, el proceso de extracción por evaporación tiene un alto consumo de agua, estimado en 500,000 galones por tonelada de litio extraído. Esto tiene implicaciones graves [49]:

- Pérdida permanente de agua: Cerca del 95% del agua extraída de las salmueras se pierde por evaporación.

- Degradación del agua subterránea: En el Salar de Atacama (Chile), el bombeo de agua aumentó un 21% entre 2000 y 2015, lo que ha reducido los niveles de agua subterránea hasta 1 metro por año en algunas áreas.

En regiones áridas como el "triángulo del litio" (Bolivia, Chile y Argentina), donde la precipitación anual es de apenas 100-200 mm, estas pérdidas son críticas.

- Seguridad: Las baterías de litio pueden ser peligrosas si se dañan o se cargan incorrectamente, lo que puede resultar en incendios o explosiones [50].
- Reciclaje: Los índices de reciclaje de las baterías de iones de litio son bajos debido a procesos de reciclaje costosos y poco maduros [51].

Tomando en cuenta las anteriores áreas de mejora, se han desarrollado líneas de investigación dedicadas a facilitar el proceso de producción, uso y descarte de las baterías. A continuación, algunos de los objetivos que actualmente se plantean en cada área de oportunidad:

- Reducción de costos: Mejorar la eficiencia de la producción y la tecnología para reducir los costos. Desarrollar baterías que utilicen materiales más abundantes y menos costosos [52].
- Minería sostenible: Implementar prácticas de minería más sostenibles y mejorar la eficiencia en el uso de los materiales, además de investigar fuentes alternativas del litio, como salmueras geotérmicas o depósitos de arcilla [53,54].
- Diseño para seguridad: Mejorar el diseño de baterías para aumentar su estabilidad y seguridad, incluyendo sistemas avanzados de gestión de baterías y nuevos materiales de electrolitos que sean menos inflamables [55,56].
- Reciclaje eficaz: Desarrollar métodos de reciclaje más eficientes y económicos para recuperar los materiales valiosos de las baterías gastadas y diseñar baterías [57,58].

1.3.1 Soluciones actuales

A esta fecha ya existe un gran número de baterías que han sido utilizadas y descartadas de manera incorrecta, contaminando grandes porciones de tierra y agua, pasando de ser un dispositivo útil en la vida cotidiana a significar un desperdicio perjudicial tanto para el planeta Tierra como para los seres vivos. Por lo que en este momento encontrar métodos eficientes de reciclaje parece el paso correcto a seguir para frenar en la medida de lo posible los daños provocados. En este momento todavía no existe una infraestructura necesaria que nos permita reciclar baterías de manera eficiente, por lo que la recuperación de materiales importantes solo se realiza de manera aislada en una pequeña parte de la industria energética alrededor del mundo.

Los métodos actuales de reciclaje de baterías de litio se pueden clasificar principalmente en pirometalúrgico, hidrometalúrgico y directo, que se combinan con dos diferentes tipos de pretratamiento:

Mecánico: Mediante él, se realiza la descarga, trituración y separación de los elementos de la batería con base en un proceso de carácter mecánico (por ejemplo, la separación magnética, neumática o gravimétrica). Este tratamiento suele ir de la mano con el método hidrometalúrgico [59,60].

Térmico: En concreto, lo que se lleva a cabo son operaciones térmicas (destilación, pirólisis, termólisis, combustión, etc.) que pretenden eliminar o recuperar los componentes orgánicos de la batería. Con ello, no solo se logra un posterior tratamiento más seguro de los residuos resultantes, sino que también aumentan las posibilidades de recuperación de elementos como el electrolito. Suele utilizarse previo al reciclaje por vía pirometalúrgica [59,60].

El pretratamiento es crucial para liberar los materiales activos del cátodo de los componentes no deseados. Esto incluye separar los materiales activos de los agentes conductores de carbono, los colectores de corriente de aluminio y los aglutinantes poliméricos. Este paso es

vital para aumentar la eficiencia del reciclaje de los componentes valiosos de las baterías de ion-litio. Estos procesos facilitan la recuperación de los materiales y no alteran la estructura de la celda de batería. Una vez que se tienen los materiales tratados, se procede a realizar la recuperación de los materiales activos de la batería a partir de los siguientes métodos [5]:

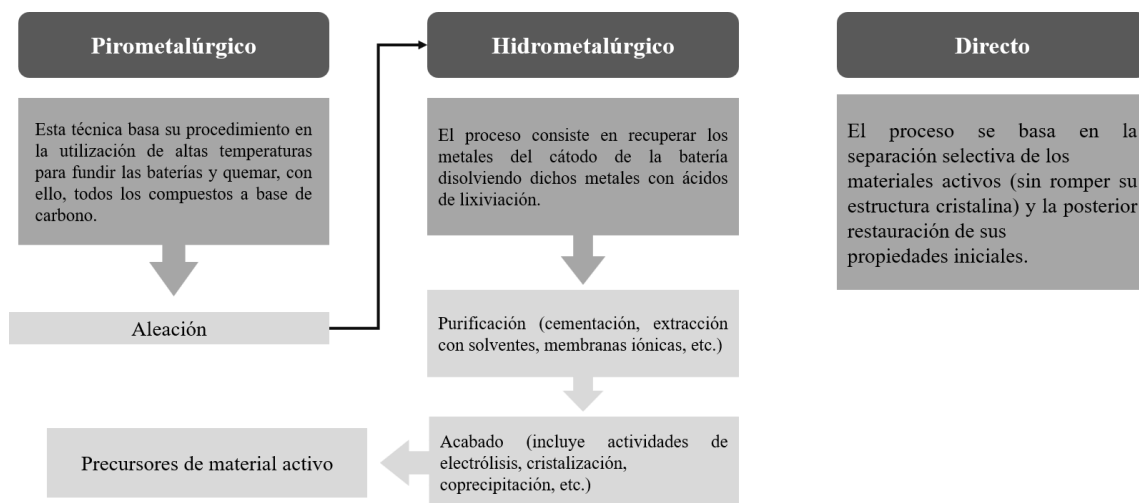


Diagrama 2. Métodos de reciclaje de baterías.

➤ *Método Directo*

Mediante esta vía, se busca reciclar la batería sin impactar en las propiedades del material activo del cátodo. Es decir, el proceso se basa en la separación selectiva de los materiales activos (sin romper su estructura cristalina) y la posterior restauración de sus propiedades iniciales. A través del reciclaje directo se pretende restaurar las propiedades iniciales y la capacidad electroquímica de los materiales catódicos sin descomponerse en elementos sustitutivos, que pueden reutilizarse directamente para la fabricación de nuevas baterías. Todo ello, orientado a lograr una mayor eficiencia y rentabilidad en el proceso, además de minimizar el impacto medioambiental. Esta técnica es la única de las tres que aún no opera a nivel industrial [35,36].

➤ *Método Pirometalúrgico*

Esta técnica basa su procedimiento en la utilización de altas temperaturas (alrededor de 1500 °C) para fundir las baterías y quemar, con ello, todos los compuestos a base de carbono. De esta manera, los metales valiosos incluidos en la batería terminan en una aleación resultante (que, según la composición de la batería, puede ser más o menos rica en cobalto, níquel o manganeso), que puede ser recuperada, posteriormente, de forma individual a través de su disolución mediante procesos hidrometalúrgicos [35,36].

➤ *Método Hidrometalúrgico*

El proceso consiste en recuperar los metales del cátodo de la batería disolviendo dichos metales con ácidos de lixiviación. (ácidos orgánicos o inorgánicos), le prosigue la purificación (cementación, extracción con solventes, membranas iónicas, etc.), que permite la eliminación de sustancias acompañantes que limiten la calidad necesaria del producto buscado. Y, por último, el acabado (que incluye actividades de electrólisis, cristalización, coprecipitación, etc.) con el que se obtienen los precursores de material activo para fabricar nuevas baterías [35,36].

Cada uno de estos métodos tiene diferentes impactos ambientales y financieros, y su elección puede depender del tipo específico de batería.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los métodos de reciclaje de baterías más utilizados en 2026.

	Pirometalúrgica	Hidrometalúrgica	Directo
Ventajas	- Proceso sencillo - Bajo riesgo de incendios y explosiones - Sin necesidad de pretratamiento mecánico - Alta recuperación de metales	- Alta recuperación de diversos componentes - Obtención de productos de alta calidad - Sin emisión de gases tóxicos - Flexible - Bajo consumo energético	- Bajo consumo energético - Su viabilidad económica no depende del precio de los materiales recuperados
Desventajas	- Altos costos operativos - Gran generación de emisiones - Pérdidas de rendimiento metálico - Dificulta la obtención de productos de alta calidad	- Generación de aguas residuales - No permite la recuperación de electrolito - Complejidad operativa	- Requiere pretratamiento mecánico - Genera productos de baja calidad - Debe adaptarse para cada tipo de batería

Problema de estudio

En el sector energético, las baterías de litio se han destacado como una alternativa prometedora al uso de combustibles fósiles y se han aplicado en diversas áreas. Se han dirigido numerosos estudios para mejorar su eficiencia y alcanzar características específicas. No obstante, el uso de baterías aún presenta deficiencias significativas. Tanto su producción como su eliminación representan una fuente considerable de contaminación del agua, del suelo y del aire. A pesar de los numerosos avances logrados en eficiencia e incluso en la fabricación de baterías con materiales menos contaminantes, aún no se cuenta con una infraestructura adecuada para el manejo de los desechos al final de su vida útil. Es indispensable desarrollar nuevos procesos de reciclaje de baterías que permitan recuperar componentes esenciales, tales como el litio y el carbón, con un grado de pureza suficiente para ser reutilizados en la industria. La utilización de estos materiales en la fabricación de cátodos para baterías de nueva generación podría contribuir a cerrar su ciclo de vida activo.

Además, se espera que la implementación de semiconductores como material anódico, en combinación con el grafito para el ánodo, mejore la estabilidad y la capacitancia de las baterías, mientras que el trabajar con nuevos métodos de reciclaje más verdes que no generen contaminantes convertirá al reciclaje de baterías de litio en el método más conveniente tanto en términos de costos como en término de la explotación de los recursos naturales, para obtener materiales activos.

Hipótesis

En el contexto del reciclaje de baterías de ion-litio, se plantea la modificación del método hidrometalúrgico mediante la variación del pH, con le objetivo de obtener soluciones residuales de pH cercano a la neutralidad, permitirá reducir la generación de contaminantes sin comprometer la calidad de los materiales recuperados. Asimismo, se plantea que la revalorización de los componentes obtenidos mediante este proceso permitirá su comparación con materiales comerciales, evidenciando posibles pérdidas o cambios en sus propiedades electroquímicas tras el reciclaje, lo que facilitará la identificación de los tratamientos necesarios para su optimización como materiales activos en baterías de nueva generación.

Por otro lado, la adición de nitruro de carbón ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) al grafito recuperado, empleado como material activo en los electrodos, podrá ayudar a combatir la disminución en el desempeño y la durabilidad de las baterías producidas a partir de materiales activos recuperados, ayudando a mejorar la eficiencia y el tiempo de vida de las baterías. La capacidad del nitruro de carbón ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) para absorber iones Li^+ contribuirá a un almacenamiento de carga más efectivo y la combinación de este material con grafito mejorará las propiedades necesarias para un rendimiento óptimo.

Justificación

El nivel de contaminación actual representa uno de los desafíos más urgentes que enfrenta la humanidad. Este fenómeno global está intrínsecamente ligado a las fuentes de energía que utilizamos en nuestra vida diaria. Si bien diversas industrias contribuyen a esta problemática, uno de los focos principales de atención recae en el sector energético, donde las baterías desempeñan un papel crucial.

En primer lugar, la extracción de materias primas para la fabricación de baterías, como el litio, el cobalto y el níquel, puede tener un impacto devastador en el medio ambiente. La minería a cielo abierto y el uso intensivo de recursos naturales pueden generar deforestación, contaminación del agua y degradación del suelo en las áreas circundantes. Y en cuanto al uso y disposición de las baterías, su vida útil limitada y la falta de infraestructura adecuada para el reciclaje y la gestión de residuos plantean desafíos adicionales. La acumulación de residuos de baterías puede contaminar el suelo y el agua si no se maneja adecuadamente.

Es así como este trabajo pretende disminuir la generación de residuos en el proceso de reciclaje de baterías de litio a partir de la modificación de la técnica de reciclaje de baterías más utilizada a escala industrial; es decir, el método hidrometalúrgico. El estudio, además de permitirnos recuperar materiales activos valiosos como el litio y el carbón de una manera tanto eficiente como eficaz, también apunta hacia un estudio detallado de las características mecánicas, morfológicas y electroquímicas de estos productos. Pues se tiene conciencia de que estos materiales reciclados no contarán con las mismas propiedades, como la capacitancia, por decir un ejemplo, necesarias para fabricar baterías de nueva generación.

En adición a esto, la incorporación de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ como material activo en conjunto con el grafito en las baterías de iones de litio convencionales es algo que hasta la fecha no ha sido estudiado, mucho menos en baterías fabricadas a partir de materiales reciclados, por lo que todavía

existe un desafío en el rendimiento, proporción correcta entre grafito y g-C₃N₄, morfología, entre otros. En lo que respecta al g-C₃N₄, estudios anteriores han demostrado que el nitruro de carbono tiene excepcionales propiedades de inercia óptica, térmica, eléctrica, mecánica y química, por lo que ha recibido mucho interés y sus aplicaciones suelen ser diversas.

Objetivos

Objetivo general

Desarrollar una modificación al método de reciclaje hidrometalúrgico con un menor impacto ambiental con el fin de recuperar grafito y espinelas; asimismo, evaluar el desempeño electroquímico de la adición de nitruro de carbón ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) al grafito.

Objetivos específicos

1. Realizar el método de reciclaje convencional y modificar el método de reciclaje hidrometalúrgico para obtener grafito y espinelas.
2. Caracterizar los materiales recuperados mediante voltametría cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica, difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía Raman y pruebas gravimétricas.
3. Sintetizar nano-hojas de nitruro de carbón ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) por el método hidrotermal y agregar glicina al 1%.
4. Sintetizar mediante el método de molienda asistida con solvente el grafito y el nitruro de carbón ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) en una proporción de 1:1.
5. Caracterizar los composites resultantes de la síntesis de grafito recuperado y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mediante difracción de rayos x, voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica.
6. Comparar las propiedades mecánicas, morfológicas y electroquímicas de los materiales comerciales con aquellas de los materiales obtenidos por medio del reciclaje.
7. Calcular a partir de la comparativa su desempeño como futuros materiales anódicos en dispositivos de almacenamiento de energía.
8. Detectar las posibles deficiencias morfológicas y capacitivas en los materiales del producto.

9. Proponer soluciones a las deficiencias a partir de la síntesis, tratamientos y adición de materiales semiconductores.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Obtención de los materiales de batería

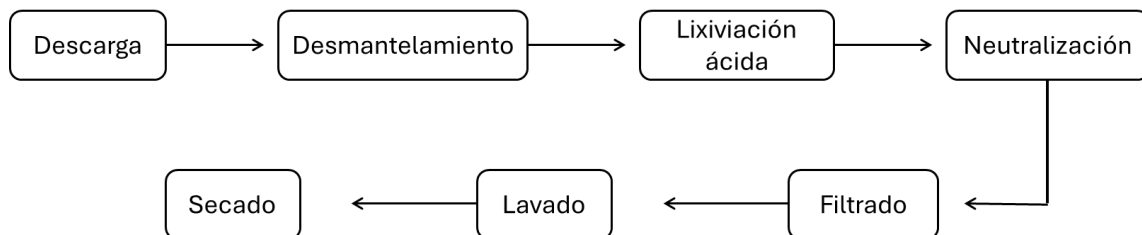


Diagrama 3. Proceso de reciclaje de baterías por vía hidrometalúrgica.

La metodología utilizada para la obtención del *black mass* basa su procedimiento en una de las técnicas más ampliamente utilizadas a nivel industrial para el reciclaje de baterías; que es el método hidrometalúrgico. Como se mencionó anteriormente, es un método que permite recuperar gran cantidad de materiales valiosos sin afectar directamente la calidad de estos. Sin embargo, al ser una técnica que consiste en el uso de ácidos de lixiviación, una de sus mayores desventajas es la cantidad de aguas residuales que genera.

Por lo que la principal razón para realizar una modificación de esta técnica es reducir esa clase de desechos, de manera que nos permita obtener una variedad de materiales de alta calidad sin la emisión de nuevos contaminantes. En este proyecto se realizó la recuperación de 3 baterías de diferentes marcas; esto es, Apple, Samsung y Olé, convirtiendo la marca de batería en la única variable en esta etapa de la metodología. A continuación, se explican las diferentes etapas del proceso para el reciclaje de baterías de iones de litio:

2.2 Descarga de baterías

Las baterías son descargadas sumergiéndolas en una solución de 250 mL de cloruro de potasio (KCl) 1 M durante un periodo de 12 horas, para posteriormente medir su voltaje, tomando como

valor de voltaje máximo después de la descarga un valor de 7 mV para considerar seguro continuar con el desarme minimizando el riesgo de cualquier tipo.

2.3 Recuperación de grafito y sales de litio

Una vez descargadas, las baterías son desarmadas y separadas en sus 3 diferentes componentes: el cátodo donde se encuentra reunido el material activo, el ánodo de grafito y el separador.

La recuperación del ánodo se realiza a partir del método hidrometalúrgico, comenzando por la lixiviación con ácido nítrico (HNO_3) 1M a 75°C por 30 minutos. A continuación, se agrega bicarbonato de sodio (NaHCO_3) en una cantidad equivalente en peso al presente en la solución para generar precipitados de grafito, que posteriormente es lavado para eliminar residuos de acidez y finalmente seco.

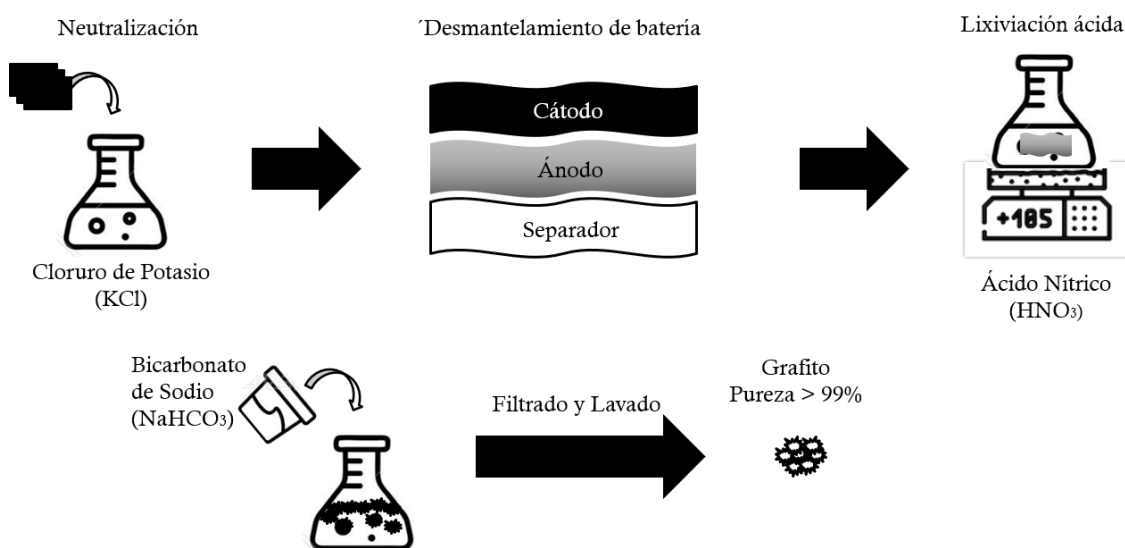


Diagrama 4. Proceso de recuperación de grafito a partir del ánodo de una batería de celular gastada.

Mientras que para la recuperación del cátodo se busca precipitar cada componente del cátodo por separado, primero se busca neutralizar la solución ácida para obtener un pH de 7, para esto se preparó una solución de KOH de acuerdo con los cálculos:

Se obtiene el pH de la solución de HNO_3 utilizada a partir de su concentración que es de 1410g/L, si utilizamos únicamente 250 ml al 70%, tendríamos un total de 246g de HNO_3 disuelto. Calculando la cantidad de moles en la solución

$$246g \text{ de } \text{HNO}_3 \left| \frac{1 \text{ Mol}}{63.01g \text{ de } \text{HNO}_3} \right| = 3.91 \text{ moles de } \text{HNO}_3$$

Donde el peso molecular del HNO_3 =63.01g/mol

La concentración molar es:

$$C = \frac{3.91 \text{ mol}}{0.250L} = 15.64M$$

El pH estaría dado por:

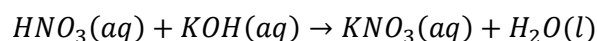
$$pH = -\log[H^+] = -\log(15.64) \approx -1.19$$

Para conseguir un punto de equivalencia necesitamos tener la misma cantidad de H^+ y OH^- .

Por lo tanto, se requieren 3.91 moles de KOH. Si la solución de KOH es 1M, el volumen necesario sería:

$$V = \frac{3.91 \text{ mol}}{1M} = 3.91L$$

La reacción que ocurre entre el ácido nítrico (HNO_3) y el hidróxido de potasio (KOH) es una neutralización ácido base:



Donde en el punto de equivalencia, todo el ácido ha reaccionado con la base, y la solución resultante es neutra (pH=7), dominada por la sal; y en este caso los materiales catódicos disueltos.

Al neutralizar la solución inicialmente se obtendrán complejos de KNO_3 en forma de cristales, que al precipitar se recuperará una solución neutra que contiene, entre otros materiales activos, la

espinela. Los materiales activos recuperados pueden llegar a variar entre batería y batería, lo que es seguro es que obtendremos precipitados de los diferentes materiales a diferentes pH mientras se neutraliza la solución, donde el complejo de LiOH será el último material activo por recuperar, esto se debe a su baja energía de ionización que le provoca un comportamiento muy reactivo; es decir, se encontrará completamente dissociado en la solución.

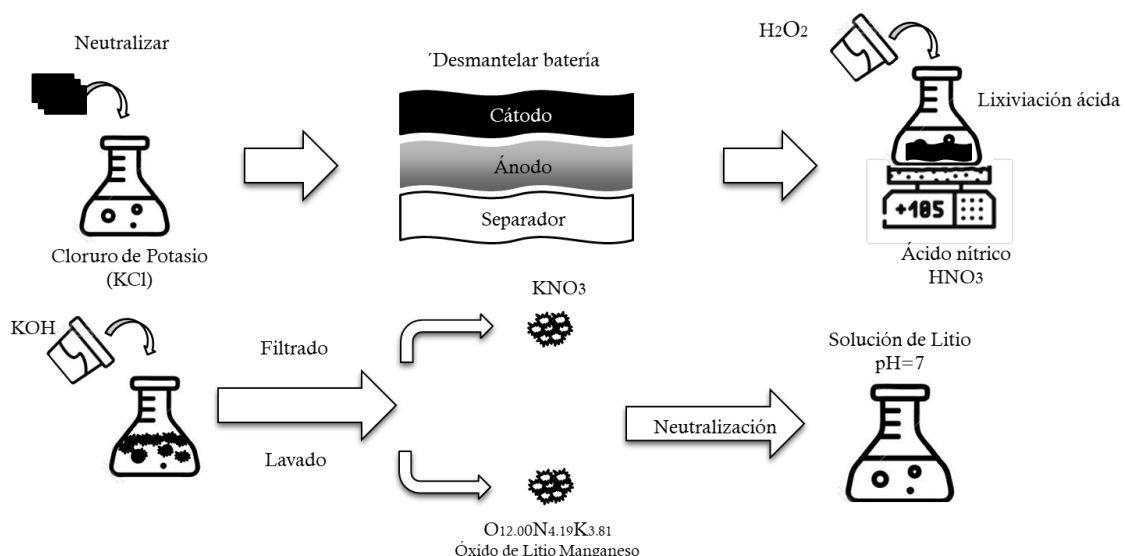


Diagrama 5. Recuperación de sales de espinela a partir de cátodo de batería de celular.

2.3.1 Síntesis de nitruro de carbón grafitico (g-C₃N₄)

Se realizó la síntesis de nitruro de carbón a partir del método hidrotermal, utilizando como precursores la urea y la glicina. Siendo la cantidad de glicina la única variable en el proceso de preparación, variando su porcentaje en peso entre 0 (CN-U) y 1% (CN-UG) respecto a la concentración de urea. Para llevar a cabo el experimento se introdujeron los componentes químicos en una autoclave y se sometieron a 80°C por 12 horas, posteriormente los polvos obtenidos se colocaron dentro de un crisol y se cubrieron con papel aluminio para ser calcinados

a 300°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Posteriormente aumenta de 300 a 550°C en una rampa de calentamiento de 3°C/min para finalmente mantenerse en 550°C durante 4 horas.

El nitruro de carbón (g-C₃N₄) en grano se presenta en un conjunto de nano hojas comprimidas que provocan una baja conductividad y limitan en gran medida el área superficial del material [85-2020]. Sin embargo, lo que se busca al agregar este semiconductor es que facilite el intercalamiento de iones de litio dentro del ánodo de la batería, por lo que es indispensable realizar un desempaquetamiento de las láminas, introduciendo *La exfoliación con alcohol etílico (C₂H₅OH) reduce tiempo y costos en comparación con la exfoliación tradicional con ácido, además de que no genera aguas residuales.

Los polvos resultantes fueron exfoliados, mezclados con etanol y sonicados durante 24 horas para propiciar la separación de nano-hojas.

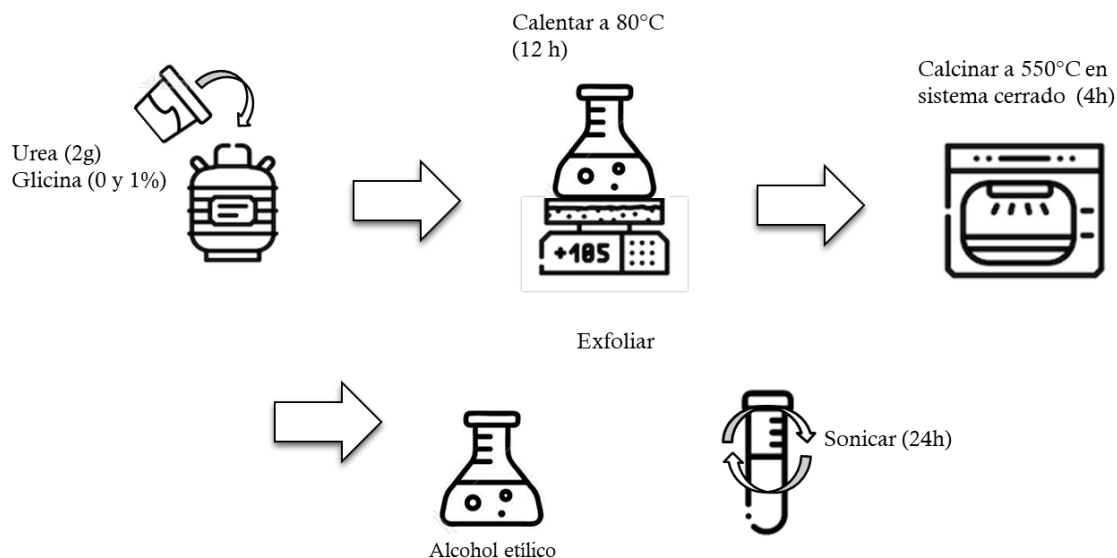


Diagrama 6. Síntesis de nitruro de carbón (g-C₃N₄).

2.3.2 Preparación del nuevo material anódico

La mezcla de g-C₃N₄ y grafito se realiza por vía húmeda y de manera mecánica en un porcentaje en peso de 1:1. En primer lugar, se pesan las cantidades de materiales seleccionados. Después, los polvos se muelen en un mortero con el fin de obtener una mezcla fina y homogénea. Posteriormente, se agrega alcohol etílico, se mezcla nuevamente y se deja secar. Finalmente, se obtienen los materiales descritos en la tabla 2 con su respectiva nomenclatura.

Tabla 2. Nomenclatura de las muestras resultantes.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Tipo de Grafito</i>	<i>% p Grafito</i>	<i>Precursor de g-C₃N₄</i>
GApple	Apple	100	---
GACN-U	Apple	50	Urea
GACN-UG	Apple	50	Urea + (1 % p Glicina)
GSamsung	Samsung	100	---
GSCN-U	Samsung	50	Urea
GSCN-UG	Samsung	50	Urea + (1 % p Glicina)
GOle	Ole	100	---
GOCN-U	Ole	50	Urea
GOCN-UG	Ole	50	Urea + (1 % p Glicina)

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para la caracterización estructural de materiales cristalinos. Su fundamento se basa en la interacción de los rayos X con los planos cristalográficos presentes en un sólido, produciendo fenómenos de interferencia constructiva que obedecen la ley de Bragg. A partir de las posiciones e intensidades de los picos de difracción es posible identificar las fases cristalinas presentes, determinar la estructura cristalina y evaluar parámetros como el grado de cristalinidad y los espaciamientos interplanares.

Debido a su capacidad para identificar fases cristalinas, la DRX constituyó la primera técnica de caracterización empleada en este trabajo. Esta permitió determinar la composición de las muestras recuperadas y sintetizadas, así como verificar la presencia de los diferentes materiales que las conforman. En particular, se utilizó para identificar la estructura grafitica del ánodo recuperado, caracterizada por la reflexión correspondiente al plano (002) alrededor de 26° , así como la formación del nitruro de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), cuyos picos característicos se asocian a la periodicidad interplanar y al apilamiento de las láminas. Asimismo, la técnica permitió identificar otras fases cristalinas presentes en las muestras, como materiales catódicos basados en espinelas, cuya estructura cristalina puede conservarse después de los procesos de reciclaje.

Además de la identificación de fases, la difracción de rayos X proporciona información sobre la estructura laminar de los materiales estudiados. En el caso del grafito y del $g\text{-C}_3\text{N}_4$, la posición y anchura de los picos de difracción permiten evaluar el grado de orden estructural y la distancia interlaminar, parámetros estrechamente relacionados con la difusión de los iones de litio y la disponibilidad de sitios electroquímicamente activos para los procesos de almacenamiento de carga.

Los patrones de difracción fueron obtenidos utilizando un difractómetro de rayos X **Rigaku MiniFlex II**. Las mediciones se realizaron en un intervalo angular de 2θ comprendido entre 5° y 80° , empleando un tamaño de paso de 0.02° (2θ). Estas condiciones permitieron identificar las fases cristalinas presentes y analizar las características estructurales de los materiales recuperados y sintetizados.

2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica basada en la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra, generando señales que permiten obtener imágenes con elevada resolución y gran profundidad de campo. Esta técnica proporciona información sobre la topografía y morfología superficial de los materiales.

Para este trabajo el análisis mediante SEM nos permitió estudiar la distribución y el tamaño de las partículas, así como observar la presencia de estructuras laminares y el grado de aglomeración de las nano hojas. La exfoliación y la incorporación de agentes dopantes pueden producir una disminución del empaquetamiento de las capas y un incremento en la rugosidad superficial, características que favorecen una mayor área superficial específica y, por consiguiente, una mayor cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción e intercalación de iones de litio. Estas características son de especial interés en aplicaciones de almacenamiento electroquímico, ya que pueden contribuir a mejorar la transferencia de carga y la capacidad del material.

La caracterización morfológica se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (**FE-SEM**) **Hitachi SU8020**, el cual proporciona imágenes de alta resolución y una elevada profundidad de campo, permitiendo estudiar detalladamente la superficie y la distribución de las partículas presentes en las muestras.

2.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica de caracterización que utiliza un haz de electrones acelerados para atravesar muestras de espesor nanométrico, permitiendo obtener imágenes de alta resolución y analizar la estructura cristalina de los materiales. Asimismo, mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) es posible determinar el grado de cristalinidad y los espaciamientos interplanares presentes en las muestras.

Esta técnica resulta de gran importancia para observar la disposición de las nano hojas y evaluar la conservación de la estructura en capas. Además, permite determinar las distancias interplanares características y estudiar el efecto de procesos como el dopaje y la exfoliación sobre la separación y desorden de las láminas. La presencia de una estructura menos compacta y con

mayor separación entre capas favorece la difusión de los iones de litio y contribuye a incrementar el número de sitios electroquímicamente activos disponibles para el almacenamiento de carga.

La caracterización por TEM se realizó utilizando un microscopio electrónico de transmisión **FEI Titan G2 80–300**, capaz de operar con voltajes de aceleración entre 80 y 300 kV. El equipo permite realizar análisis mediante TEM convencional y HRTEM, proporcionando información sobre la morfología y la estructura cristalina de los materiales.

2.4.4 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica de análisis superficial basada en el efecto fotoeléctrico. Al irradiar la muestra con rayos X monocromáticos, se emiten fotoelectrones cuya energía cinética es característica de cada elemento y de su entorno químico, permitiendo determinar tanto la composición elemental como los estados de oxidación presentes en los primeros nanómetros de la superficie.

En nuestros materiales carbonosos la técnica XPS nos permitió identificar los enlaces químicos presentes y evaluar las modificaciones superficiales inducidas por el dopaje o los tratamientos de exfoliación. En particular, resulta útil para estudiar la presencia de enlaces C–N, C=N y C–C, así como la incorporación de heteroátomos y defectos superficiales. La generación de defectos y grupos funcionales puede favorecer la formación de sitios electroquímicamente activos y mejorar la interacción entre el material y el electrolito, facilitando los procesos de transferencia de carga y almacenamiento de iones de litio.

El análisis por XPS se realizó empleando un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha, el cual permite obtener espectros de alta resolución para la determinación de la composición química y los estados electrónicos presentes en la superficie de las muestras.

2.4.5 Caracterización Electroquímica

La caracterización electroquímica constituye una herramienta fundamental para evaluar los procesos de transferencia de carga, almacenamiento de energía y transporte iónico presentes en los materiales. En particular, las técnicas electroquímicas permiten estudiar el comportamiento capacitivo, la cinética de inserción y extracción de iones y las resistencias asociadas a los procesos electroquímicos que tienen lugar en la interfaz electrodo-electrolito.

Estas técnicas permiten determinar la influencia de la estructura laminar, el área superficial y la disponibilidad de sitios activos sobre el almacenamiento electroquímico. Asimismo, proporcionan información sobre la capacidad de transferencia de carga y la resistencia al transporte iónico, parámetros estrechamente relacionados con el desempeño del material como ánodo para baterías y dispositivos de almacenamiento de energía.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando un potencióstato/galvanostato **CS100 (Corrtest Instruments)** en una configuración convencional de tres electrodos. El electrodo de trabajo, donde ocurren las reacciones electroquímicas, consistió en una barra de carbón vítreo montada sobre una base de teflón, sobre cuya superficie se depositaron 4 μL de tinta electroquímica. Como contraelectrodo se empleó una barra de grafito, cuya función es cerrar el circuito y permitir el flujo de corriente durante las mediciones. Finalmente, se utilizó un electrodo de referencia Ag/AgCl, constituido por un filamento de plata recubierto con cloruro de plata e inmerso en una solución de KCl, proporcionando un potencial estable y conocido frente al cual se registraron las respuestas electroquímicas.

Todas las mediciones se realizaron utilizando una solución de KCl 0.5 M como electrolito soporte. Antes de cada experimento, la solución fue desgasificada mediante burbujeo con nitrógeno (N_2) con el objetivo de eliminar el oxígeno disuelto y evitar la ocurrencia de reacciones parásitas que pudieran interferir con la respuesta electroquímica del sistema. Adicionalmente, previo a cada medición se realizaron barridos de acondicionamiento a una velocidad de 100

$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, con el propósito de remover especies adsorbidas e impurezas presentes sobre la superficie del electrodo y garantizar una mayor reproducibilidad en los experimentos posteriores.

La tinta electroquímica se preparó dispersando 10 mg de material activo en una mezcla de agua desionizada, etanol y Nafión, en una proporción volumétrica de 75:25:7, obteniéndose un volumen total aproximado de 1.07 mL y una concentración cercana a $9.35 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. La suspensión fue homogeneizada hasta obtener una dispersión uniforme y posteriormente se depositaron 4 μL sobre la superficie del electrodo de trabajo, dejando secar la película a temperatura ambiente antes de efectuar las mediciones.

Voltamperometría cíclica

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica basada en la aplicación de un potencial variable con el tiempo y el registro de la corriente generada por las reacciones electroquímicas del sistema. Esta técnica permite evaluar el comportamiento electroquímico de los materiales, determinar la ventana de potencial de operación y estimar su capacitancia específica mediante el análisis del área encerrada por las curvas voltamétricas.

En este caso, la voltametría cíclica nos permite evaluar la capacidad de almacenamiento de carga y la accesibilidad de los sitios electroquímicamente activos. Una respuesta predominantemente capacitiva, caracterizada por perfiles aproximadamente rectangulares y una baja contribución de procesos faradaicos, indica una adecuada transferencia de carga y una eficiente interacción entre el material y el electrolito.

Los ensayos de voltametría cíclica se realizaron empleando velocidades de barrido de 20, 40, 60, 80 y $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El incremento progresivo de la velocidad permite estudiar la estabilidad de la respuesta electroquímica y reducir la influencia de fenómenos difusionales, adsorción de especies y otros procesos no deseados. La carga almacenada se determinó mediante la integración

del área bajo las curvas voltamétricas y, considerando los barridos anódico y catódico, el valor obtenido se dividió entre dos para evitar contabilizar doblemente la carga intercambiada. Finalmente, la capacitancia específica se calculó considerando la masa activa depositada sobre el electrodo.

$$C = \frac{\int I dv}{2\Delta V m} \quad (Ec. 1)$$

Para obtener la masa activa utilizada en el experimento, calculamos

$$M_{mg} = \text{Alícuota (mL)} \times \left(\frac{\text{Masa del catalizador en la tinta (mg)}}{\text{Volumen total de la tinta (mL)}} \right) \times \left(\frac{\text{Porcentaje real de la muestra}}{100} \right) \quad (Ec. 2)$$

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica basada en la aplicación de una señal sinusoidal de pequeña amplitud a diferentes frecuencias y en la medición de la respuesta del sistema. Esta metodología permite estudiar los procesos de transferencia de carga y transporte iónico, así como identificar las resistencias y contribuciones capacitivas asociadas a la interfaz electrodo-electrolito.

Proporciona información acerca de la resistencia del electrolito, la resistencia a la transferencia de carga y los procesos difusionales relacionados con la movilidad de los iones de litio. Estos parámetros permiten evaluar indirectamente la efectividad de la exfoliación y la presencia de una superficie con una mayor cantidad de sitios activos, capaces de favorecer la transferencia electrónica y el almacenamiento de carga.

Los espectros experimentales fueron ajustados mediante circuitos equivalentes, cuyos elementos representan diferentes procesos fisicoquímicos presentes en el sistema.

2.4.6 Teoría de la Densidad Funcional

Con el fin de validar la generación de vacancias, y soportar los resultados obtenidos en la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), se realizaron cálculos basados en la teoría de la densidad funcional o DFT por sus siglas inglés. En este análisis se construyó un modelo de dímero melem ($C_{12}H_{19}H_9$), conformado por dos unidades tri-s-triazinicas (heptazinas) unidad por un puente de nitrógeno. El modelo cuenta con 40 átomos, donde se extiende el nitrógeno piridínico (N_2C), nitrógeno terciario (N_3C) en el medio de la heptazina y los grupos amino terminales ($-NH_x$) que cierran la estructura química. Además, se eligió realizar un clúster finito en lugar de un modelo periódico con el fin de detectar defectos puntuales y localizados, las cuales son vacancias de nitrógeno. De esta manera, se obtuvieron 3 modelos; el modelo prístino M0, modelo con vacancias N_2C (M1) y el modelo con vacancias N_3C (M2). Independientemente se construyó un complejo con fisisorción del precursor glicina para el modelo M0 para determinar estabilidad en los enlaces de adsorción a través de la interacción glicina y el melem. Los cálculos se realizaron en CAB-B3LYP y una dispersión D4 para incluir interacciones London. Además, se aplicó la aproximación RIJCOSX y esquemas Mulliken y Lowdin para determinar sistemas. ORCA 6.1.1 se utilizó para el procesamiento de los cálculos y para realizar las moléculas optimizadas ChimeraX 1.11.1.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización y discusión del nitruro de carbono.

3.1.1 Caracterización estructural

De acuerdo con la difracción de rayos X, las muestras de nitruro de carbón grafítico (CN) y nitruro de carbón grafítico con glicina (CN-U) se observan señales de difracción en los ángulos 2θ a 13.1° , el cual corresponde a unidades de heptazina/tri-s-triazina asignadas al plano (100) [16]. La señal de difracción más intensa se encuentra entre 27.7° y 27.9° y corresponde al plano (002). Éste último surge del apilamiento π - π del material grafítico [61]. Respecto con el material de CN-U que corresponde a la adición de la glicina en la síntesis, se observa una menor intensidad a 27.7° .

Con el fin de calcular el número promedio de capas apiladas, primero se calculó el espesor medio de la cristalita (L) mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 3) y el ancho medio de altura (FWHM) en el pico de (002). Posteriormente con la ley de Bragg se calculó la distancia interplanar (d_{002}). Finalmente, el número promedio de capas se obtuvo dividiendo el espesor entre la distancia, obteniendo en ambas muestras un promedio de capas aproximadamente de 18.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Ec. 4})$$

$$N = \frac{L}{d_{002}} + 1 \quad (\text{Ec. 5})$$

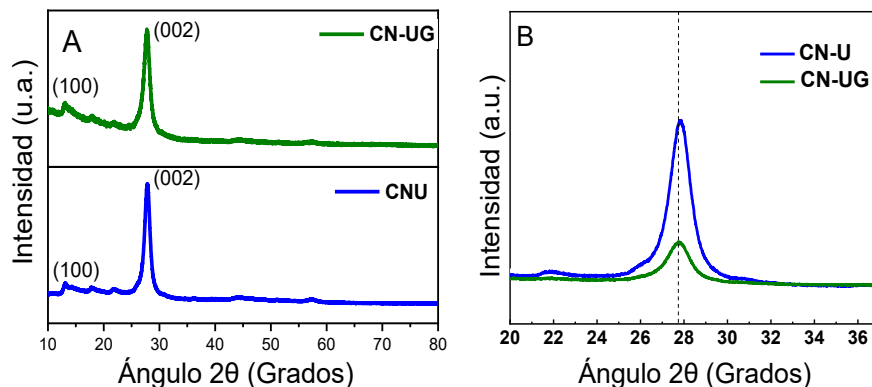


Figura 1. Difractogramas de las muestras CNU y con glicina CNU-G1 (CNU-UG)

En la Figura 2 se obtuvieron micrografías de microscopía electrónica de transmisión en su modo alta resolución o por sus siglas en inglés (HRTEM), en ellas se observa la estructura del g-C₃N₄ y su apilamiento a escala nanométrica. Con el fin de calcular distancias interplanares, se realizó el análisis de transformada de Fourier (FFT) y se encontraron espaciamentos interlaminares de 0.27 nm correspondiente al plano (100) característico de unidades de heptazina para la muestra CN-U. Por otro lado, para la muestra CN-UG se encontró perturbaciones en la estructura, los cuales se marcaron con círculos, y puede deberse a presencia de defectos estructurales.

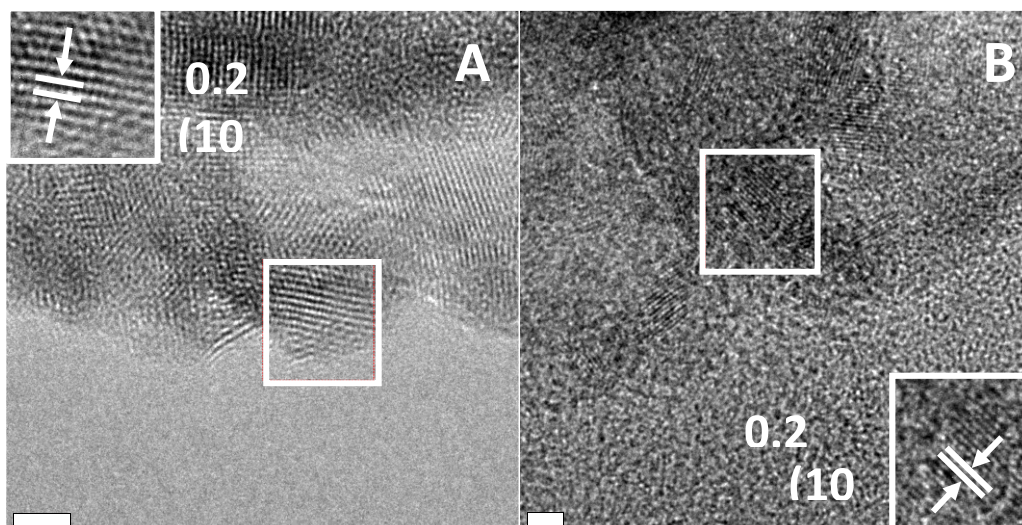


Figura 2. Micrografías de Microscopia Electrónica de Transmisión en modo Alta Resolución de las muestras A) CNU y B) CNU-G1 (CNU-UG)

3.1.2 Caracterización morfológica

Con el fin de investigar la influencia de la glicina en la síntesis de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, se realizó el análisis de las técnicas de microscopia electrónica de barrido o por sus siglas en inglés (SEM), y microscopia electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 3 A y B, se observan las hojas de las láminas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pero fragmentadas y cuando se agrega glicina se observa su reticulación de las láminas, probablemente debido a un menor grado de polimerización.

Esta morfología es crucial ya que influye directamente con el área superficial disponible, la densidad de sitios activos o la accesibilidad de moléculas en su superficie. De esta manera, la glicina al descomponerse en conjunto con el nitruro de carbón grafitico forma laminas largas y reticuladas.

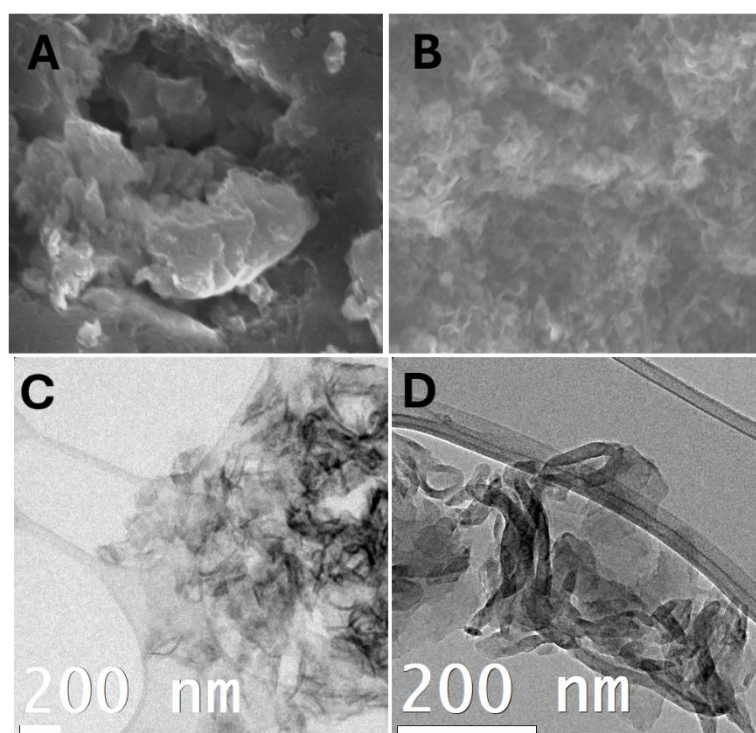


Figura 3. Micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido A) CN-U y B) CN-UG y obtenidas mediante Microscopia Electrónica de Transmisión las muestras C) CNU y D) CN-UG

3.1.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Para analizar la cantidad de elementos que hay en la superficie y el estado químico, se realizó la técnica de espectroscopia de electrones de rayos X. En la figura 4 se observa el espectro general de las muestras CNU y CNU-G1, donde se observa que ambas muestras contienen oxígeno, nitrógeno y carbono. La tabla 3 contiene la cuantificación atómica y su proporción C/N.

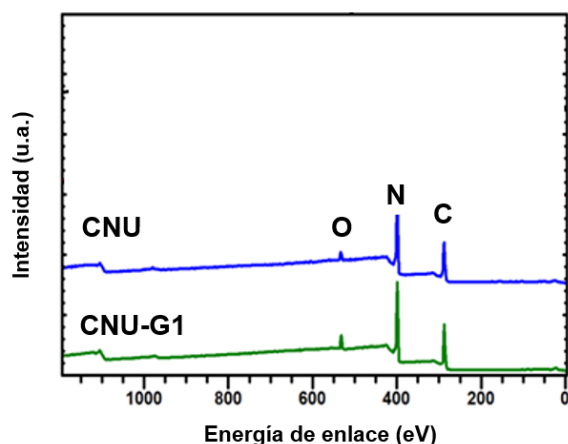


Figura 4. Espectro XPS general de las muestras CNU y CNU-G1 (CNU-UG)

La deconvolución de carbono C 1s muestra cuatro distintos componentes y se encuentra en la Figura 5 A, el más importante es en 288 eV correspondiente a N-C=N e indica el carbono sp^2 del esqueleto de la heptazina, la cual permanece en ambos CNU y CNU-G1, por lo que la estructura heptazina no sufre daño. Los demás componentes son el carbono adventicio (284.8 eV), el $\text{C}\equiv\text{N/C-NH}_x$ a 286 eV y C=O a 289 eV, los cuales son periféricos a la estructura de heptazina.

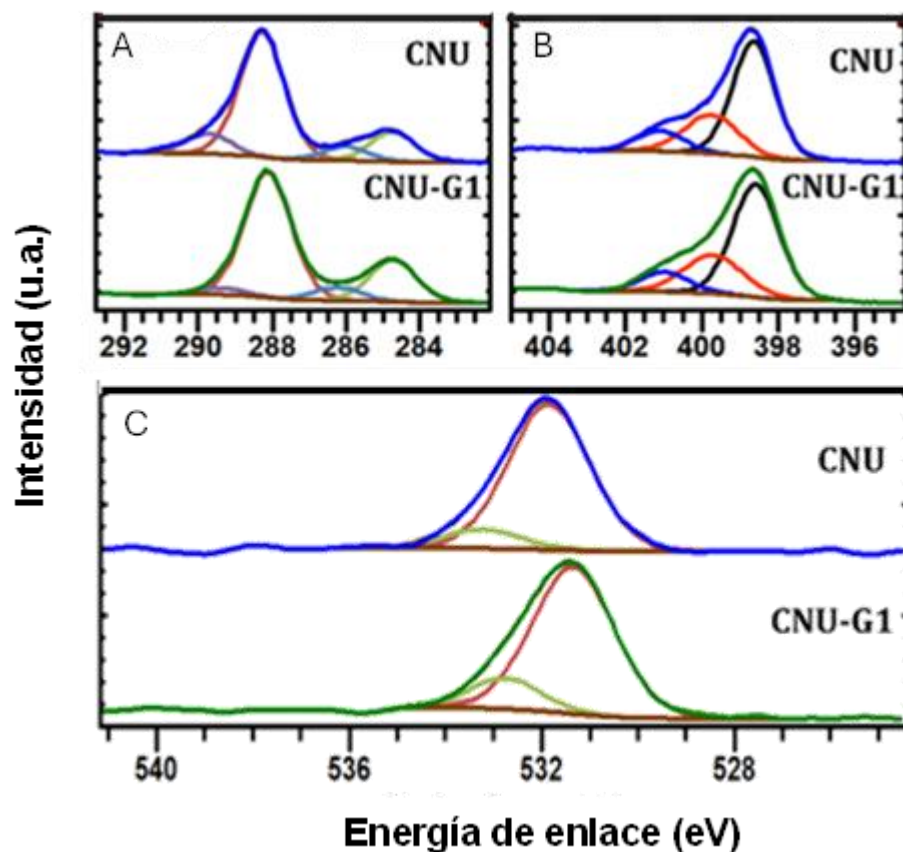


Figura 5. Espectro XPS de alta resolución de la región A) C 1s, B) N 1s y C) O 1s las muestras CNU y CNU-G1 (CNU-UG)

La deconvolución del N 1s se observan tres componentes importantes, a 398.6 eV el nitrógeno piridínico (N_2C) que se encuentra entre dos carbonos donde el N corresponde a los bordes de los anillos (Figura 5 B). A 399.7 eV se encuentra el nitrógeno terciario, unido a tres carbonos, donde el N es el puente que mantiene unida a la red. Finalmente, el C-NHx a 401.1 eV corresponde a los grupos amino terminales. En la tabla 3 se calculó la relación de N_2C/N_3C , la cual varía de 2.37 a 2.29 eV para CNU y CNU-G1, respectivamente. De acuerdo con la pequeña variación es posible indicar que el esqueleto de la heptazina no sufre algún cambio. Posteriormente la relación entre C/N es para CNU de 0.737 indicando una polimerización completa. Sin embargo,

al añadir glicina la relación C/N aumenta a 0.788 indicando una mayor deficiencia de nitrógeno. Asimismo, se observa el aumento de grupos C-NH_x terminal para la muestra CNU-G1.

Tabla 3. Energías de enlace (eV) para los componentes C 1s, N 1s y O 1s, así como las relaciones atómicas C/N y la relación de vacancias tipo N₂C/N₃C.

Muestra	C–N=C (eV)	C advéntico (eV)	CN/C–NH _x (eV)	C=O (eV)	N–C=N (N ₂ C Piridinico) (eV)	N–C ₃ (N ₃ C) (eV)	C–NH _x (eV)	C=O (eV)	Ads–OH/H ₂ O (eV)	C/N	N ₂ C/N ₃ C
CNU	288.27	284.74	286.02	289.75	398.64	399.75	401.09	531.85	533.23	0.73	2.37
CNU-G1	288.12	284.73	286.22	289.36	398.59	399.71	400.97	531.34	532.75	0.78	2.39

Debido con que, la variación es pequeña y puede caer en el error de incertidumbre, así como que los defectos observados en CNU-G1 de HRTEM también pueden ser causales, se realizó la Teoría de la Densidad Funcional (DFT).

3.1.4 Teoría de la Densidad Funcional (DFT)

Con el fin de analizar si es posible la formación de vacancias N₂C observadas en la muestra CNU-G1 se realizó la teoría de la densidad funcional (DFT) en un modelo molecular de un dímero de melem (dos heptazinas unidas) con tres versiones el dímero prístino (Figura 6 A), dímero con vacancias de N piridinico (Figura 6 C) y dímero con vacancia puente N₃C (Figura 6 D). En la Figura 6 B se obtuvo el parámetro termodinámico de la energía libre de Gibbs para la formación de cada vacancia, para la formación de la vacancia N₂C se obtuvo un valor de $\Delta G = +0.66$ eV y un valor de $\Delta G = +3.22$ eV para las vacancias N₃C, obteniendo una diferencia de $\Delta\Delta G$ de 2.56 eV, indicando que es más fácil obtener una vacancia N₂C a partir de eliminar un N piridinico del borde que del puente de la heptazina. En la Figura 6 B, se observan las geometrías optimizadas, y se observa que al obtener esta vacancia N₂C la molécula se preserva plana con una desviación z de 0.07 Å, mientras que la N₃C colapsa y distorsiona la estructura con una desviación

de 0.75 Å, lo cual en pocas palabras indica que eliminar un nitrógeno puente rompe el esqueleto de la heptazina. Asimismo, en la Figura 6 C y D se observa la densidad de espín que produce cada tipo de vacancias, donde la vacancia N2C se observa un solo carbono colgante adyacente a la vacancia con un valor Mulliken 0.227 e⁻ con densidad repartida entre sus átomos C y N vecinos. Por otro lado, la vacancia N3C corresponde a un espín deslocalizado de tres carbonos con un valor mulliken de 0.265 e⁻ el cual generan un defecto estructural extendido.

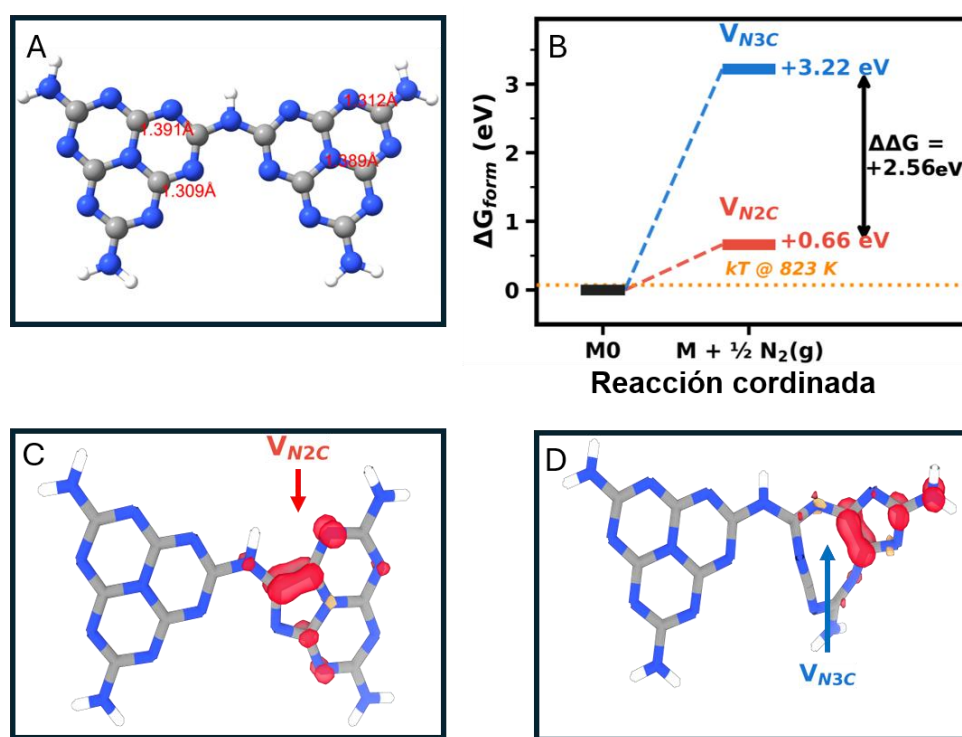


Figura 6. Análisis computacional (DFT) de la formación de vacancias de nitrógeno en g-C₃N₄. A) Estructura optimizada del modelo molecular M0, B) Diagrama de energía de formación, C) Distribución de la densidad de espín (isosuperficie roja) localizada en el sitio de vacancia N2C. D) Distribución de densidad de espín asociada a la vacancia N3C.

Finalmente, también se realizó un cálculo DFT para calcular el tipo de interacción que produce la glicina sobre el melem. En este caso, se observa que la glicina no se enlaza

covalentemente, sino que se acerca por medio de una energía de adsorción endergónica ($\Delta G_{\text{ads}} = +0.34$ eV a 298 K) y que se vuelve más desfavorable a la temperatura de síntesis. Por lo que, la glicina actúa como agente espumante transitorio el cual no se incorpora ni forma enlaces, solo se fisisorbe y después se descompone, en este punto genera gases las cuales modifican la policondensación y favorecen la pérdida selectiva de vacancias N_2C .

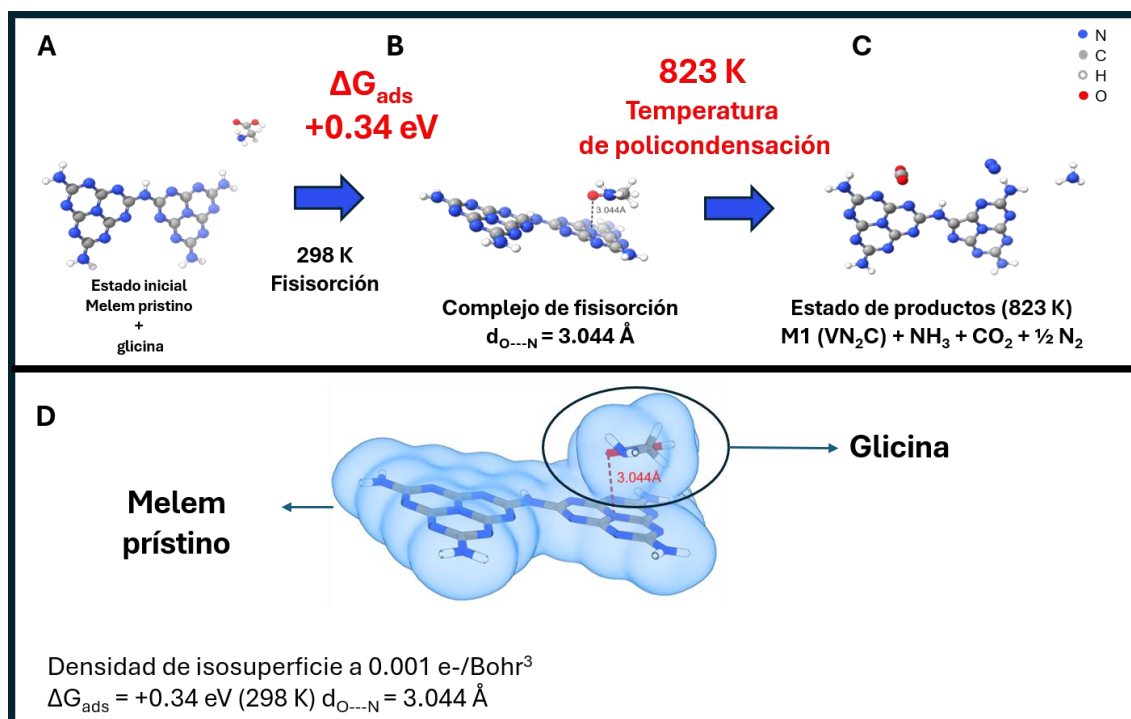


Figura 7. Análisis computacional (DFT) del mecanismo de formación de vacancias de nitrógeno N_2C en $\text{g-C}_3\text{N}_4$ a partir de: A) interacción glicina y melem pristino. B) Complejo de fisisorción, C) Estado de producto y D) Densidad de isosuperficie de la interacción.

3.1.4 Caracterización electroquímica

La voltamperometría cíclica es una técnica útil para analizar procesos de adsorción/desorción, capacitivos (doble capa) y faradaicos (redox), lo que la hace la apropiada técnica para evaluar materiales con potencial aplicación en baterías y capacitores. En la Figura 8

A, se observa el material prístino CNU el cual presenta un proceso catódico a -0.6 V vs Ag/AgCl atribuible a la reducción de especies superficiales acompañado de un inicio de la reacción de evolución de oxígeno (OER) alrededor de 1.0 V vs Ag/AgCl. Posteriormente al añadir glicina (CNU-G1) el voltamperograma cambia, observándose un perfil más ancho, característico de una mayor contribución de doble capa, y una señal redox a -0.5 V vs Ag/AgCl. Además, la OER se desplaza hacia potenciales más positivos ampliando la ventana electroquímica a 1.25 V. Esta combinación le da al material la posibilidad de agregar señales redox activas capaces de integrarse en baterías, con el fin de aportar capacidad tipo batería.

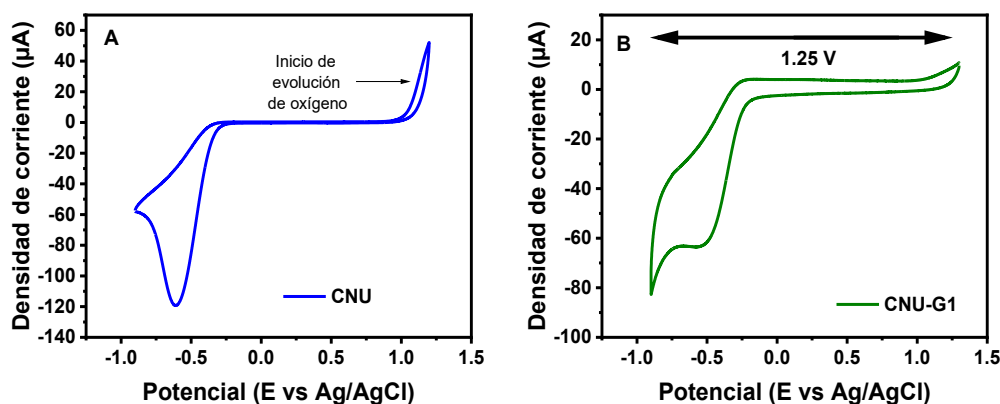


Figura 8. Voltamperograma de A) CNU y B) CNU-G1, en solución electrolítica 0.5 M KCl y una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹.

3.2 Caracterización y discusión del reciclaje de grafito.

Posteriormente al método de reciclaje descrito en el Capítulo 2, se obtuvieron 3 muestras de grafito derivadas de las marcas de baterías Apple (R), Samsung (R) y Ole. Además, también se añadió CNU-G1 y CNU como muestra control, con el fin de agregar comportamiento grado batería.

3.2.1 Caracterización estructural

En los nueve materiales se observa un pico dominante en $2\theta \approx 26.4^\circ$, característico del plano (002) del grafito con estructura cristalina hexagonal, acompañado de otras señales de difracción secundarias típicos del grafito cristalino [21], [61] (Figura 9). La presencia de esta señal confirma que la estructura grafitica principal se conserva incluso tras el uso electroquímico y el proceso de recuperación [21,62] e incluso después de la adición de CNU y CNU-G1.

Sin embargo, existen variaciones en el grado de orden estructural según la marca de batería de origen. La muestra a) Apple presenta un pico intenso, pero relativamente ancho, mientras que las muestras b) Samsung y c) Olé muestran picos de mayor intensidad y menor anchura, siendo la muestra c) Olé la que exhibe el pico más intenso y estrecho. Este comportamiento sugiere una mayor cristalinidad y un menor deterioro estructural previo al reciclaje. De acuerdo con lo reportado por Dai et al. [62], el ciclado prolongado de las baterías puede provocar expansión volumétrica, formación de defectos y cambios morfológicos en las partículas de grafito, aunque la estructura cristalina global suele conservarse. Asimismo, Bhar et al. [19] reportan que, aun después del ciclado y recuperación, la integridad de la red grafitica permanece relativamente estable, aunque pueden generarse defectos superficiales y expansión de capas debido a la formación de la SEI y a procesos de intercalación/desintercalación de Li^+ .

En comparación con otros métodos de reciclaje, el grafito recuperado mediante procesos hidrometalúrgicos suele presentar menor cantidad de fases secundarias e impurezas cristalinas [62,64]. Generalmente pueden detectarse residuos asociados al colector de corriente, como Cu o compuestos oxidados de cobre, además de restos de materiales catódicos o impurezas provenientes del electrolito [62,64]. No obstante, en las tres muestras analizadas únicamente se observan picos

correspondientes al grafito, lo que indica una alta pureza estructural del material recuperado y una remoción eficiente de impurezas durante el proceso de reciclaje [63].

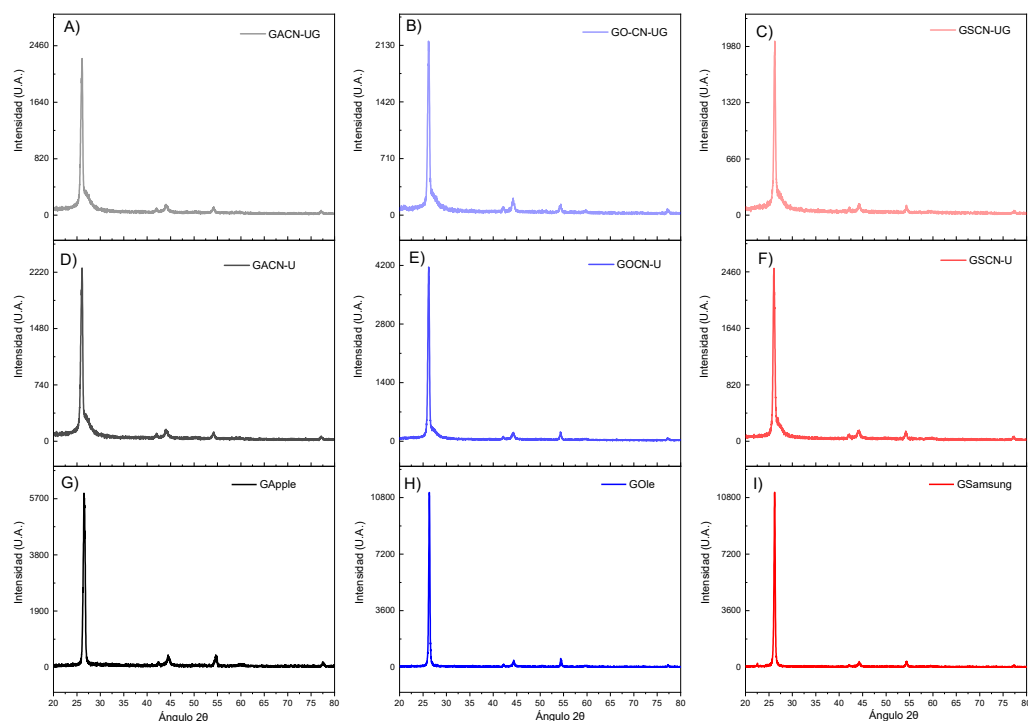


Figura 9. Difractograma de Grafito proveniente de la batería G) GApple, H) GOle e I) GSamsung. Las muestras con grafito y CNU son D) GACN_U, E) GOCN_U y F) GSCN_U. Finalmente las que contienen CNU-GI son A) GACN_UG, B) GOCN_UG y C) GSCN_UG.

La Tabla 4 muestra los valores calculados de distancia interplanar (d_{002}) y número promedio de capas para las muestras de grafito recuperado provenientes de baterías Apple, Samsung y Olé. Los valores de distancia interplanar se encuentran en el rango de 3.35–3.40 Å, cercanos al valor típico del grafito cristalino (~ 3.35 Å), lo que indica que la estructura gráfitica principal se conserva tras el uso y el proceso de reciclaje [21,62].

La muestra Samsung presenta la mayor distancia interplanar (3.40 Å), lo cual puede asociarse con una mayor expansión de las capas de grafeno ocasionada por los procesos de intercalación y

desintercalación de litio durante el ciclado de la batería [21]. Bhar et al. [21] mencionan que el ciclado prolongado favorece la expansión de las capas y la generación de defectos estructurales debido a la formación y crecimiento de la capa SEI, mientras que Dai et al. [62] reportan cambios morfológicos y expansión volumétrica de las partículas de grafito tras cientos de ciclos electroquímicos.

Por otro lado, la muestra Olé presenta la menor distancia interplanar ($3.35 \text{ \AA}$), valor prácticamente equivalente al grafito comercial bien ordenado, además del menor número promedio de capas (48.8). Esto sugiere un material con mayor grado de exfoliación y posiblemente mejor orden estructural después del reciclaje. Diversos estudios han señalado que una disminución en el número de capas favorece el área superficial activa y mejora la cinética de difusión de Li^+ , aunque un exceso de defectos puede comprometer la estabilidad estructural [21,61].

En contraste, la muestra Apple presenta el mayor número promedio de capas (80.6), lo cual indica una estructura grafitica más apilada y posiblemente menos exfoliada. Este comportamiento puede relacionarse con una menor fragmentación estructural durante el ciclado o con diferencias en las condiciones de operación y fabricación de la batería original. Según Premathilake et al. [64], la integridad estructural del grafito reciclado depende significativamente del método de recuperación y del grado de degradación previo de la batería, observándose que materiales con menor deterioro mantienen distancias interplanares más cercanas al grafito prístino y presentan menor presencia de defectos cristalinos.

En general, los resultados sugieren que las tres muestras conservan características estructurales compatibles con grafito recuperado de alta pureza. La combinación de valores de d_{002} cercanos al grafito comercial y la ausencia de fases secundarias observadas en DRX respalda la efectividad del proceso hidrometalúrgico empleado, el cual ha sido reportado como uno de los métodos más eficientes para recuperar grafito con baja cantidad de impurezas cristalinas [61,63].

Tabla 4. Cálculo de distancia interplanar y número de capas para las muestras gráficas.

Muestra	Distancia interplanar	Número de capas
<i>GApple</i>	3.37	80.6
<i>GSamsung</i>	3.40	60.0
<i>GOLé</i>	3.35	48.8

3.2.2 Obtención de pureza de la masa gráfica (gravimetría)

La pureza del grafito recuperado se evaluó mediante análisis gravimétrico, obteniéndose valores comprendidos entre 93.5 % y 99.5 % para las tres muestras analizadas. Estos resultados indican una recuperación eficiente del material gráfico y sugieren que la mayor parte de las impurezas presentes originalmente en la masa negra fue eliminada durante las etapas de lixiviación, lavado con agua desionizada y secado.

Los valores obtenidos son consistentes con los reportados en estudios recientes sobre reciclaje de baterías de ion-litio. Por ejemplo, diversos trabajos han demostrado que la recuperación y purificación de grafito puede conducir a purezas superiores al 95 % cuando se emplean procesos de separación física, tratamientos químicos o etapas adicionales de refinamiento [65-67]. En particular, estudios de recuperación de grafito a partir de baterías agotadas han reportado materiales con características estructurales y niveles de pureza comparables a los requeridos para aplicaciones de grado batería [65].

Asimismo, investigaciones basadas en análisis termogravimétrico (TGA) han demostrado que la cuantificación de grafito mediante pérdida de masa es una herramienta confiable para evaluar la composición y pureza del material recuperado. Estos trabajos muestran que la oxidación del grafito ocurre en intervalos de temperatura definidos, permitiendo diferenciar el carbono gráfico de otras especies presentes en la muestra y estimar su contenido con buena precisión [68].

Tabla 5. Cálculo de pureza por prueba de gravimetría.

Muestra	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Pureza (%)
GApple	20	0.1	99.5±1
GSamsung	20	1.1	94.4±1
GOLé	20	0.1 – 1.3	93.5 – 99.5±1

Por otra parte, estudios enfocados en la caracterización de grafitos reciclados provenientes de diferentes tipos de baterías han encontrado que, aun después de los procesos de recuperación, la estructura cristalina del grafito puede mantenerse prácticamente intacta [65]. Esto sugiere que las impurezas residuales observadas en las muestras analizadas podrían corresponder principalmente a pequeñas cantidades de óxidos metálicos o compuestos inorgánicos remanentes, más que a una degradación significativa de la estructura grafitica.

Es importante destacar que los altos niveles de pureza obtenidos en este trabajo se alcanzaron mediante una estrategia relativamente simple basada en lixiviación seguida de lavado y secado, sin recurrir a etapas adicionales de purificación térmica, flotación o tratamientos químicos especializados descritos en la literatura [64,66].

En términos generales, los resultados obtenidos confirman el potencial de la lixiviación como una alternativa viable para la recuperación de grafito a partir de baterías de ion-litio fuera de uso. Las purezas alcanzadas (93.5–99.5 %) se encuentran dentro del rango reportado por estudios recientes y sugieren que el material recuperado podría ser considerado para aplicaciones de valor agregado, incluyendo su posible reutilización en sistemas electroquímicos o como materia prima secundaria en la industria del almacenamiento de energía.

Tabla 6. Porcentaje de grafito recuperado respecto a su porcentaje en peso en el ánodo.

Muestra	Peso del ánodo (g)	Grafito recuperado (%)
GApple	17.22	72.1 – 76.1
GSamsung	19.33	68.9 – 72.6
GOLé	16.29	64.5 – 68.2

Considerando que el grafito constituye aproximadamente del 90 a 95 % del material anódico en baterías comerciales de ion-litio, se estimó la eficiencia de recuperación de grafito para las muestras analizadas a partir de la masa inicial del ánodo. Los resultados obtenidos muestran recuperaciones comprendidas entre 64.5 y 76.1%, siendo Apple la muestra con el mayor porcentaje de recuperación.

Los porcentajes de recuperación obtenidos en este trabajo son consistentes con los reportados en estudios recientes sobre reciclaje de baterías de ion-litio. Qiu et al. [70] y Bourgeois et al. [71] reportaron recuperaciones cercanas al 75 % y 85 %, respectivamente, mediante procesos de separación que incluyen etapas de flotación para la concentración y recuperación del grafito. Por su parte, Zhang et al. [71] alcanzaron una eficiencia de recuperación de 83.6 % empleando electrólisis en sales fundidas. Aunque los valores reportados en estos estudios son, en algunos casos, superiores a los obtenidos en el presente trabajo, es importante considerar que las metodologías empleadas incorporan etapas adicionales de separación y procesamiento orientadas a maximizar la recuperación del material. En contraste, los resultados aquí obtenidos se alcanzaron mediante un procedimiento más sencillo basado en lixiviación, lavado con agua desionizada y secado, lo que demuestra la capacidad de esta metodología para recuperar una fracción.

3.2.3 Caracterización morfológica del grafito reciclado

Las micrografías SEM del grafito recuperado mediante lixiviación ácida y posterior lavado muestran una morfología predominantemente lamelar, característica de materiales grafiticos con una estructura cristalina conservada (Figura 10). En las tres muestras analizadas, correspondientes a baterías de las marcas Apple, Samsung y Olé, se observan partículas constituidas por escamas y láminas superpuestas que mantienen una disposición estratificada bien definida. La presencia de estas estructuras indica que el proceso hidrometalúrgico empleado permitió recuperar el material sin provocar una degradación morfológica significativa, preservando la arquitectura característica del grafito.

A bajas magnificaciones se aprecia que las partículas se encuentran formando agregados compuestos por múltiples láminas apiladas, comportamiento común en materiales grafiticos recuperados. Asimismo, las superficies observadas presentan una apariencia relativamente limpia, sin evidencias claras de depósitos gruesos o acumulaciones extensas de residuos superficiales. Este comportamiento es consistente con lo reportado en la literatura para grafitos recuperados mediante rutas hidrometalúrgicas, donde la lixiviación contribuye a la eliminación de productos de degradación del electrolito y otros contaminantes presentes sobre la superficie del material [63].

Aunque las tres muestras conservan la misma morfología general, se identifican diferencias en el grado de ordenamiento y homogeneidad de las láminas grafiticas. La muestra proveniente de la batería Apple presenta las estructuras lamelares más definidas y continuas, observándose superficies relativamente uniformes y bordes bien conservados. Las láminas aparecen compactas y ordenadas, lo que sugiere una adecuada preservación de la estructura original del grafito después del proceso de recuperación.

Por otro lado, la muestra correspondiente a Samsung mantiene igualmente la morfología lamelar característica, aunque se observa una disposición menos compacta de las láminas y una mayor separación entre algunos planos grafiticos. A pesar de estas diferencias, la estructura general

permanece claramente identificable y no se observan evidencias de fractura severa o deterioro significativo de las partículas.

En el caso de la muestra Olé, las láminas gráficas presentan una apariencia ligeramente más heterogénea, con una mayor cantidad de bordes expuestos y una superficie aparentemente más rugosa en comparación con las otras dos muestras. Sin embargo, la estructura estratificada continúa siendo claramente visible, lo que indica que el material conserva la morfología típica del grafito y que las posibles alteraciones observadas se limitan principalmente a la superficie.

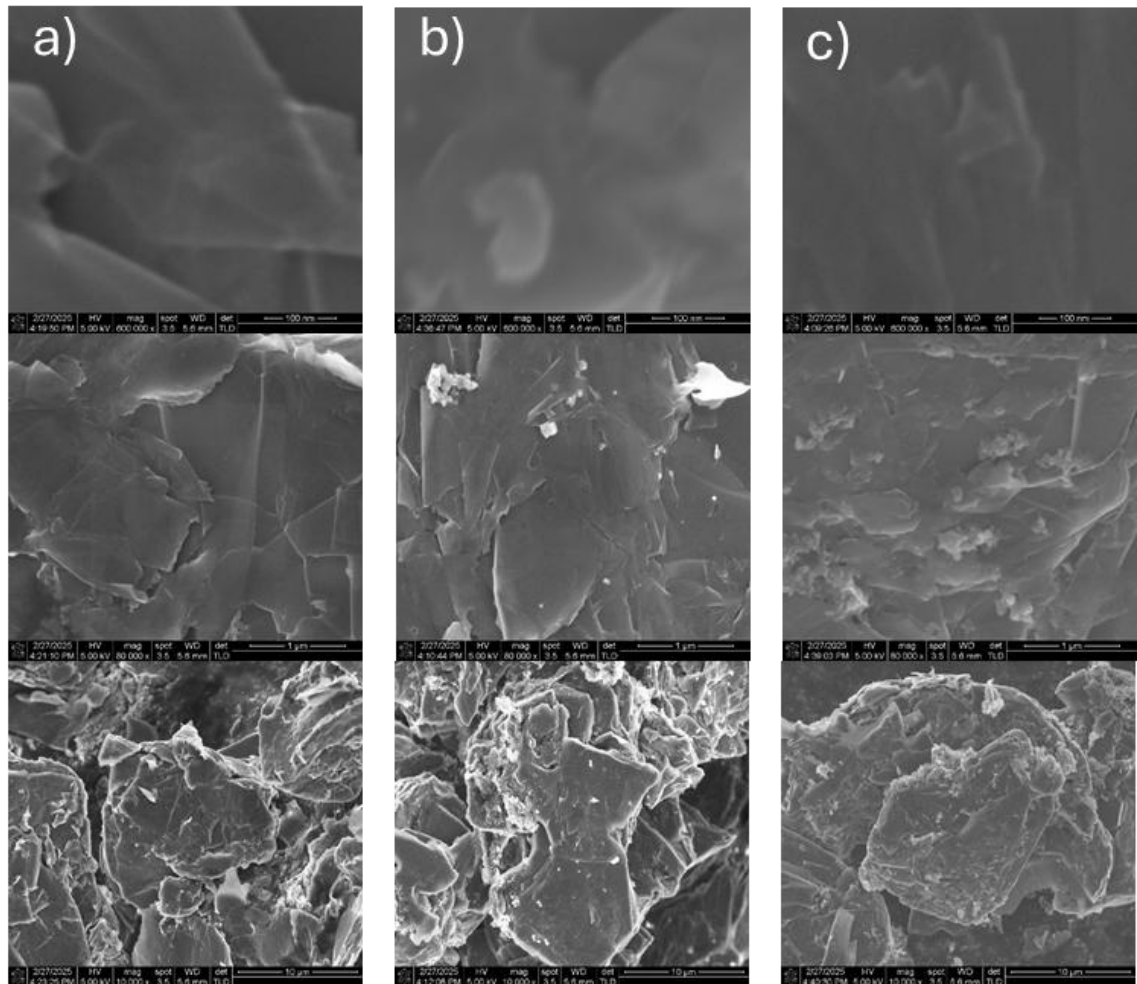


Figura 10. Micrografías de SEM obtenidas a bajas magnificaciones para A) Apple, B) Ole y C) Samsung.

Las imágenes obtenidas a mayores aumentos presentes en la Figura 11 revelan la presencia de estructuras superficiales nanométricas distribuidas sobre las tres muestras, con tamaños del orden de decenas de nanómetros. Aunque la naturaleza química de estas estructuras no puede determinarse únicamente mediante SEM, su presencia evidencia una superficie heterogénea con abundantes bordes y defectos expuestos. Desde el punto de vista electroquímico, estas regiones son de interés debido a que los bordes de las láminas gráficas constituyen sitios activos para la interacción con los iones de litio. Bhar et al. reportaron que la exposición de bordes y superficies gráficas favorece la disponibilidad de sitios electroquímicamente activos y mejora la interacción entre el material carbonoso y el electrolito [21].

Un aspecto importante es que ninguna de las muestras presenta evidencias de pulverización severa, fragmentación masiva o pérdida completa de la morfología original. Estas características contrastan con las observadas en grafitos sometidos a degradación mecánica intensa, donde la molienda prolongada provoca la ruptura progresiva de las partículas y la desaparición de la estructura lamelar.

La ausencia de estos fenómenos en las muestras estudiadas indica que el procedimiento de recuperación empleado permitió preservar la integridad física del material.

En conjunto, los resultados obtenidos mediante SEM evidencian que el grafito recuperado de las tres baterías conserva la morfología lamelar característica del material original, presentando superficies relativamente limpias y sin señales de degradación estructural severa. Entre las muestras analizadas, el grafito recuperado de la batería Apple muestra la apariencia más uniforme y ordenada, mientras que las muestras Samsung y Olé presentan una ligera mayor heterogeneidad superficial. No obstante, las diferencias observadas son moderadas y todas las muestras mantienen características morfológicas compatibles con un proceso de recuperación exitoso, lo que sugiere que la lixiviación ácida y el posterior lavado fueron efectivos para preservar la estructura del grafito recuperado.

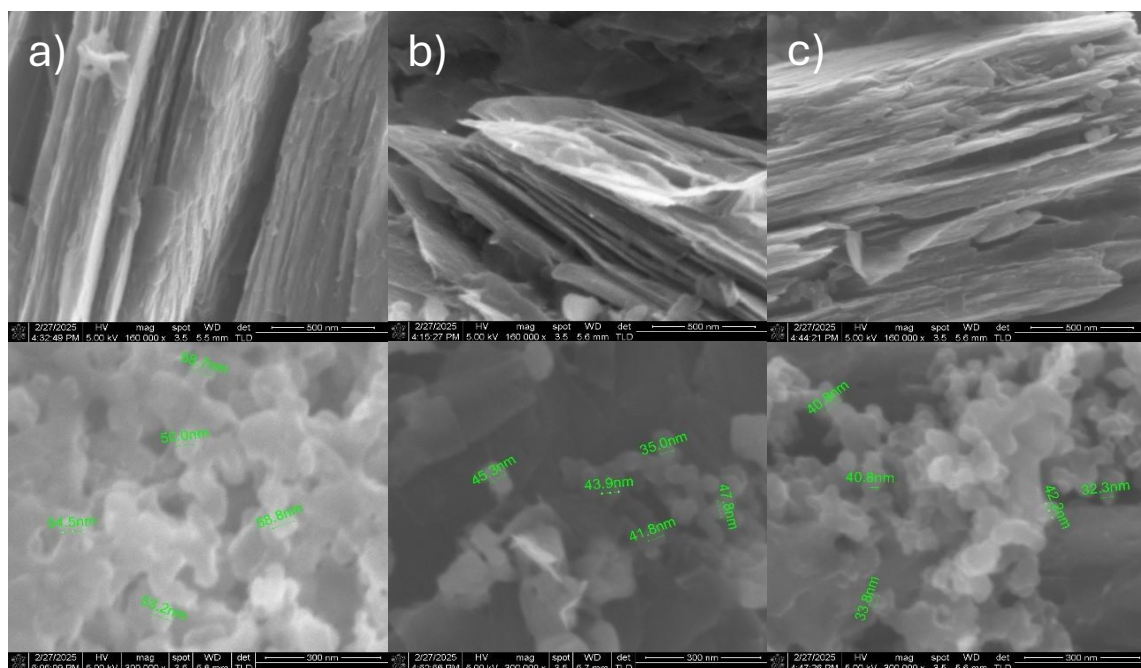


Figura 11. Micrografías de SEM obtenidas a mayores magnificaciones para A) Apple, B) Ole y C) Samsung.

3.2.4 Caracterización estructural Raman

En la Figura 11 se presenta el análisis mediante espectros de desplazamiento Raman. Todos los espectros Raman exhiben perfiles característicos de carbono, donde se observan tres modos vibracionales característicos los cuales son la banda G a 1580 cm^{-1} y corresponde a estiramientos de enlace carbono-carbono con hibridación sp^2 , así mismo la banda D localizada en torno a 1350 cm^{-1} asociada a modos correspondiente a anillos aromáticos y que se encuentra relacionada con desorden estructural, la última banda 2D se encuentra en la región de alta frecuencia a 2700 cm^{-1} y se identifica como un armónico de segundo orden sensible al apilamiento de capas gráficas. La relación de las bandas principales D y G permiten determinar el grado de

desorden estructural, los resultados son los siguientes; I_D/I_G de 0.172 para el grafito proveniente de la batería marca Ole, I_D/I_G de 0.387 para el grafito proveniente de la batería marca Samsung, y un I_D/I_G de 0.183 para el grafito proveniente de la batería marca Apple. De esta manera se obtiene un grafito con mayor calidad en el orden siguiente $OLE > Apple > Samsung$, lo cual indica que el tratamiento en el grafito Ole permite obtener muestras con baja densidad de defectos y una elevada cristalinidad en su red grafitica en comparación con Apple. Sin embargo, para el grafito obtenido mediante la batería de Samsung, se obtiene el doble de relación I_D/I_G así como otros modos a menores frecuencias lo que sugiere una mayor heterogeneidad estructural.

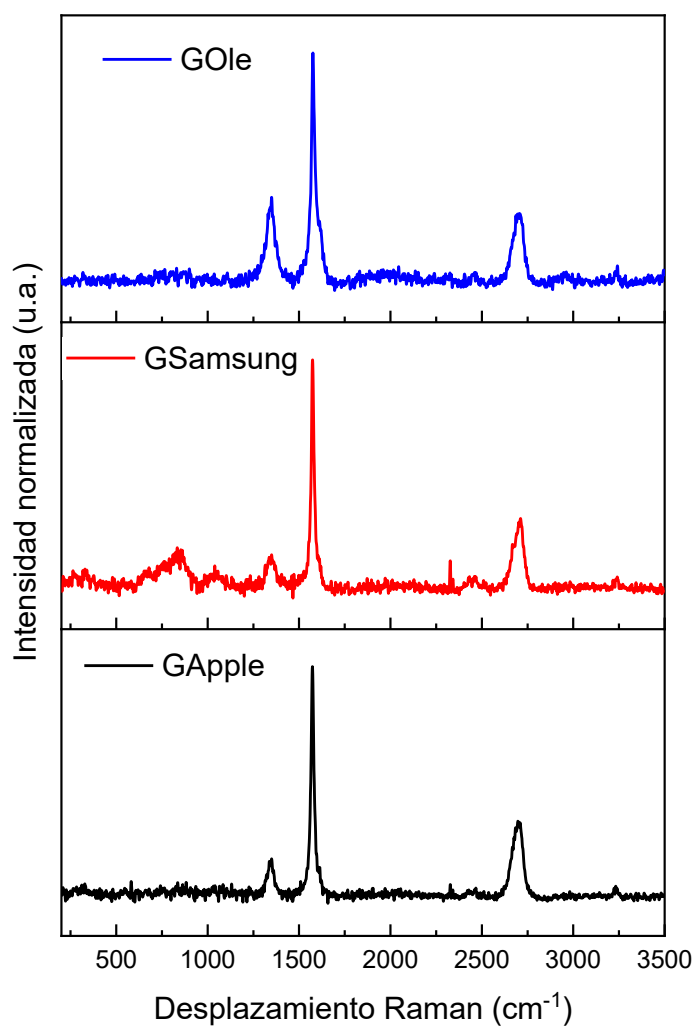


Figura 12. Espectros de Raman para GApple, GSamsung y GOlé.

3.2.5 Caracterización electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se muestra en la Figura 13. Donde se observa un comportamiento capacitivo en todas las muestras con un perfil de semicírculo sin completar debido por el comportamiento mayoritariamente capacitivo. Además, se observa como al agregar g-C₃N₄ aumenta el perfil aumentando el valor de la resistencia a la transferencia de carga, lo cual es coherente debido con la mayor resistencia en materiales tipo semiconductor como el que se agrega. Es interesante observar que al agregar glicina el único perfil EIS que disminuye es en Samsung. Finalmente se observa como el perfil de la muestra de Ole es la que cuenta con menor resistencia a la transferencia de carga, consistente con el menor arco EIS obtenido.

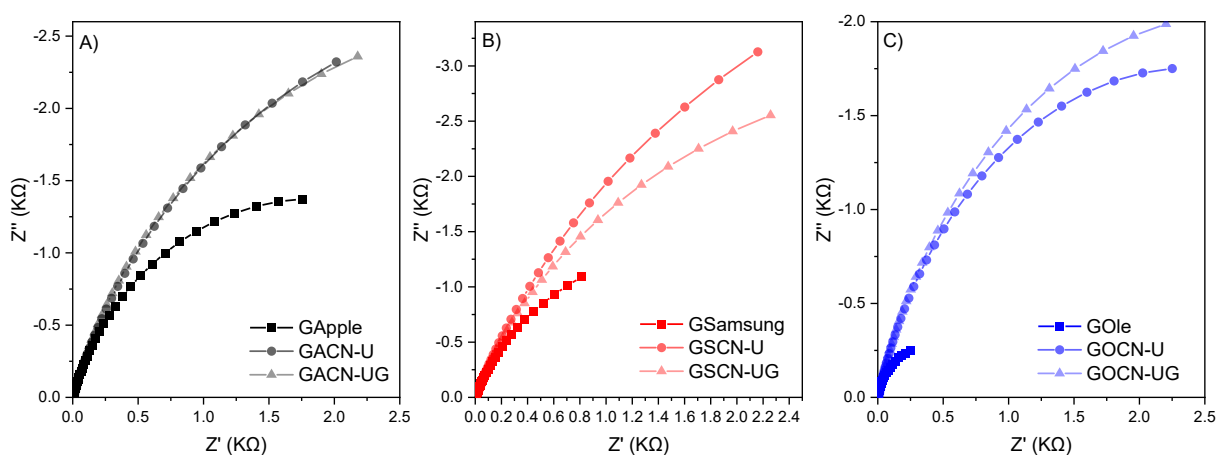


Figura 13. Gráficos de Nyquist para a)GApple, B)GSamsung y C)GOle con sus respectivos CNU y CNU-GI.

3.3 Evaluación cinética y su aplicación electroquímica.

Con el fin de evaluar el comportamiento cinético y el aporte capacitivo del material en su estado original (sin tratamiento), se realizó el análisis cinético mediante ley de potencias y el método de Dunn a partir de los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica a las 9 muestras generadas y al grafito gastado como referencia.

3.3.1 Grafito gastado/de referencia

En la Figura 14 se observa los voltamperogramas obtenidos para el material sin tratamiento que denominamos gastado. En las curvas se aprecian ramas anódicas y catódicas que se alejan de un rectángulo casi simétrico, el cual puede deberse a especies residuales del SEI o restos de litio ocluidos dentro de la estructura de grafito.

Por otro lado, los resultados del ajuste de la ley de potencias (Figura 14 B) exhiben un comportamiento pseudolineal, obteniendo un proceso más marcada para la parte catódica y que se aprecia de mejor manera en la Figura 14 C, sugiriendo la existencia de procesos faradaicos y no de solamente procesos de llenado o vaciado de la doble capa, tales como reacciones de reducción semi-reversibles generadas por la contaminación de trazas de litio del grafito gastado y que se encuentran ocluidas dentro del grafito, las cuales fueron imperceptibles por difracción de rayos X. Conforme a la capacitancia específica (Figura 14 D) se observa el mayor valor de 28 F/g a 5 mV/s, el cual disminuye drásticamente conforme aumenta la velocidad de barrido, resultando en una retención de capacitancia de apenas el 57 %. Finalmente, mediante el método de Dunn (Figura 14 E) se observa que los procesos de naturaleza capacitiva dominan el almacenamiento en el grafito gastado. Con el fin de comparar con los grafitos por tratamiento se obtiene un valor de la capacitancia específica de 23 F/g a 20 mV/s.

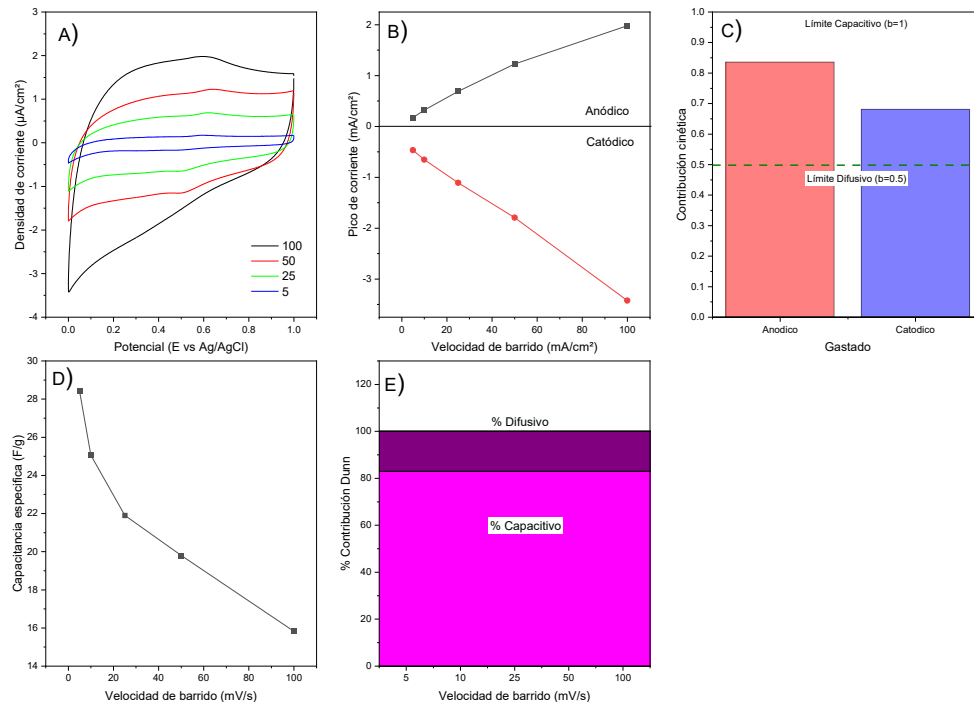


Figura 14. Análisis electroquímico: A) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, B) Ajuste lineal del pico de corriente anódico y catódico, C) Contribución cinética mediante el cálculo del parámetro b a partir de la ley de potencias. D) Porcentaje de contribución de almacenamiento de la carga total determinado mediante el método de Dunn para la muestra de grafito gastado.

3.3.1 Grafito obtenido por batería Apple y su modificación con $g\text{-C}_3\text{N}_4$

El análisis electroquímico para el material grafitico despues del tratamiento de reciclaje obtenido de la batería de Apple, asi como sus compositicos modificados (GACN-U y GACN-UG) se presentan en la Figura 15. En la Figura 15 A se observan perfiles de voltamperometría cíclica con una cuasi-geometría rectangular, la cual se modifica al agregar $g\text{-C}_3\text{N}_4$ de perfiles cuadrados a perfiles con respuestas faradaicas. La Figura 15 D muestra un comportamiento lineal del perfil de pico de corriente anodica o catodica contra la velocidad de barrido, sin una separacion visible entre GApple, GACN-U y GACN-UG, lo que indica que la magnitud absoluta del pico de corriente

no constituye un parámetro discriminante en las muestras. Por el contrario, en la Figura 15 E si se observa una diferencia clara en el valor del exponente b mediante la ley de potencias, siendo el mayor para el GApple obteniendo un valor en el proceso anodico de 0.75 y para el catodico de 0.82, ambos por encima del limite difusivo ($b = 0.5$), indicando que GApple presenta un carácter más capacitivo que ambos compositos GACN-U y GACN-UG.

Respecto a la capacitancia especifica se observa que a 20 mv/s los materiales de GApple, GACN-U y GACN-UG obtienen valores cercanos entre sí (61 a 62 F/g) muy por encima del valor reportado para el grafito gastado que es de 23 F/G, lo cual confirma la efectividad del proceso del reciclaje hidrometalúrgico para esta marca de bateria. Sin embargo, al aumentar la velocidad de barrido, los compositos sin glicina (GACN-U) y con glicina (GACN-UG) presentan una mayor caída de capacitancia específica, donde GApple tiene una retención de 82.5 %, mientras que los compositos solo de 64.5 % para GACN-U y de 61.4 % para GACN-UG, lo que sugiere que los compositos resultarian adecuados para aplicaciones que operen a bajas densidades de corriente.

Finalmente, mediante el método de Dunn (Figura 15 G-I) es posible determinar el mecanismo de transporte de carga. Por ejemplo, para Gapple se observa que opera bajo regimen capacitivo en todo el intervalo de velocidades de barrido analizado, pero cuando se agrega g-C₃N₄ el mecanismo se hace mas lento y se limita por transporte de masa, lo cual presenta la hipótesis de que el g-C₃N₄ favorece procesos de transporte masico de mayor escala, esperable en mecanismo de tipo de intercalamiento.

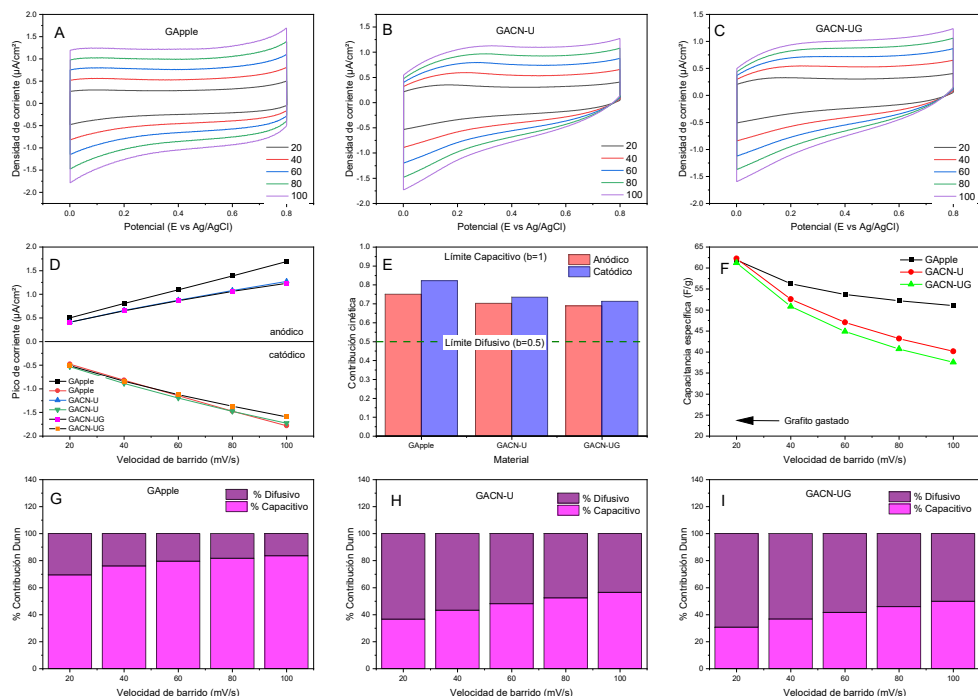


Figura 15. Análisis electroquímico: A) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, B) Ajuste lineal del pico de corriente anódico y catódico, C) Contribución cinética mediante el cálculo del parámetro b a partir de la ley de potencias. D) Porcentaje de contribución de almacenamiento de la carga total determinado mediante el método de Dunn para las muestras de GApple, con $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (GACN-U) y (GACN-UG) con glicina.

3.3.2 Grafito obtenido por batería Samsung y su modificación con $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Para las muestras de Samsung se realizó el mismo análisis electroquímico. En la Figura 16 se observa diferencias en el comportamiento de GSamsung y sus composites respecto al lote de Apple, tanto en magnitud como en parámetros cinéticos. Por ejemplo, GSamsung conserva la geometría cuasi-rectangular similar a GApple, pero con mejor separación en la ventana anódica y catódica, sugiriendo una contribución resistiva mayor (Figura 16 D). Además, en los composites GSCN-U y GSCN-UG se observa el mismo desplazamiento hacia perfiles con mayor pendiente que en Apple. A diferencia de Apple, en el exponente b los valores tanto para GSamsung como para los composites GSCN-U y GSCN-UG los valores son cercanos (0.6 a 0.7) (Figura 16 E),

mostrando que el material reciclado GSamsung ya tiene por sí mismo un valor b más cercano a las difusiones que cuando se fabrican los compositos, lo cual es consistente debido con que GSamsung mostro el mayor índice I_D/I_G de 0.387 indicando una estructura más defectuosa.

En la Figura 16 F se muestra la capacitancia especifica, donde los tres materiales tienen valores cercanos de entre 61 y 67 F/g, siendo el mayor para GSamsung, de nuevo muy por encima del grafito gastado (23 F/g), confirmando que el método de reciclaje es efectivo. Al aumentar la velocidad de barrido, en este caso la caída es más pronunciada al compararlo con el material GApple, indicando una menor retención, donde GSamsung presenta un porcentaje de retención de 62.4 %, para GSCN-U de 62.5 % y para GSCN-UG de 63.4 %. En este caso, incorporar g- C_3N_4 no es óptimo y no se balancea el costo capacitancia especifica versus densidad de corriente ya que el material que se obtiene del tratamiento e GSamsung es de baja calidad estructural.

Finalmente, mediante el método de Dunn se presentan valores similares entre GSamsung y sus compositos. Sin embargo, GSamsung tiene un porcentaje menor de capacitancia que GApple con apenas el 30 % capacitivo y subiendo de forma gradual al incrementar la velocidad de barrido hasta 50 %. Este comportamiento se repite en los compositos GSCN-U y GSCN-UG. Por lo que, podemos inferir que GSamsung ya presenta el desorden estructural como para que su mecanismo de transporte de carga se asemeje al integrar el material compuesto.

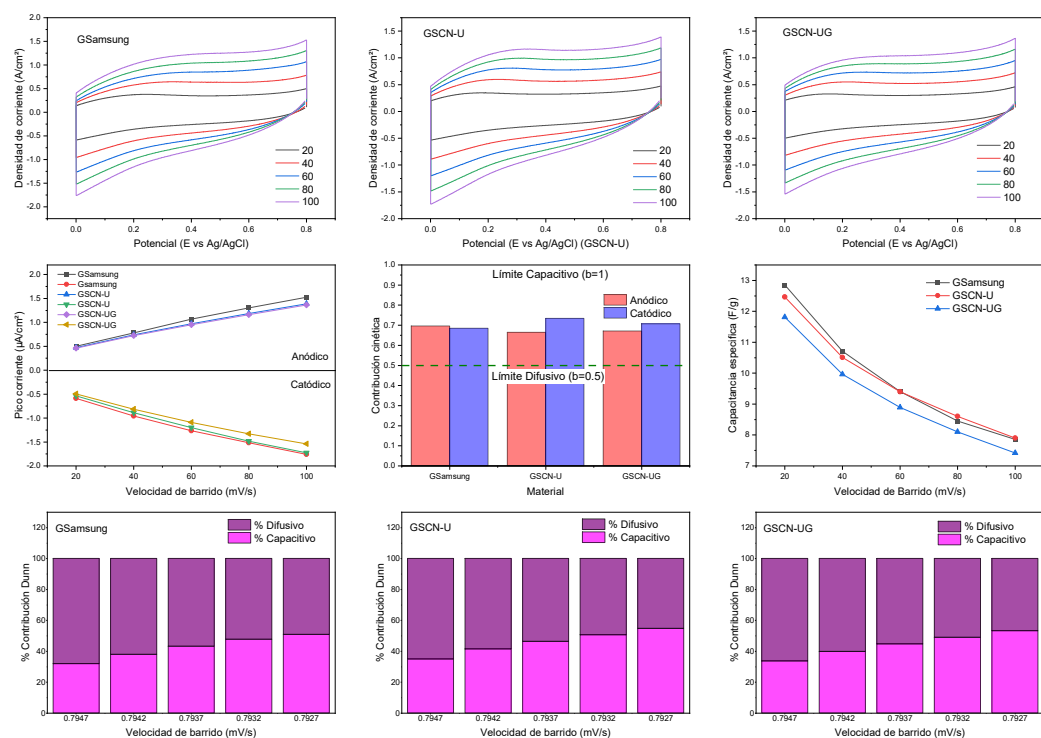


Figura 16. Análisis electroquímico: A) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, B) Ajuste lineal del pico de corriente anódico y catódico, C) Contribución cinética mediante el cálculo del parámetro b a partir de la ley de potencias. D) Porcentaje de contribución de almacenamiento de la carga total determinado mediante el método de Dunn para las muestras de GSamsung, con $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (GSCN-U) y con glicina (GSCN-UG).

3.3.3 Grafito obtenido por batería Apple y su modificación con $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Respecto a Ole y sus composites preparados se observa que, de los tres lotes de las marcas recicladas, este es el más favorable. En la Figura 17 (A), se observa para GOle una escala mayor en la densidad de corriente alcanzada, mientras que para los composites GOCN-U y GOCN-UG disminuye (Figura 17 B y C). Asimismo, GOle conserva una forma de la voltamperometría cuadrada indicando un régimen capacitivo, y en los composites se muestra una curvatura

característica de la adición de componentes faradaicos. En la Figura 17 D se muestran las líneas correspondientes a pico de corriente anódica o catódica contra velocidad de barrido, donde GOle es el único que muestra una separación sistemática en comparación con GOCN-U y GOCN-UG en ambos lados. Por otro lado, en la Figura 17 E se observa que GOle presenta el valor b mas alto de todas las muestras incluidas GApple y GSamsung y sus compositos, por lo que GOle tiene un valor cercano a la idealidad de $b = 1$ cercana al límite capacitivo. Respecto a la capacitancia especifica (Figura 17 F), GOle alcanza el máximo valor de todos los materiales con 138 F/g a 20 mV/s y desciende a 121 a 100 mV/s lo que indica una alta capacitancia y una mejor retención con 88 %, mientras que sus compositos retienen solo 60 – 65 %.

Respecto al método de Dunn, se observa que GOle mantiene el proceso capacitivo durante las cinco velocidades de barrido, mientras que los compositos aumentan la contribución difusiva, siendo GOCN-U el que supera la contribución difusiva con el 60 %,

Finalmente, el método de reciclaje hidrometalúrgico resulto favorecedor para los nueve materiales evaluados respecto a la capacitancia especifica, ya que en todos los casos se supera al grafito gastado que cuenta con 23 F/g. Además, de los tres grafitos recuperados de distintas marcas, GOle obtuvo el mejor desempeño capacitivo, una mayor cristalinidad y menor densidad de defectos estructurales, mostrada en los resultados de DRX, Raman y EIS. Respecto a los compositos en todas las muestras disminuye su capacitancia especifica y también desplaza el mecanismo de almacenamiento de carga hacia el régimen de difusión de acuerdo con los análisis de Dunn y la ley de potencias. Este comportamiento indica que al incorporar g-C₃N₄ se favorecen transportes de carga más lentos lo que podría favorecer procesos tipos farádicos, aunque esta hipótesis es necesaria evaluarla en distintos electrolitos, en especial con electrolitos que contengan Li⁺ y observar su respuesta.

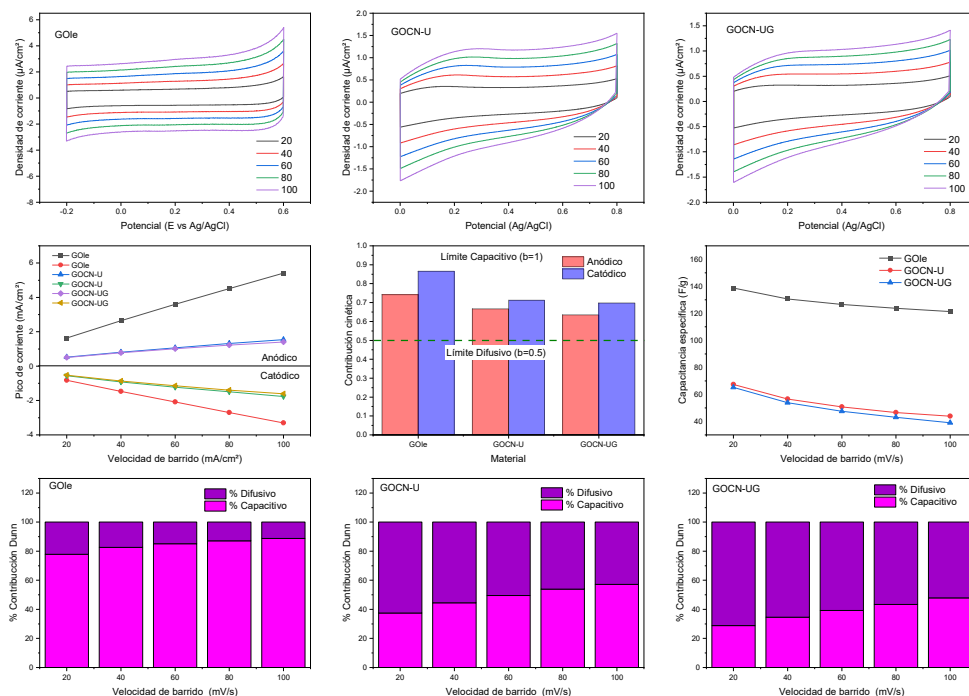


Figura 17. Análisis electroquímico: A) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, B) Ajuste lineal del pico de corriente anódico y catódico, C) Contribución cinética mediante el cálculo del parámetro b a partir de la ley de potencias. D) Porcentaje de contribución de almacenamiento de la carga total determinado mediante el método de Dunn para las muestras de Gole, con $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (GOCN-U) y con glicina (GOCN-UG).

Conclusiones

Se desarrolló un método de reciclaje para la recuperación de grafito a partir de baterías de ion-litio en estado de agotamiento, el cual se distingue del método convencional en que no requiere pretratamientos ni etapas adicionales para la obtención de grafito tipo P de alta pureza (99.55 – 99.5%) con una estructura cristalina bien definida. Mediante técnicas de caracterización se determinó que el grafito proveniente de la marca Olé (GOlé) presenta la mayor calidad cristalina, evidenciada por una menor distancia interplanar (d_{002}), un menor número de capas y una menor relación I_D/I_G , lo cual se correlaciona con el mejor desempeño electroquímico y la menor resistencia a la transferencia de carga. En contraste, el grafito de Samsung (GSamsung) mostró un mayor grado de desorden estructural y un desempeño electroquímico inferior, situándose en el último lugar en términos de rendimiento. Por su parte, el material correspondiente a Apple (GApple) presentó valores intermedios tanto en sus propiedades estructurales como electroquímicas.

El g-C₃N₄ se sintetizó con éxito, observándose que la adición de glicina al 1 % en urea forma vacancias de nitrógeno N₂C, de acuerdo con DRX, HRTEM, XPS y DFR. Simulaciones basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT) sugieren que la glicina actúa como un agente soplador durante la síntesis, ya que no participa directamente en la formación de la estructura del material.

La incorporación de g-C₃N₄ en los composites derivados de grafito recuperado mostró una ventaja significativa en desempeño electroquímico frente al grafito sin tratamiento, el cual presenta una capacitancia específica de 23 F g⁻¹. En particular, las muestras asociadas a Olé destacan como las de mayor rendimiento, alcanzando valores entre 121 y 138 F g⁻¹, seguidos por Samsung y Apple con valores de entre 61 y 67 F g⁻¹.

Sin embargo, al analizar el comportamiento de los composites se observa que, en comparación con el grafito sin modificar (GApple, GSamsung y GOLé), la incorporación de g-C₃N₄ conduce a una disminución relativa de la capacitancia específica y a un desplazamiento del mecanismo de almacenamiento de carga hacia un régimen dominado por la difusión, de acuerdo con los análisis de Dunn y la ley de potencia. Este comportamiento sugiere que la presencia de g-C₃N₄ favorece procesos de transporte de carga más lentos, lo que podría inducir una mayor contribución de mecanismos farádicos. No obstante, esta hipótesis requiere ser evaluada en distintos sistemas de electrolitos, particularmente en aquellos basados en Li⁺, con el fin de analizar su influencia en la respuesta electroquímica del material.

Finalmente, los resultados evidencian la efectividad del proceso desarrollado para la eliminación de especies metálicas presentes en el black mass y la recuperación de grafito con propiedades estructurales y electroquímicas comparables a las reportadas para grafito grado batería, demostrando su potencial como ruta viable para el reciclaje de baterías de ion-litio.

Perspectiva a futuro

Como trabajo futuro, resulta necesario evaluar el desempeño electroquímico de los materiales recuperados utilizando electrolitos que contengan iones de litio, con el fin de estudiar los mecanismos de transporte de carga e intercalación/desintercalación de Li^+ , ya que los resultados obtenidos con electrolitos acuosos no permiten evidenciar de forma concluyente este fenómeno. Asimismo, se plantea optimizar el proceso hidrometalúrgico mediante la evaluación de diferentes agentes lixiviantes, tiempos y condiciones de operación, con el objetivo de reducir aún mas la generación de residuos contaminantes y el consumo energético sin afectar la eficiencia de recuperación. Finalmente, aunque el proceso desarrollado demostró que es posible recuperar grafito con propiedades prometedoras sin la aplicación de pretratamientos ni postratamientos, sería de interés investigar el efecto de tratamientos posteriores sobre el material recuperado para establecer el potencial máximo de mejora en sus propiedades morfológicas, estructurales y electroquímicas.

Referencias

- [1] L. Tan, Y. Sun, C. Wei, Y. Tao, Y. Tian, Y. An, Y. Zhang, S. Xiong, and J. Feng, "Design of Robust, Lithiophilic, and Flexible Inorganic-Polymer Protective Layer by Separator Engineering Enables Dendrite-Free Lithium Metal Batteries with $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode," *Small*, vol. 17, no. 13, Art. no. 2007717, 2021, doi: 10.1002/sml.202007717. :contentReference [oaicite:2]{index=2}
- [2] V. T. D. Sang, Q. H. Duong, L. Zhou, and C. F. A. Arranz, "Electric Vehicle Battery Technologies and Capacity Prediction: A Comprehensive Literature Review of Trends and Influencing Factors," *Batteries*, vol. 10, no. 12, Art. no. 451, 2024, doi: 10.3390/batteries10120451. : contentReference [oaicite:1]{index=1}
- [3] M. A. Kader, M. S. H. Sohan, M. A. H. Akhand, M. S. Islam, and M. T. Islam, "A Review on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries for Critical Materials Recovery and Environmental Sustainability," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 6, Art. no. 100332, 2022, doi: 10.1016/j.crgsc.2022.100332.
- [4] M. T. Islam, M. S. H. Sohan, M. A. Kader, M. A. H. Akhand, and M. S. Islam, "A Comprehensive Review of Spent Lithium-Ion Battery Recycling Technologies and Future Prospects," *Sustainability*, vol. 16, no. 21, Art. no. 9231, 2024, doi: 10.3390/su16219231.
- [5] J. Kim, J. Kim, H. Park, Y.-H. Kim, and J. Yang, "Systematic Evaluation of Degradation in Waste Graphite Induced by Spent Battery Recycling Processes: Effects of Mechanical Crushing and Thermal Treatment," *Resources*, vol. 13, no. 11, Art. no. 148, 2024, doi: 10.3390/resources13110148.
- [6] F. Spagnolo, "Recovery of Lithium-Ion Batteries in the Framework of Circular Economy," M.S. thesis, Politecnico di Torino, Turin, Italy, 2024.

- [7] S. Zheng, S. Xu, Z. Wang, H. Duan, D. Chen, M. Long, Y. Li, et al., "Efficient leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using green deep eutectic solvents: Process optimization, mechanistic analysis, and environmental impact assessment," *Journal of Cleaner Production*, vol. 480, Art. no. 144128, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.jclepro.2024.144128.
- [8] M. L. Valenzuela, C. Sandoval-Yáñez, C. Fúnez-Guerra, D. Quezada, L. Ballesteros, and L. Reyes-Bozo, "Application of Circular Economy in Electromobility: Recovery of Lithium Batteries," in *Sustainable Development Goals Series*. Cham, Switzerland: Springer, 2024, pp. 193–210, doi: 10.1007/978-3-031-56284-6_11. : contentReference[oaicite:0]{index=0}
- [9] N. Singh, K. S. Pasupuleti, H.-N. Kang, T.-H. Lee, J.-Y. Lee, et al., "Enhancing selective extraction and recovery of critical metals from spent NCM black mass through a leaching procedure followed by precipitation and liquid-liquid extraction processes," *Hydrometallurgy*, vol. 239, Art. no. 106604, Jan. 2026, doi: 10.1016/j.hydromet.2025.106604.
- [10] D. Adekoya, S. Qian, X. Gu, W. Wen, D. Li, J. Ma, and S. Zhang, "DFT-Guided Design and Fabrication of Carbon-Nitride-Based Materials for Energy Storage Devices: A Review," *Nano-Micro Letters*, vol. 13, Art. no. 13, 2021, doi: 10.1007/s40820-020-00522-1. :contentReference[oaicite:1]{index=1}
- [11] D. Deng, "Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges," *Energy Science & Engineering*, vol. 3, no. 5, pp. 385–418, 2015, doi: 10.1002/ese3.95.
- [12] C. Glaize and S. Geniès, *Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2013. doi: 10.1002/9781118761120.
- [13] M. S. Whittingham, "Lithium Batteries and Cathode Materials," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4302, Oct. 2004, doi: 10.1021/cr020731c.

- [14] J. Xie and Y.-C. Lu, "A retrospective on lithium-ion batteries," *Nature Communications*, vol. 11, Art. no. 2499, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-16259-9. :contentReference[oaicite:0]{index=0}
- [15] C. Liu, Z. G. Neale, and G. Cao, "Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries," *Materials Today*, vol. 19, no. 2, pp. 109–123, 2016, doi: 10.1016/j.mattod.2015.10.009. :contentReference[oaicite:1]{index=1}
- [16] F. Schipper and D. Aurbach, "A Brief Review: Past, Present and Future of Lithium-Ion Batteries," *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 52, no. 12, pp. 1095–1121, 2016, doi: 10.1134/S1023193516120120.
- [17] D. Larcher and J.-M. Tarascon, "Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage," *Nature Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 19–29, Jan. 2015, doi: 10.1038/nchem.2085.
- [18] X. Zeng, J. Li, and N. Singh, "Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 280, Art. no. 124127, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124127.
- [19] K. M. Winslow, S. J. Laux, and T. G. Townsend, "A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 129, pp. 263–277, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2017.11.001.
- [20] J.-M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 359–367, Nov. 2001, doi: 10.1038/35104644.
- [21] Y. Li, J. Lu, C. Yuan, L. Zhang, X. Song, Q. Cai, K. Park, and A. M. Asiri, "Current Status of Recycling Spent Lithium-Ion Batteries in China," *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 2, no. 4, Art. no. 2000102, 2021, doi: 10.1002/aesr.202000102.

- [22] E. Fan, L. Li, Z. Wang, J. Lin, Y. Huang, Y. Yao, R. Chen, and F. Wu, "Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects," *Chemical Reviews*, vol. 120, no. 14, pp. 7020–7063, Jul. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00535.
- [23] X. Meng, Y. Xu, H. Cao, X. Lin, P. Ning, Y. Zhang, Y. G. Garcia, and Z. Sun, "Internal failure of anode materials for lithium batteries—A critical review," *Green Energy & Environment*, vol. 5, no. 1, pp. 22–36, 2020, doi: 10.1016/j.gee.2019.10.003.
:contentReference[oaicite:0]{index=0}
- [24] H. Maleki, "Electrolytes for Lithium-Ion Batteries," *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 1, pp. 4–13, 2014, doi: 10.1002/cphc.201300231.
- [25] Y. Wang, E. Wang, X. Zhang, and H. Yu, "High-Voltage 'Single-Crystal' Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Energy & Fuels*, vol. 35, no. 3, pp. 1918–1932, Jan. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c03608.
- [26] Y. Ding, Z. P. Cano, A. Yu, J. Lu, and Z. Chen, "Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives," *Energy Storage Materials*, vol. 35, pp. 1–22, 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2020.11.008.
- [27] C. Xu, F. Lin, M. Doeff, and W. Tong, "A review of Ni-based layered oxides for rechargeable lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 316, pp. 1–22, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.070.
- [28] Y. Zhao, Y. Deng, Y. Zheng, X. Gao, X. Chen, H. Lai, Y. Li, and H. Wang, "Recent Advances in Recycling and Reutilization of Spent Lithium-Ion Batteries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 186, Art. no. 113726, 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113726.
- [29] P. Arora and Z. M. Zhang, "Battery Separators," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4419–4462, Oct. 2004, doi: 10.1021/cr020738u.

- [30] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, and C. Chen, "Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery," *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 210–224, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.038. :contentReference[oaicite:0]{index=0}
- [31] S. S. Zhang, "A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 164, no. 1, pp. 351–364, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065.
- [32] S. S. Zhang, "A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 162, no. 2, pp. 1379–1394, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
- [33] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, and X. Zhang, "A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries," *Journal of Membrane Science*, vol. 415–416, pp. 18–33, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2011.06.005.
- [34] Q. Guo, Y. Han, H. Wang, S. Xiong, Y. Li, S. Liu, and K. Xie, "New Class of LAGP-Based Solid Polymer Composite Electrolyte for Efficient and Safe Solid-State Lithium Batteries," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 48, pp. 41837–41844, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b12092.
- [35] J. Wan, J. Xie, D. G. Mackanic, W. Burke, Z. Bao, and Y. Cui, "Status, promises, and challenges of nanocomposite solid-state electrolytes for safe and high performance lithium batteries," *Materials Today Nano*, vol. 4, pp. 1–16, 2018, doi: 10.1016/j.mtnano.2018.12.003.
- [36] J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, and S. Passerini, "Safer electrolytes for lithium-ion batteries: State of the art and perspectives," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 13, pp. 2154–2175, 2015, doi: 10.1002/cssc.201500284.
- [37] S. Chen, K. Wen, J. Fan, Y. Bando, and D. Golberg, "Progress and future prospects of high-voltage and high-safety electrolytes in advanced lithium batteries: From liquid to solid

electrolytes," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 25, pp. 11631–11663, 2018, doi: 10.1039/C8TA03358G

[38] J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, and Y. Shao-Horn, "Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 1, pp. 140–162, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00563

[39] X. Yang et al., "Insights on advanced g-C₃N₄ in energy storage: Applications, challenges, and future," *Carbon Energy*, vol. 6, no. 3, 2024, doi: 10.1002/cey2.490.

[40] Y. Gong, M. Li, and Y. Wang, "Carbon Nitride in Energy Conversion and Storage: Recent Advances and Future Prospects," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 6, pp. 931–946, 2015, doi: 10.1002/cssc.201403287.

[41] A. Ali et al., "A review on the synthesis, properties, and characterizations of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for energy conversion and storage applications," *Materials Today Physics*, vol. 34, Art. no. 101080, 2023, doi: 10.1016/j.mtphys.2023.101080.

[42] M. A. Rahman et al., "Advances in graphitic carbon nitride: A comprehensive review of synthesis, properties, applications and recent developments," *Discover Chemistry*, vol. 1, 2024.

[43] Y. Liu, X. Chen, M. Kamali, B. Rossi, L. Appels, and R. Dewil, "Unraveling the Presence and Positions of Nitrogen Defects in Defective g-C₃N₄ for Improved Organic Photocatalytic Degradation: Insights from Experiments and Theoretical Calculations," *Advanced Functional Materials*, vol. 34, no. 40, Art. no. 2405741, 2024, doi: 10.1002/adfm.202405741.

- [44] M. M. Rahman et al., "Defect Engineering in Graphitic Carbon Nitride Nanotextures for Energy Efficient Solar Fuels Production: A Review," *Energy & Fuels*, vol. 36, no. 16, pp. 8690–8720, 2022, doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c01256.
- [45] Y. Wang et al., "Recent development in electronic structure tuning of graphitic carbon nitride for highly efficient photocatalysis," *Journal of Semiconductors*, vol. 43, no. 2, Art. no. 021701, 2022.
- [46] Y. Zhang et al., "Decade Milestone Advancement of Defect-Engineered g-C₃N₄ for Solar Catalytic Applications," *Exploration*, vol. 3, 2023.
- [47] Y. Guo, S. Wu, Y.-B. He, F. Kang, L. Chen, H. Li, and Q.-H. Yang, "Solid-state lithium batteries: Safety and prospects," *eScience*, vol. 2, no. 2, pp. 138–163, 2022, doi: 10.1016/j.esci.2022.02.008.
- [48] R. B. Kaunda, "Potential environmental impacts of lithium mining," *Journal of Energy & Natural Resources Law*, vol. 38, no. 3, pp. 237–244, 2020, doi: 10.1080/02646811.2020.1754596.
- [49] M. L. Valenzuela, C. Sandoval-Yáñez, C. Fúnez-Guerra, D. Quezada, L. Ballesteros, and L. Reyes-Bozo, "Application of Circular Economy in Electromobility: Recovery of Lithium Batteries," in *Sustainable Development Goals Series*, Cham, Switzerland: Springer Nature, 2024, pp. 193–210, doi: 10.1007/978-3-031-56284-6_11.
- [50] Q. Cai, C. S. Adjiman, and N. P. Brandon, "Optimal control strategies for hydrogen production when coupling solid oxide electrolyzers with intermittent renewable energies," *Journal of Power Sources*, vol. 268, pp. 212–224, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.060.

- [51] W. Mrozik, M. A. Rajaeifar, O. Heidrich, and P. Christensen, "Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 14, no. 12, pp. 6099–6121, 2021, doi: 10.1039/D1EE00691F.
- [52] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, and G. Pasaoglu, "The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 89, pp. 292–308, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.03.002.
- [53] V. Flexer, C. F. Baspineiro, and C. I. Galli, "Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing," *Science of the Total Environment*, vol. 639, pp. 1188–1204, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.223.
- [54] H. Vikström, S. Davidsson, and M. Höök, "Lithium availability and future production outlooks," *Applied Energy*, vol. 110, pp. 252–266, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.005.
- [55] K. Xu, "Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 23, pp. 11503–11618, 2014, doi: 10.1021/cr500003w.
- [56] D. Larcher and J.-M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 1–2, pp. 2–16, 2015, doi: 10.1016/j.susmat.2014.10.001.
- [57] G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert, A. Abbott, K. Ryder, L. Gaines, and P. Anderson, "Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles," *Nature*, vol. 575, no. 7781, pp. 75–86, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1682-5.

- [58] A. Patwa, "A Review on Recycling of Lithium-Ion Batteries: Processes, Environmental Impacts and Sustainability," *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, vol. 18, no. 7, pp. 24–32, 2024, doi: 10.9790/2402-1807012432.
- [59] A. Zanoletti, E. Carena, C. Ferrara, and E. Bontempi, "A Review of Lithium-Ion Battery Recycling: Technologies, Sustainability, and Open Issues," *Batteries*, vol. 10, no. 1, Art. no. 38, 2024, doi: 10.3390/batteries10010038.
- [60] S. Obrador Rey, J. A. Romero, L. T. Romero, À. Filbà Martínez, X. Sanchez Roger, M. A. Qamar, J. L. Domínguez-García, and L. Gevorkov, "Powering the Future: A Comprehensive Review of Battery Energy Storage Systems," *Energies*, vol. 15, no. 5, Art. no. 1611, 2022, doi: 10.3390/en15051611.
- [61] P. Kyriakos, E. Hristoforou, and G. V. Belessiotis, "Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) in Photocatalytic Hydrogen Production: Critical Overview and Recent Advances," *Energies*, vol. 17, no. 13, Art. no. 3159, 2024, doi: 10.3390/en17133159.
- [62] J. Neises, A. Steen, S. Wang, M. Müller, D. Stolten, and D. U. Sauer, "Closing the loop in lithium-ion battery recycling: Circular economy approaches and future perspectives," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, no. 2, pp. 736–747, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b05003.
- [63] K. Dai, Z. Wang, G. Ai, H. Zhao, Y. Liu, and G. Liu, "The transformation of graphite electrode materials in lithium-ion batteries after cycling," *Journal of Power Sources*, vol. 298, pp. 349–354, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.08.055.
- [64] D. Sandaruwan Premathilake, W. A. M. A. N. Illankoon, A. Barbosa Botelho Junior, C. Milanese, J. A. Soares Tenório, D. C. R. Espinosa, and M. Vaccari, "Comparative Analysis of Facile and Novel Graphite Recovery Methods from Spent Lithium-Ion Batteries: Environmental

and Economic Implications," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 13, no. 4, pp. 1737–1753, 2025, doi: 10.1021/acssuschemeng.4c09084.

[65] M. M. Rahman, A. M. S. Ahmed, and M. M. Islam, "Recent Advances in Recycling Technologies of Lithium-Ion Batteries: A Review," *Recycling*, vol. 8, no. 5, Art. no. 79, 2023, doi: 10.3390/recycling8050079.

[66] M. M. Rahman, M. A. Rahman, M. S. Hossain, and M. S. Islam, "Recent Advances in Recycling Strategies for Lithium-Ion Battery Cathode Materials," *Materials*, vol. 15, no. 9, Art. no. 3246, 2022, doi: 10.3390/ma15093246.

[67] A. M. R. da Silva, D. C. R. Espinosa, and J. A. S. Tenório, "Recent Advances and Challenges in Lithium-Ion Battery Recycling Technologies," *Recycling*, vol. 10, no. 2, Art. no. 75, 2025, doi: 10.3390/recycling10020075.

[68] L. A. Gomez-Moreno, A. Klemettinen, and R. Serna-Guerrero, "A Simple Methodology for the Quantification of Graphite in End-of-Life Lithium-Ion Batteries Using Thermogravimetric Analysis," *iScience*, vol. 26, no. 10, Art. no. 107782, 2023, doi: 10.1016/j.isci.2023.107782.

[69] H. Wang, X. Chen, Y. Liu, and X. Li, "Recycling Technologies for Critical Metals Recovery from Spent Lithium-Ion Batteries: Current Status and Future Prospects," *Metals*, vol. 12, no. 4, Art. no. 677, 2022, doi: 10.3390/met12040677.

[70] Y. He, J. Wang, X. Zhang, and L. Li, "Recent Progress in Direct Recycling Technologies for Spent Lithium-Ion Batteries," *Minerals Engineering*, vol. 188, Art. no. 107670, 2022, doi: 10.1016/j.mineng.2022.107670.

[71] X. Liu et al., "Advances in Closed-Loop Recycling and Circular Economy Strategies for Lithium-Ion Batteries," *iScience*, vol. 26, Art. no. 108097, 2023, doi: 10.1016/j.isci.2023.108097.