

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**TRABAJO FIN DE MÁSTER
INGENIERÍA ENERGÉTICA**

***INFLUENCIA DEL AGLOMERANTE EN
EL COMPORTAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE MATERIALES
DE CARBONO UTILIZADOS COMO
ÁNODOS EN BATERÍAS DE IÓN-LITIO***

NURIA CUESTA PEDRAYES

JUNIO 2013

ALBERTO RAMOS ALONSO, Investigador Programa JAE-Doc,
Instituto Nacional del Carbón (CSIC)

JUAN CARLOS LUENGO GARCÍA, Profesor Titular del
Departamento de Energía de la Universidad de Oviedo

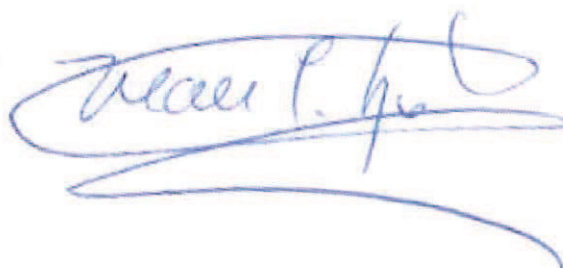
CERTIFICAN:

Que el **Trabajo Fin de Máster** titulado "**Influencia del aglomerante en el comportamiento electroquímico de materiales de carbono utilizados como ánodos en baterías de ión-litio**" corresponde al estudio realizado por Nuria Cuesta Pedrayes bajo su dirección y autorizan su presentación para su calificación.

Oviedo, a 5 de Junio de 2013



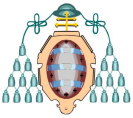
Alberto Ramos Alonso



Juan Carlos Luengo García



Nuria Cuesta Pedrayes



INFLUENCIA DEL AGLOMERANTE EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE MATERIALES DE CARBONO UTILIZADOS COMO ÁNODOS EN BATERÍAS DE IÓN-LITIO

Nuria Cuesta Pedrayes, Alberto Ramos Alonso, Juan Carlos Luengo García
UO189153@uniovi.es

Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

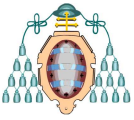
RESUMEN

En este trabajo se estudia la posibilidad de sustituir el fluoruro de polivinilideno (PVDF) que se usa como aglomerante del material de carbono activo en el ánodo de las baterías de ión-litio comerciales, por biopolímeros hidrosolubles, con la doble finalidad de aumentar la seguridad y disminuir el impacto negativo en el medio ambiente de estos dispositivos de almacenamiento de energía que constituyen una de las opciones más serias para el desarrollo e implantación de los vehículos eléctricos. Para llevar a cabo este trabajo se seleccionaron: un grafito sintético comercial (GS), y cuatro nanofibras de carbono gráficas (NFC1-G, NFC2-G, BNFC1-G, BNFC2-G) como materiales activos en el ánodo, y los biopolímeros alginato sódico (ALG-Na), carboximetilcelulosa sódica (CMC-Na) y goma arábica (GA), así como el polímero comercial PVDF como aglomerantes. Los resultados se evaluaron en función de los parámetros electroquímicos de la batería: capacidad de descarga e irreversible y retención de la capacidad después de 50 ciclos de descarga-carga, estudiándose la influencia tanto de la naturaleza como de la concentración del aglomerante en el electrodo. En un estudio preliminar usando GS como material activo en el electrodo se concluyó que, entre los biopolímeros estudiados, CMC-Na y ALG-Na proporcionan mejores resultados que GA.

Por tanto, el estudio electroquímico de las nanofibras de carbono (NFCs) gráficas se llevó a cabo únicamente con estos aglomerantes (CMC-Na y ALG-Na), y a una concentración de 5% en peso que resultó ser la más adecuada.

Las prestaciones de las baterías con los electrodos de GS preparados con los biopolímeros CMC-Na o de ALG-Na fueron comparables, e incluso superiores, a cuando se utilizaba el aglomerante PVDF. Sin embargo, la validez de CMC-Na y ALG-Na como aglomerantes de las NFCs grafitizadas, en sustitución de PVDF, dependió, en gran medida, del material. En concreto, la utilización del aglomerante CMC-Na con los materiales NFC1-G y BNFC1-G mejora los parámetros electroquímicos de la batería.

Finalmente, es importante destacar como conclusión general de este trabajo que la utilización de los biopolímeros hidrosolubles CMC-Na y ALG-Na como aglomerantes de los materiales gráficas estudiados, además de mejorar en algunos casos la capacidad de carga suministrada por la batería así como su ciclabilidad, reduce de forma sustancial la cantidad necesaria para preparar el electrodo.



ABSTRACT

In this work we study the possibility of replacing polyvinylidene fluoride (PVDF), used as binder for active carbon materials in anodes of commercial lithium-ion batteries, with water-soluble biopolymers, aiming to improve safety and reduce the negative impact on the environment of these energy storage devices, which are one of the main options for the development and introduction of electric vehicles. A commercial synthetic graphite (GS) and four graphitic carbon nanofibers (NFC1-G, NFC2-G, BNFC1-G, BNFC2-G) were selected as anode active materials to carry out this work, whereas the binders employed were sodium alginate (ALG-Na), sodium carboxymethylcellulose (CMC-Na), gum arabic (GA) as well as the commercial PVDF. The results were evaluated on the basis of the following electrochemical parameters: discharge and irreversible capacity and capacity retention after 50 discharge-charge cycles. The influence of both binder nature and concentration in the electrode were studied. In a preliminary study using GS as the active material in the electrode, it was concluded that CMC-Na and ALG-Na provided better results than GA. Therefore, the electrochemical study of the graphitic carbon nanofibers (NFCS) was restricted to two binders (CMC-Na and ALG-Na) at a concentration of 5% (weight), which turned out to be the most appropriate one.

The battery performance with GS electrodes prepared using CMC-Na or ALG-Na was comparable and even better than that of the PVDF-based electrodes. However, the use of CMC-Na and ALG-Na as binders for graphitized NFCS (replacing PVDF) was greatly influenced by the type of material. In particular, the use of CMC-Na improved the electrochemical parameters in the specific case of NFC1-G and BNFC1-G materials.

Finally, it is important to highlight that the use of the water-soluble biopolymers CMC-Na and ALG-Na as binders of the graphitic materials

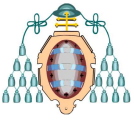
studied, not only improves the capacity supplied by the battery as well as its cyclability in some cases, but also reduces considerably the amount necessary to prepare the electrode.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Almacenamiento de energía

La preocupación por el impacto medioambiental relacionado con la producción, distribución y consumo de energía procedente de los combustibles fósiles, es una constante en las sociedades con un alto grado de desarrollo tecnológico. El uso de energías renovables y no contaminantes, procedentes de fuentes naturales o no, es una alternativa muy interesante que podría paliar nuestra dependencia de los combustibles fósiles y los problemas que su utilización como fuente de energía conlleva. Sin embargo, debido a la naturaleza generalmente discontinua de estas energías, es necesario desarrollar sistemas para su almacenamiento a gran escala que sean eficientes, fiables, de bajo coste, y por supuesto, respetuosos con el medio ambiente, de modo que permitan garantizar su distribución tanto desde un punto de vista económico como tecnológico. En la actualidad, existen numerosas formas de almacenar energía por métodos mecánicos (bombeo de agua, compresión de aire), cinéticos (volante de inercia), químicos (baterías, celdas de combustible) y modificación de campos eléctricos o magnéticos (supercondensadores, imanes superconductores), entre otros [1].

En concreto, las baterías son dispositivos capaces de producir, almacenar y suministrar energía eléctrica y están formadas por dos o más celdas o pilas eléctricas (unidad elemental) dispuestas en serie y/o paralelo. A su vez, en cada pila hay dos electrodos (ánodo y cátodo) conectados a través de un circuito eléctrico externo y un electrolito (líquido, sólido o en pasta) que se sitúa entre ellos y permite la transferencia de iones. La energía química de las reacciones



redox que tienen lugar en los electrodos (oxidación del ánodo y reducción del cátodo) se transforma en energía eléctrica.

La investigación en este tipo de sistemas de almacenamiento de energía se ha centrado en el desarrollo de baterías recargables capaces de experimentar un gran número de ciclos de descarga-carga, elevada potencia y largos tiempos de descarga que puedan satisfacer las demandas energéticas actuales y futuras. Entre ellas, además de las baterías de plomo-ácido y níquel-cadmio, usadas desde hace décadas para el arranque de motores, en la actualidad destacan las celdas híbridas de níquel e hidruro metálico y las baterías de ión-litio, ampliamente usadas en dispositivos portátiles [2]. Al finalizar el año 2012, el mercado mundial de baterías de ión-litio alcanzó un valor de $11,7 \cdot 10^9$ \$ USA, razón más que suficiente para explicar el interés que suscitan, tanto a nivel científico como tecnológico. De hecho, este tipo de baterías constituyen, junto con las pilas de combustible, la opción más seria para el desarrollo de vehículos híbridos y eléctricos [3]. Actualmente se están llevando a cabo numerosos estudios para su escalado con vistas a su utilización en dichos vehículos [4]. Tal es así, que ya existen numerosas empresas de automóviles que fabrican y comercializan vehículos eléctricos que emplean baterías de ión-litio. Como ejemplo más reciente, la Empresa Tesla (USA) ha lanzado al mercado en 2012 un vehículo eléctrico con una autonomía de ~500 km que utiliza una batería de ión-litio de 85 kWh de potencia. El futuro del vehículo eléctrico como medio de transporte está supeditado al desarrollo de nuevas generaciones de baterías que lo hagan económicamente competitivo frente al vehículo con motor de combustión y en consecuencia, permitan su implantación de forma definitiva, respondiendo así a la creciente demanda social de tecnologías que respeten el medio ambiente.

1.2. Baterías de ión-litio: componentes y funcionamiento

Las baterías de ión-litio utilizan como electrodos materiales capaces de intercalar, de forma reversible, iones litio en su estructura. Por tanto, el funcionamiento de la batería se basa en un proceso de intercalación-desintercalación de los iones litio. Durante la carga, y bajo la acción del voltaje aplicado, algunos iones litio del cátodo se desintercalan, pasando al electrolito e intercalándose posteriormente en el ánodo, aumentando la diferencia de potencial entre electrodos. Durante la descarga, la reacción inversa ocurre espontáneamente. En ambos procesos, la compensación de la carga tiene lugar a través del circuito externo, como se observa en la Figura 1.

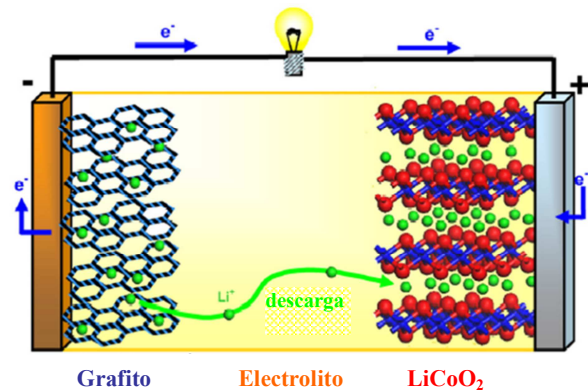
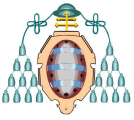


Figura 1. Funcionamiento de una celda de ión-litio

En las baterías de ión-litio comerciales, se usan como materiales catódicos óxidos metálicos mixtos que contienen litio, generalmente LiCoO_2 . Los ánodos son materiales de carbono, principalmente grafito. En cuanto al electrolito, habitualmente se emplean sales de litio disueltas en disolventes orgánicos de elevada conductividad iónica, baja viscosidad y estabilidad en un amplio rango de voltaje, que son los principales requerimientos que debe cumplir este elemento de la batería. La mayoría de las baterías emplean hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) disuelto en una mezcla de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) o carbonato de dietilo (DEC).



1.3. Intercalación electroquímica de Li^+ en grafito

El grafito tiene una estructura cristalina hexagonal que está formada por láminas de carbono aromático dispuestas paralelamente con una secuencia -ABAB-. En cada lámina, los átomos de carbono están unidos a otros tres, dando lugar a una serie continua de hexágonos. En la intercalación de Li^+ se forma LiC_6 (la composición más rica en Li) lo que implica la localización de un átomo del metal por cada hexágono de átomos de carbono, tal como se observa en la Figura 2.

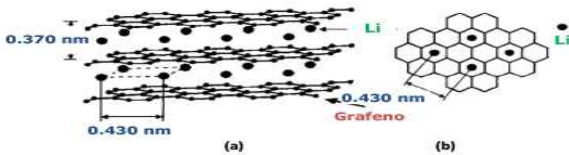


Figura 2. Estructura cristalina del compuesto de intercalación LiC_6 : vistas (a) paralela y (b) perpendicular de las láminas aromáticas [5]

El comportamiento del grafito frente a la intercalación electroquímica de iones litio se puede explicar gráficamente a partir de las curvas de descarga-carga de una celda de dos electrodos, habitualmente utilizada a escala de laboratorio para evaluar los materiales electródicos con vistas a su posterior aplicación en las baterías. Como electrodos se utilizan el grafito (electrodo de trabajo) y litio (contra-electrodo). En la Figura 3, se muestra la curva tipo que se obtiene al representar el voltaje (V) frente a la capacidad (mAhg^{-1}) durante el 1^{er} ciclo de descarga-carga de la mencionada celda tipo. En una primera etapa, la celda se descarga rápidamente hasta $\sim 0,8$ V. A partir de este voltaje, comienza una zona de menor pendiente que corresponde a la formación de la capa pasivante o SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) que se produce por la descomposición del electrolito sobre la superficie del material de carbono [6-8]. A voltajes $< 0,2$ V aparecen varios *plateaus* que se asignan a las diferentes etapas por las que transcurre la intercalación de los iones litio en el grafito y que, en algunos casos, supone la coexistencia de varias de ellas, como se puede

observar en la gráfica de la Figura 3b. El perfil del proceso de carga es similar, salvo que los *plateaus* correspondientes a la desintercalación de los iones litio, aparecen a potenciales ligeramente superiores y no hay cambio de pendiente a 0,8 V, por lo que se deduce que el proceso de formación de la SEI es irreversible y, por tanto, se produce una pérdida de capacidad.

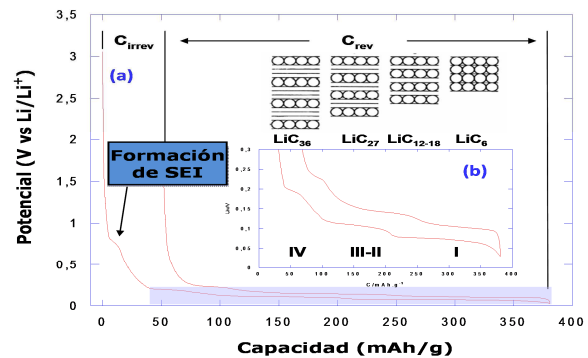
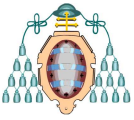


Figura 3. Voltaje vs capacidad: 1^{er} ciclo descarga-carga de un grafito

1.4. Ánodos en baterías de ión-litio

La utilización masiva de materiales de carbono como ánodos en baterías de ión-litio comerciales está basada en criterios económicos y operacionales, entre ellos, el bajo voltaje necesario para incrementar la diferencia de potencial entre los electrodos y, por tanto, la densidad de energía suministrada [9]. Además, como ya se ha dicho, la estructura laminar de alguno de estos compuestos favorece la intercalación de los iones litio. Entre los materiales de carbono estudiados como ánodos, se encuentran grafitos naturales o sintéticos [10, 11], coques de petróleo [12], composites C/Si, C/Fe, C/Ti, C/metales y C/óxidos metálicos [13-15], nanofibras de carbono [16] y grafitos expandidos [17]. Estos materiales se mezclan con diferentes tipos de aditivos, entre otros, aglomerantes que mejoran las propiedades mecánicas del ánodo al mantener el contacto tanto entre las partículas de material de carbono (material activo) como de este con el colector



metálico sobre el que va soportado. Por tanto, las propiedades físico-químicas del aglomerante, así como la proporción utilizada en la preparación de ánodo son factores a tener en cuenta en la evaluación de un material de carbono con vistas a su utilización como tal en baterías de ión-litio.

1.5. Aglomerantes en ánodos de baterías ión-litio: alternativas al Fluoruro de Polivinilideno (PVDF)

El PVDF es el aglomerante más utilizado a nivel comercial debido a su elevado poder de cohesión y adhesión, estabilidad en el rango de potenciales en el que opera la batería de ión-litio (-4 V) y elasticidad. Sin embargo, presenta importantes inconvenientes, como son: elevado coste (15-18 €/kg), limitada flexibilidad, reactividad con el litio o LiC_6 a altas temperaturas formando compuestos fluorados, difícil eliminación al final de la vida útil de la batería y, sobre todo, la necesidad de utilizar disolventes orgánicos para la preparación de los electrodos, como por ejemplo 1-metil-2-pirrolidona, que resultan tóxicos y perjudiciales tanto para el ser humano como para el medio ambiente. Por tanto, se están investigando aglomerantes alternativos al PVDF con las siguientes características: no fluorados para evitar la posible reacción con los compuestos de litio, aumentando de este modo la seguridad de la batería, y solubles en agua de manera que no sea necesario el uso de disolventes orgánicos [18, 19]. Entre los polisacáridos, aquellos que son polímeros hidrosolubles cuyas propiedades espesantes y aglutinantes son la base de su principal campo de aplicación en las industrias farmacéutica, alimentación y cosmética [20, 21], cumplen ambos requisitos. Además, son inocuos, biodegradables y de bajo coste. En la literatura científica existen algunos estudios preliminares sobre la utilización de estos compuestos como aglomerantes de materiales de carbono para la preparación de ánodos. Entre ellos, se han estudiado con resultados en general comparables al PVDF, alginato sódico que se obtiene a partir del ácido algínico presente en las algas *laminarias*,

ascofilum y *macrocistis* [22], la goma arábica procedente de la planta de la acacia [23] o algunos derivados hidrosolubles de la celulosa como la carboximetilcelulosa [24, 25].

1.6. Objetivo

El objetivo final de este trabajo es preparar ánodos eficientes para baterías de ión-litio, utilizando materiales de carbono de estructura gráfica (material activo) y biopolímeros hidrosolubles como aglomerantes. Los resultados se evalúan en función de los parámetros electroquímicos de la batería: capacidades reversible e irreversible y retención de la capacidad tras 50 ciclos de descarga-carga, estudiándose la influencia del aglomerante siempre desde un punto de vista comparativo con el aglomerante comercial PVDF que se ha utilizado como referencia. Estos parámetros se definen como:

Capacidad de descarga: capacidad (carga suministrada por la celda por unidad de masa de material activo) debida exclusivamente a la intercalación de los iones litio en las láminas del material electrodico y que se mantiene prácticamente constante a lo largo del ciclado.

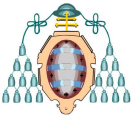
Capacidad irreversible: capacidad consumida e irrecuperable que se produce en el primer ciclo de descarga-carga debido a la formación de la capa pasivante (SEI).

Ciclabilidad o Retención de la capacidad: porcentaje de la capacidad reversible del segundo ciclo que se mantiene tras, en este caso, 50 ciclos de descarga-carga.

2. MÉTODO TRABAJO

2.1. Materiales de carbono y aglomerantes

Materiales de carbono: grafito sintético (GS) comercial del tipo TIMREX SLP50 (www.timcal.com), y cuatro nanofibras de carbono (NFCs) grafitizadas: NFC1-G, NFC2-G, BNFC1-G y



BNFC2-G que han sido previamente preparadas, mediante tratamiento a 2800 °C de los siguientes precursores: (i) NFCs producidas en la descomposición catalítica de gas natural a 700 °C [26], (ii) NFCs de origen comercial, tipo PR-19-XT-PS (www.pyrografproducts.com) y (iii) bio-nanofibras de carbono (BNFCs) obtenidas en la descomposición catalítica de biogás a 600 y 700 °C, respectivamente [27].

Aglomerantes: carboximetilcelulosa (CMC-Na), goma arábica (GA), y fluoruro de polivinilideno (PVDF) que han sido suministrados por SIGMA-ALDRICH, y alginato de sodio (ALG-Na) proporcionado por Industrias Roko (www.rokoagar.com). Todos ellos han sido utilizados sin ningún tipo de tratamiento previo.

2.2. Preparación del electrodo de trabajo y montaje de la celda

El electrodo de trabajo se prepara mezclando el material de carbono con una disolución acuosa del aglomerante (CMC-Na, GA o ALG-Na). A continuación, entre 2 y 10 mg de esta mezcla se deposita sobre una lámina de cobre de 12 mm de diámetro y se seca a vacío a 120 °C durante 2 h, obteniéndose, así, el electrodo de trabajo sobre el que se ejerce una fuerza de 5000-10000 N con una prensa hidráulica. La preparación de los electrodos con PVDF es análoga a excepción del disolvente que, en este caso, es 1-metil-2-pirrolidona. Se utilizaron contenidos en aglomerante en el electrodo de trabajo en el rango 2-20% en peso.

Para las medidas electroquímicas se utilizaron celdas modelo Swagelok de dos electrodos (electrodo de trabajo y contra-electrodo) cuyo montaje se llevó a cabo en el interior de una caja de guantes en atmósfera de argón con un contenido en oxígeno y agua inferior a 0.1 ppm (Figura 4). El contra-electrodo es una pastilla de litio metal de 12 mm de diámetro. Entre ambos electrodos se colocan dos discos de fibra de vidrio impregnados con el electrolito: una

disolución 1 M de LiPF_6 en EC:DEC, 1:1, p:p. El voltaje inicial de la celda es 3-3,3 V.

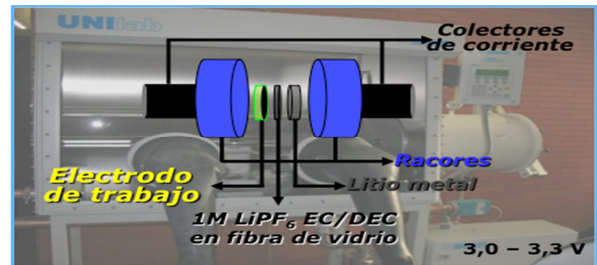


Figura 4. Esquema de montaje de celda Swagelok de dos electrodos sobre imagen de la caja de guantes

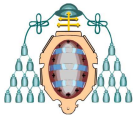
2.3. Medidas electroquímicas

La caracterización electroquímica de los materiales de carbono con los diferentes aglomerantes se llevó a cabo mediante ciclado galvanostático (sucesivos ciclos de descarga/carga) de las baterías en el rango de voltaje 2,1-0,003 V a una intensidad de corriente constante de C/10 (la capacidad teórica del grafito, 372 mAhg^{-1} , se alcanza en 10 h) durante 50 ciclos, en un potenciostato/galvanostato.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Material anódico: grafito sintético

En primer lugar, se realizó un estudio preliminar utilizando como material activo el grafito sintético GS (usado en los ánodos de baterías de ión-litio comerciales) y los biopolímeros hidrosolubles CMC-Na, ALG-Na y GA como aglomerantes con la finalidad de determinar la cantidad necesaria de los mismos para optimizar tanto el proceso de montaje de las baterías como su comportamiento electroquímico. Para llevar a cabo este estudio, se prepararon electrodos de trabajo con contenidos en aglomerante de 2, 5, 8 y 12% en peso. Los resultados obtenidos en el ciclado de los electrodos se dan en la Tabla 1. Es evidente, a la vista de los mismos, que tanto la naturaleza como la concentración del aglomerante en el electrodo influyen en las propiedades electroquímicas de la



pila. Por tanto, de manera general, se puede afirmar que tanto CMC-Na como ALG-Na proporcionan mejores resultados en cuanto a capacidad de descarga, pérdida de capacidad (capacidad irreversible) y retención de la capacidad durante el ciclado que GA. Sin embargo, esta mejora, depende, en gran medida de la concentración del aglomerante (Tabla 1).

Tabla 1. Capacidad irreversible (C_{irr}), capacidad media de descarga (\bar{C}_{desc}) y retención de la capacidad de descarga después del ciclado (R) del grafito GS

Aglomerante	Peso (%)	C_{irr} (%)	\bar{C}_{desc} (mAhg ⁻¹)	R (%)
CMC-Na	2	14	276	76
	5	19	272	97
	8	32	228	58
	12	44	85	83
ALG-Na	2	15	250	52
	5	29	306	101
	8	21	293	95
	12	21	264	93
GA	2	-	-	-
	5	12	240	76
	8	18	180	80
	12	19	234	93
PVDF	8	19	296	89

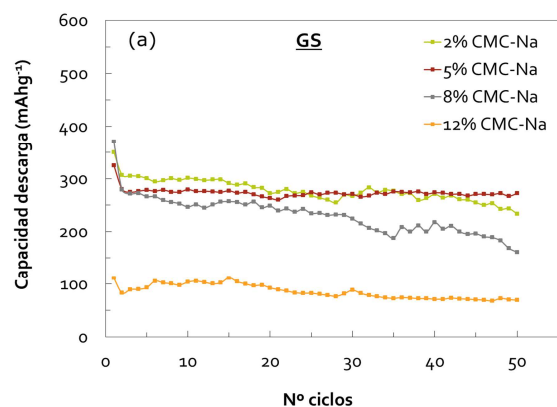
$$C_{irr} = [(C_{descarga\ 1^{er}\ ciclo} - C_{carga\ 1^{er}\ ciclo}) / C_{descarga\ 1^{er}\ ciclo}] \cdot 100$$

$$\bar{C}_{desc} = \sum_{i=1}^{50} C_{descarga,i} / 49$$

$$R = (C_{descarga\ 50^{o}\ ciclo} / C_{descarga\ 2^{o}\ ciclo}) \cdot 100$$

Así por ejemplo, pequeñas cantidades de CMC-Na y ALG-Na (2% en peso) en los electrodos dan lugar a escasas retenciones de la capacidad (76% con CMC-Na y 52% con ALG-Na). Además, la preparación de los electrodos con esta proporción de aglomerante resultó sumamente complicada, y en consecuencia se encontraron dificultades para reproducir los resultados. Un aumento de la concentración de aglomerante de 2% a 5% en peso en el electrodo, además de

proporcionar capacidades de descarga después de 50 ciclos sensiblemente mayores, mejora la ciclabilidad de la pila hasta el punto de alcanzar valores de ~100%. Estos resultados están de acuerdo con otros previamente publicados que afirman que son necesarias concentraciones de CMC-Na de, al menos, 5% en peso para que la adhesión entre las partículas del material activo del electrodo sea efectiva, y en consecuencia no se desprendan partes del mismo durante el ciclado debido a la dilatación del material, tal como se observó cuando se utilizaron concentraciones de este aglomerante <2,5% en peso [24, 25]. Por tanto, es de esperar que en el caso del ALG-Na, que posee propiedades muy similares a CMC-Na [22] ocurra lo mismo. Sin embargo, concentraciones de estos aglomerantes >5% en peso, inciden negativamente sobre los parámetros electroquímicos de la pila. De hecho, se aprecia claramente que la capacidad de descarga tiende a disminuir al aumentar la concentración de estos aglomerantes de 5 a 12%. Esta tendencia es especialmente acusada en el caso de CMC-Na para el cual se observa una pérdida de capacidad en valor absoluto de 187 mAhg⁻¹. Además, la capacidad irreversible aumenta progresivamente con la proporción de este aglomerante, algo que no ocurre cuando se usa ALG-Na. El efecto de la concentración de estos dos aglomerantes en las propiedades electroquímicas del grafito GS se aprecia más claramente en las Figuras 5a (CMC-Na) y 5b (ALG-Na) en las que se ha representado la capacidad de descarga frente al número de ciclos.



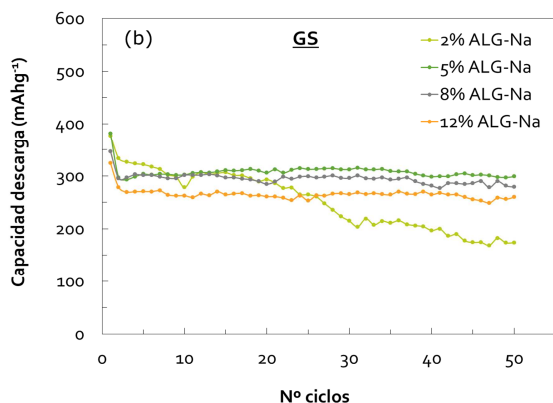
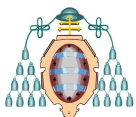


Figura 5. Capacidad de descarga vs nº ciclos a intensidad de corriente C/10 de GS con (a) CMC-Na y (b) ALG-Na

Al contrario que CMC-Na y ALG-Na, la capacidad aglomerante de GA, al menos por lo que al grafito GS se refiere, resultó ser muy débil a cualquiera de las concentraciones estudiadas, haciendo sumamente dificultoso el montaje de los electrodos cuyas propiedades mecánicas, en consecuencia, no eran adecuadas para el ciclado galvanostático, todo lo cual queda reflejado en los parámetros electroquímicos obtenidos con este aglomerante (Tabla 1). Por ejemplo, para una concentración de 5% en peso, la capacidad de descarga y la ciclabilidad de la pila al cabo de 50 ciclos fueron $\sim 240 \text{ mAhg}^{-1}$ y 76% con GA frente a valores de $\sim 306 \text{ mAhg}^{-1}$ y $\sim 100\%$, respectivamente, cuando se utiliza el biopolímero ALG-Na. La retención de la capacidad mejora sensiblemente al aumentar la cantidad de GA en el electrodo de 5 a 12% en peso, alcanzándose valores de 93%; sin embargo, la capacidad de descarga básicamente no varía, y además los electrodos mostraron una elevada inestabilidad durante el ciclado, lo que finalmente se tradujo en baja reproductibilidad de los resultados

En base a este estudio preliminar, se puede concluir que los mejores resultados por lo que respecta a las propiedades electroquímicas del electrodo cuando se utiliza grafito como material activo, se han conseguido utilizando CMC-Na y ALG-Na a una concentración de 5% en peso. Además, se ha observado que los resultados tanto

con estos aglomerantes como a esa concentración son más reproducibles. Por tanto, estos dos aglomerantes se han seleccionado para llevar a cabo el estudio electroquímico de las nanofibras de carbono grafitizadas. Finalmente, es importante destacar que la capacidad de descarga y la ciclabilidad del electrodo de grafito con 5% de CMC-Na o de ALG-Na son comparables, e incluso superiores, a las alcanzadas cuando se utiliza un 8% del aglomerante comercial PVDF (Figura 6, Tabla 1). En concreto, se han determinado capacidades de descarga de ~ 306 y 296 mAhg^{-1} y retenciones de la capacidad después de 50 ciclos de 100 y 90% con ALG-Na y PVDF, respectivamente.

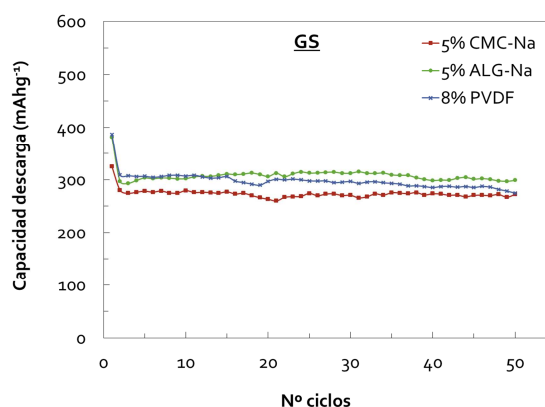
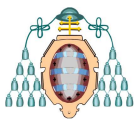


Figura 6. Capacidad de descarga vs nº ciclos a intensidad de corriente C/10 de GS con CMC-Na, ALG-Na y PVDF

3.2. Material anódico: nanofibras de carbono grafitizadas

Las nanofibras de carbono grafitizadas proceden, tal como se comentó en el apartado 2.1, de (i) la descomposición catalítica de metano (NFC1-G), (ii) comercial (NFC2-G) y (iii) descomposición catalítica de biogás (BNFC1-G, BNFC2-G). La elección de estos materiales grafiticos se debe en gran medida a que han sido, y están siendo, estudiados en nuestro grupo de investigación como ánodos de baterías ión-litio usando PVDF como aglomerante [26, 28]. Los resultados obtenidos hasta el momento son, en general, muy prometedores. Además, estos



materiales presentan la ventaja de su tamaño nanométrico que facilita la difusión de los iones litio en su estructura mejorando, por tanto, la cinética de la intercalación. Sin embargo, tienen el inconveniente de tener una gran área superficial que puede incrementar la pérdida de capacidad durante la formación de la SEI.

En la Tabla 2 se recogen los principales parámetros electroquímicos correspondientes al ciclado de los electrodos preparados con las cuatros nanofibras de carbono grafitizadas y los dos aglomerantes hidrosolubles seleccionados, así como con el aglomerante comercial de referencia PVDF. Para facilitar la discusión de los resultados, en la misma tabla, se han incluido los resultados del grafito GS con los tres aglomerantes.

Tabla 2. Capacidad irreversible (C_{irr}), capacidad media de descarga (\bar{C}_{desc}) y retención tras 50 ciclos (R) del grafito GS y las NFCs grafitizadas

Material	Aglomerante (% peso)	C_{irr} (%)	\bar{C}_{desc} (mAhg ⁻¹)	R (%)
GS	PVDF 8%	20	296	89
	ALG-Na 5%	29	306	101
	CMC-Na 5%	19	272	97
NFC1-G	PVDF 8%	40	278	79
	ALG-Na 5%	34	224	60
NFC2-G	CMC-Na 5%	32	275	86
	PVDF 8%	38	314	97
	ALG-Na 5%	38	266	89
BNFC1-G	CMC-Na 5%	37	226	80
	PVDF 20%	39	223	67
	ALG-Na 5%	52	245	70
BNFC2-G	CMC-Na 5%	48	260	85
	PVDF 20%	41	265	83
	ALG-Na 5%	51	228	89
	CMC-Na 5%	41	242	84

Las capacidades de descarga de la pila con el material activo NFC1-G aglomerado con el biopolímero CMC-Na y el aglomerante comercial PVDF son similares (~280 mAhg⁻¹). Además, la utilización de este biopolímero incrementa ligeramente la retención de capacidad (86% vs 79%) y disminuye la capacidad irreversible (32% vs 40%) con respecto a PVDF. Por tanto, resulta evidente que CMC-Na es un aglomerante más adecuado que PVDF para el material grafitico NFC1-G. Por el contrario, con el otro biopolímero aglomerante estudiado (ALG-Na), la ciclabilidad de este material disminuye sustancialmente (60%), lo que se aprecia claramente en la Figura 7.

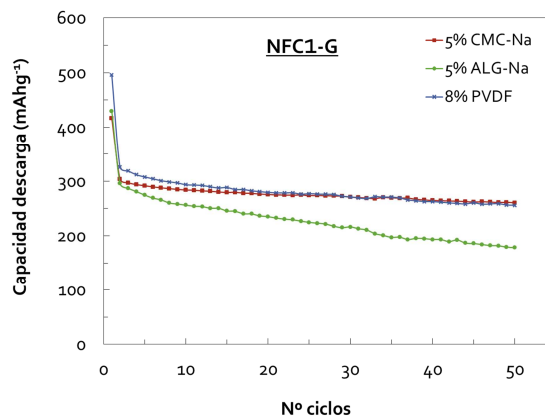


Figura 7. Capacidad de descarga vs nº ciclos a intensidad de corriente C/10 de NFC1-G con CMC-Na, ALG-Na y PVDF

En el caso del material NFC2-G y empleando los biopolímeros (CMC-Na y ALG-Na) como aglomerantes, se obtienen capacidades de descarga menores que con PVDF (p.e: 314 mAhg⁻¹ frente a 266 mAhg⁻¹ para CMC-Na); sin embargo, se aprecia una mejoría de la estabilidad del ciclado cuando se utiliza ALG-Na, tal como se ve en la Figura 8. En cuanto a la capacidad irreversible, no se observan diferencias entre los tres aglomerantes (~40%). Además, la retención de la capacidad tras 50 ciclos se mantiene, en todos los casos, por encima del 80%.

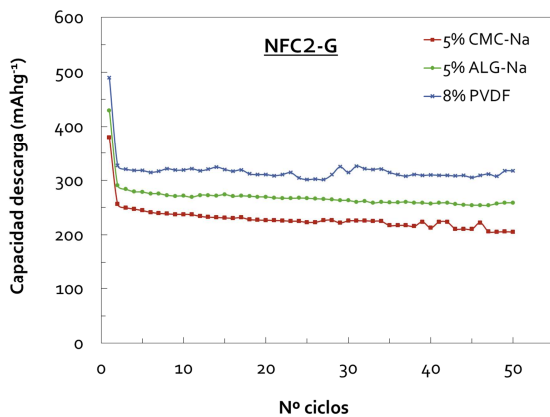
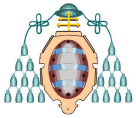


Figura 8. Capacidad de descarga vs nº ciclos a intensidad de corriente $C/10$ de NFC2-G con CMC-Na, ALG-Na y PVDF

Los resultados correspondientes al material activo BNFC1-G (Tabla 2, Figura 9) que procede de las nanofibras del biogás son especialmente significativos puesto que el uso de ambos biopolímeros, pero especialmente CMC-Na, mejora su comportamiento como ánodo tanto por lo que respecta a la carga suministrada como a la retención de la capacidad y estabilidad durante el ciclado con respecto al aglomerante comercial PVDF. Si bien, el uso de ambos polímeros aumenta ligeramente la capacidad irreversible (~50% vs 39%). Así por ejemplo, se han alcanzado retenciones de la capacidad del 85% y capacidades de descarga después de 50 ciclos de ~260 mAhg^{-1} con CMC-Na frente a valores de 67% y 223 mAhg^{-1} cuando se utiliza PVDF.

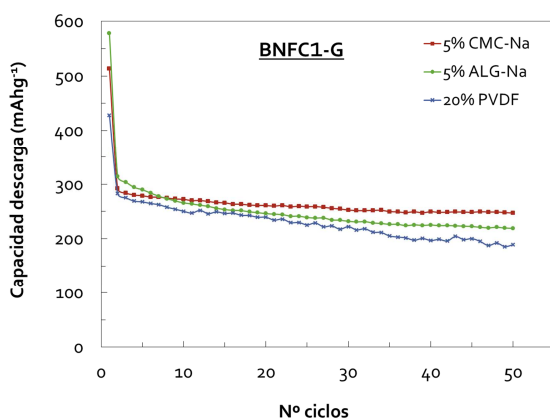


Figura 9. Capacidad de descarga vs nº ciclos a intensidad de corriente $C/10$ de BNFC1-G con CMC-Na, ALG-Na y PVDF

Finalmente, el material BNFC2-G se comporta de manera similar con los tres aglomerantes (Tabla 2, Figura 10), si bien se observan ligeras diferencias entre ellos. Por ejemplo, la retención de la capacidad de la pila es algo mayor con ALG-Na (89%) que con CMC-Na (84%) y PVDF (83%), pero por el contrario, la capacidad de descarga es algo mayor cuando se utiliza este último aglomerante comercial (265 mAhg^{-1} vs 228 mAhg^{-1} y 242 mAhg^{-1} para ALG-Na y CMC-Na). El resultado más destacable en cuanto al comportamiento electroquímico de los materiales gráfiticos preparados a partir de las bio-nanofibras (BNFC1-G, BNFC2-G) es la dramática reducción de la cantidad de aglomerante necesaria para la unión efectiva de las partículas del material cuando se utilizan los biopolímeros CMC-Na y ALG-Na con respecto al comercial PVDF. Estos materiales necesitan, al menos, un 20% en peso de PVDF para preparar un electrodo con propiedades adecuadas en cuanto a consistencia y adhesión para poder ser ciclado, mientras que con los biopolímeros tan solo se requiere un 5%, reforzando la hipótesis que ya se comentó anteriormente en relación al GS, de que el mecanismo de unión del CMC-Na es altamente efectivo [24, 25].

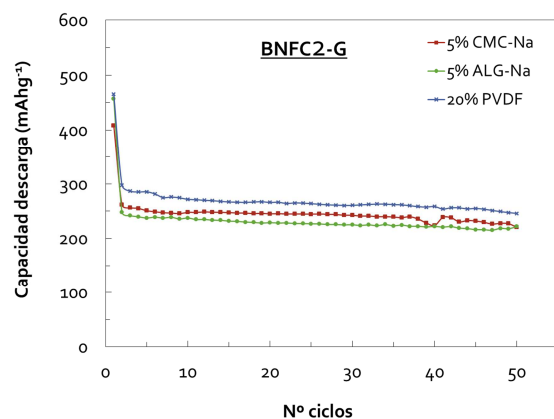
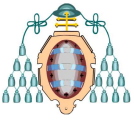


Figura 10. Capacidad de descarga vs nº ciclos a intensidad de corriente $C/10$ de BNFC2-G CMC-Na, ALG-Na y PVDF



3.3. Mecanismo de intercalación de litio: influencia del aglomerante

La intercalación electroquímica de los iones Li en materiales grafiticos transcurre, tal como se explicó en el apartado 1.3, a través de un mecanismo en diferentes etapas o voltajes. La longitud de dichas etapas y en consecuencia los valores de capacidad tanto la irreversible como consecuencia de la formación de la SEI durante el 1^{er} ciclo como la reversible, así como el potencial al que ocurren depende, principalmente, de la naturaleza del material grafitico en cuanto a estructura y morfología, y también de la naturaleza y cantidad de aglomerante utilizado en la preparación del electrodo como se ha puesto de manifiesto en la discusión de los resultados en los apartados 3.1 y 3.2 Sin embargo, no se conoce si la naturaleza del aglomerante influye de alguna manera en el mecanismo de intercalación de litio en el material grafitico, específicamente por lo que respecta a los potenciales a los que transcurren las diferentes etapas. Con esta finalidad, el valor absoluto de la capacidad diferencial (dC/dE) durante la primera descarga del grafito GS y las nanofibras de carbono grafitizadas BNFC2-G (procedentes de la descomposición de biogás) con los aglomerantes PVDF y ALG-Na se han representado frente al voltaje de la celda en la Figura 11. El grafito presenta con ambos aglomerantes (Figura 11a), el biopolímero ALG-Na y el comercial PVDF, tres picos en torno a 0.06 V, 0.1 V y 0.18 V que corresponden a los *plateaus* propios que se asignan a las diferentes etapas por las que transcurre la intercalación de los iones litio en materiales grafiticos, y un cuarto pico en torno a 0.75 V correspondiente a la formación de la capa pasivante [29]. Sin embargo, una comparación entre los perfiles del grafito con uno u otro aglomerante, pone de manifiesto pequeñas diferencias en la intensidad relativa de los tres picos mencionados. Así, la correspondiente al pico a ~ 0.6 V es algo mayor con el ALG-Na que con PVDF; mientras que, por el contrario, el pico ~ 0.1 V es más intenso con este último. Finalmente, la

intensidad del pico a ~ 0.18 V es comparable. Por tanto, parece que el biopolímero ALG-Na favorece la intercalación de los iones litio en la etapa final, y además desplaza los picos hacia potenciales ligeramente menores lo cual ya ha sido observado por otros autores al estudiar materiales grafiticos con CMC-Na, entre otros aglomerantes [19].

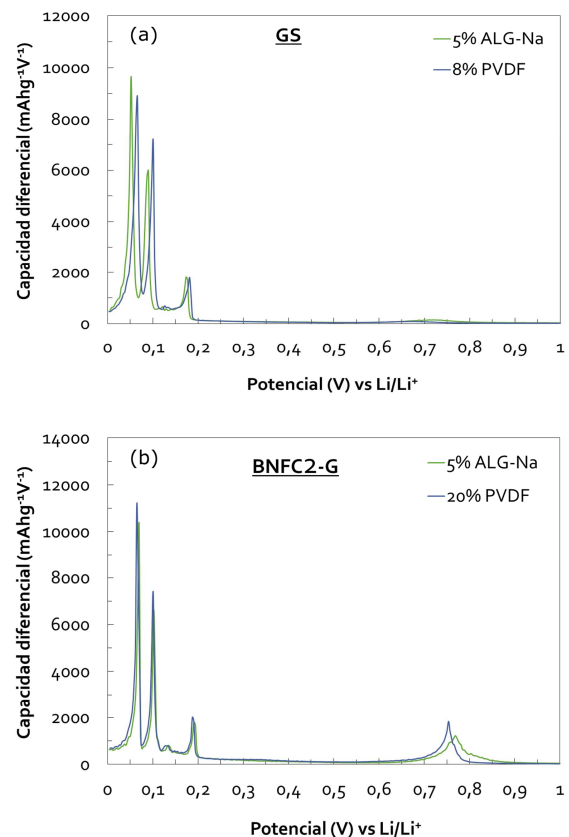
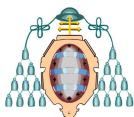


Figura 11. Capacidad diferencial durante el 1^{er} ciclo vs potencial: (a) GS con ALG-Na y PVDF y (b) BNFC2-G con ALG-Na y PVDF

En cuanto, a las bio-nanofibras grafitizadas BNFC2-G (Figura 11b) se observan igualmente los cuatro picos correspondientes a las etapas de intercalación y a la formación de la capa pasivante a aproximadamente los mismos potenciales que en el grafito GS (Figura 11a); sin embargo, las diferencias entre la utilización de uno u otro tipo de aglomerante no son, a priori, significativas, por lo que se puede afirmar que la utilización de los biopolímeros como aglomerantes no afecta al



mecanismo de intercalación electroquímica de iones litio en las nanofibras de carbono grafitizadas.

4. CONCLUSIONES

Las prestaciones de las baterías utilizando los electrodos del grafito sintético (GS) preparados con los biopolímeros hidrosolubles carboximetilcelulosa sódica (CMC-Na) y alginato sódico (ALG-Na) y el polímero fluoruro de polivinilideno (PVDF) son comparables. Por tanto, la sustitución del aglomerante comercial PVDF por dichos biopolímeros en las baterías de ión-litio comerciales que utilizan mayoritariamente ánodos de grafito resulta, en principio, factible y además podría reportar beneficios económicos y medioambientales.

La validez de CMC-Na y ALG-Na como aglomerantes de las nanofibras de carbono (NFCs) grafitizadas, en sustitución del PVDF, para la preparación de los electrodos de las baterías de ión-litio, depende del material. En general, se puede afirmar que CMC-Na es un aglomerante más adecuado que PVDF para los materiales gráfiticos NFC1-G y BNFG1-G que proceden, respectivamente, de la descomposición catalítica de gas natural y biogás, puesto que su utilización mejora los parámetros electroquímicos. Por el contrario, el electrodo del material NFC2-G de origen comercial resulta más eficiente cuando se prepara con PVDF. Finalmente, la naturaleza del aglomerante parece indiferente cuando se utiliza el material activo BNFC2-G en el electrodo.

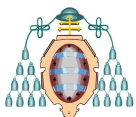
Es importante destacar que el uso de CMC-Na y ALG-Na como aglomerantes de los materiales gráfiticos estudiados, además de mejorar en algunos casos las prestaciones de la batería, reduce de forma sustancial la cantidad necesaria para preparar el electrodo, lo que supone ventajas (i) económicas, debido al menor coste del electrodo y (ii) operacionales al aumentar la masa activa en el electrodo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido llevado a cabo con financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto ENE2011-28318-C03-02, Beca FPI BES-2012-052711) y co-financiación del Fondo Social Europeo.

REFERENCIAS

- [1] Conte M, Prosini PP, Passerini S. Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials. *Materials Science and Engineering* 2004;108:2-8.
- [2] Bruce PG, Scrosati B, Tarascon JM. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie, International Edition* 2008;47:2930-46.
- [3] Zhang L. Batteries, Rechargeable in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*. Ed. Buschow KHJ, Cahn RW, Flemings MC, Ilschner B, Kramer EJ, Mahajan S, Veyssi re P, Elsevier Science Ltd 2001, 463-83.
- [4] Fontaine PJ. Shortening the Path to Energy Independence: A Policy Agenda to Commercialize Battery-Electric Vehicles. *The Electricity Journal* 2008;21:22-42.
- [5] Fu LJ, Liu H, Li C, Wu YP, Rahm E, Holze R, et al. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries. *Solid State Sciences* 2006;8:113-28.
- [6] Spahr ME, Buqa H, W rsig A, Goers D, Hardwick L, Nov k P, et al. Surface reactivity of graphite materials and their surface passivation during the first electrochemical lithium insertion. *Journal of Power Sources* 2006;153:300-11.
- [7] Edstr m K, Herstedt M, Abraham DP. A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2006;153:380-4.
- [8] Spahr ME, Wilhelm H, Palladino T, Dupont-Pavlovsky N, Goers D, Joho F, et al. The role of graphite surface group chemistry on graphite exfoliation during electrochemical lithium



- insertion. *Journal of Power Sources* 2003;119-121:543-9.
- [9] Scrosati B. Recent advances in lithium ion battery materials. *Electrochimica Acta* 2000;45:2461-6.
- [10] Kim Y-J, Yang H, Yoon S-H, Korai Y, Mochida I, Ku C-H. Anthracite as a candidate for lithium ion battery anode. *Journal of Power Sources* 2003;113:157-65.
- [11] Coutinho AR, Rocha JD, Luengo CA. Preparing and characterizing biocarbon electrodes. *Fuel Processing Technology* 2000;67:93-102.
- [12] Qiu W, Zhang G, Lu S, Liu Q. Correlation between the structure and electrochemical properties of carbon materials. *Solid State Ionics* 1999;121:73-7.
- [13] Aurbach D. A review on new solutions, new measurements procedures and new materials for rechargeable Li batteries. *Journal of Power Sources* 2005;146:71-8.
- [14] Concheso A, Santamaría R, Menéndez R, Jiménez-Mateos JM, Alcántara R, Lavela P, et al. Iron-carbon composites as electrode materials in lithium batteries. *Carbon* 2006;44:1762-72.
- [15] Zheng T, Xing W, Dahn JR. Carbons prepared from coals for anodes of lithium-ion cells. *Carbon* 1996;34:1501-7.
- [16] Yoon S-H, Park C-W, Yang H, Korai Y, Mochida I, Baker RTK, et al. Novel carbon nanofibers of high graphitization as anodic materials for lithium ion secondary batteries. *Carbon* 2004;42:21-32.
- [17] Kaskhedikar NA, Maier J. Lithium Storage in Carbon Nanostructures. *Advanced Materials* 2009;21:2664-80.
- [18] Lestriez B. Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries. *Comptes Rendus Chimie* 2010;13:1341-50.
- [19] Courtel FM, Niketic S, Duguay D, Abu-Lebdeh Y, Davidson IJ. Water-soluble binders for MCMC carbon anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2011;196:2128-34.
- [20] Hebeish A, Hashem M, El-Hady MMA, Sharaf S. Development of CMC hydrogels loaded with silver nano-particles for medical applications. *Carbohydrate Polymers* 2013;92:407-13.
- [21] Cubero NYO, Monferrer A, Villalta J. *Aditivos Alimentarios: Mundi-Prensa*; 2002.
- [22] Kovalenko I, Zdyrko B, Magasinski A, Hertzberg B, Milicev Z, Burtovyy R, et al. A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries. *Science* 2011;334:75-9.
- [23] Gaberscek M, Bele M, Pejovnik S, Drofenik J, Dominko R. A method for preparing a carbon anode for lithium ion batteries. *Kemijski Institut, Slovenia*. 2001. p. 15 pp. WO/2001/029916A1
- [24] Pejovnik S, Dominko R, Bele M, Gaberscek M, Jamnik J. Electrochemical binding and wiring in battery materials. *Journal of Power Sources* 2008;184:593-7.
- [25] Drofenik J, Gaberscek M, Dominko R, Poulsen FW, Mogensen M, Pejovnik S, et al. Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: a performance and degradation study. *Electrochimica Acta* 2003;48:883-9.
- [26] Cameán I, García AB, Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R. Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: Importance of textural and structural properties. *Journal of Power Sources* 2012;198:303-7.
- [27] de Llobet S, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Arroyo J, Moreno F, et al. Catalytic decomposition of biogas to produce hydrogen rich fuels for SI engines and valuable nanocarbons. *Internacional Journal of Hydrogen Energy* 2013. Submitted.
- [28] Cameán I, Cuesta N, García AB, Ramos A. Resultados sin publicar.
- [29] Dahn JR, Zheng T, Liu Y, Xue JS. Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials. *Science* 1995;270:590-3.