

Nanomateriales de carbono: aplicación en baterías de ión-litio

Carbon nanomaterials: application in lithium-ion batteries

I. Cameán Martínez

Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Francisco Pintado Fe 26, 33011 - Oviedo, Spain.

*Corresponding author: icamean@incar.csic.es

Abstract

Graphitic carbon nanomaterials such as carbon nanotubes, carbon nanofibers and graphene are potential candidates for replacing micrometric graphite as active material in anodes of lithium-ion batteries. Their use would contribute to improve the battery performance and achieve necessary requirements for its implementation in electric vehicles or massive scale systems for energy store. The main advantages of carbon nanomaterials in comparison to graphite are consequence of the nanometric particle size. Thus, the smaller distance which lithium ions (Li^+) have to cross for intercalating between aromatic layers reduces substantially the diffusion time. On the other hand, the higher contact area between the anode and the electrolyte facilitates the Li^+ ions access to active material. These two effects turn into batteries with higher power and energy, respectively. However, the use of carbon nanomaterial has some drawbacks being the most important that, often, the preparation of these materials are complex, making more difficult to produce them on an industrial scale.

Resumen

Los nanomateriales de carbono grafiticos, entre ellos nanotubos y nanofibras de carbono así como grafeno, son potenciales candidatos para sustituir al grafito de tamaño micrométrico, actualmente utilizado como

material activo en los ánodos de las baterías de ión-litio con vistas a mejorar las prestaciones de estas baterías y de esta forma cumplir los requerimientos necesarios para su implementación en vehículos eléctricos o sistemas de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala. Las principales ventajas de los nanomateriales de carbono con respecto al grafito derivan de su tamaño de partícula *nano* que, por una parte, disminuye la distancia que tienen que recorrer los iones litio (Li^+) para intercalarse entre las láminas aromáticas, reduciendo el tiempo de difusión considerablemente, y por otra, aumenta el área de contacto con el electrolito, facilitando el acceso de los iones Li^+ al material activo. Estos dos efectos se traducen en baterías con mayor potencia (tiempos de carga/descarga mucho más rápidos) y energía, respectivamente. Sin embargo, presentan ciertas desventajas, entre las que hay que destacar la complejidad de la preparación de algunos nanomateriales de carbono, y en consecuencia el elevado coste, que complica un posible escalado en el proceso de producción.

1. Baterías de ión-litio: fundamento y propiedades

Las baterías de ión-litio (BILs) destacan por su ligereza, elevadas energía específica (Wh kg^{-1}) y densidad de energía (Wh l^{-1}), alto voltaje de trabajo ($\sim 4 \text{ V}$) y larga vida útil [1]. En la actualidad son componentes

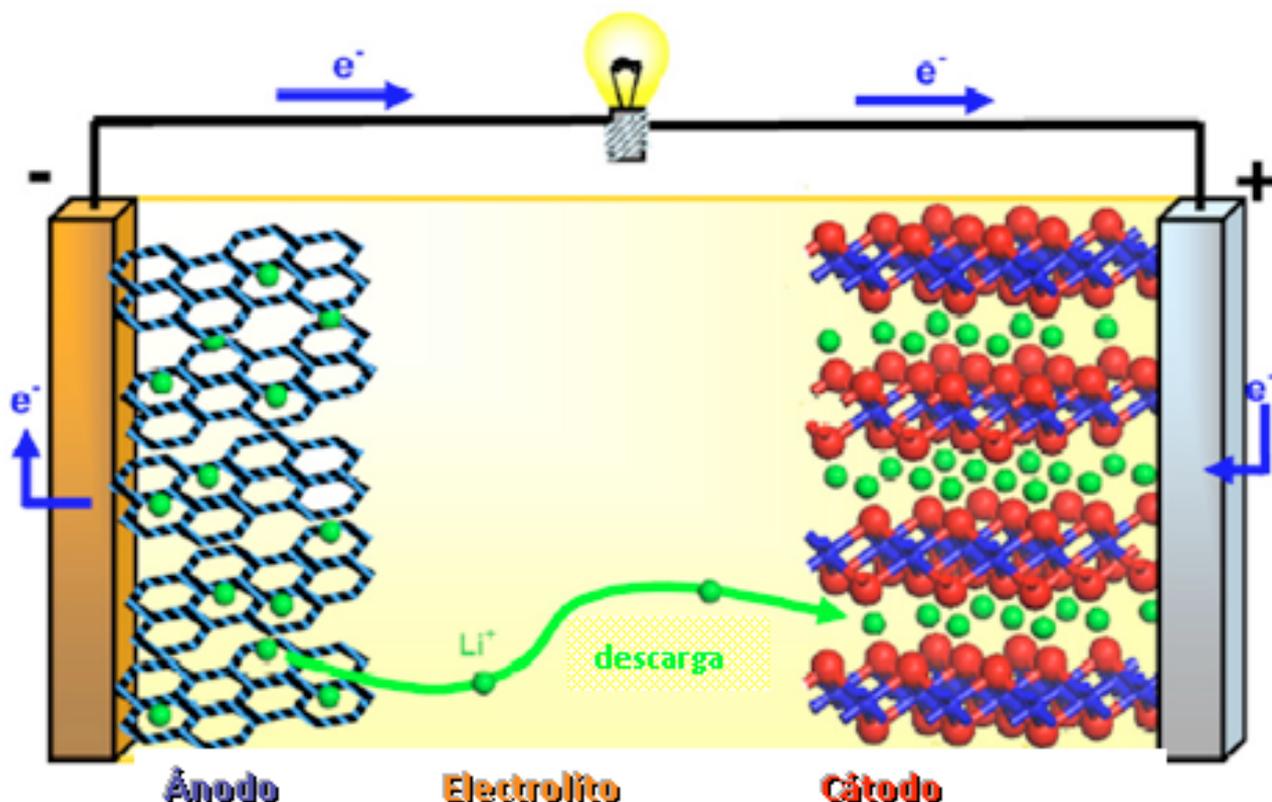


Figura 1. Funcionamiento de una celda de ión-litio: descarga.

Figure 1. Lithium-ion cell performance: discharge.

fundamentales de dispositivos portátiles tales como *smartphones*, *tablets*, ordenadores, etc. Un hecho que pone de manifiesto la importancia este tipo de baterías es que en el año 2013 su mercado alcanzó la cifra de 17,6 billones \$ (USA) [2]. La principal características de estas baterías, y en lo que se basa su funcionamiento, es el uso, en los electrodos, de materiales activos capaces de intercalar/desintercalar de forma reversible iones litio (Li^+) en su estructura. Durante la carga y bajo la acción del voltaje aplicado, los iones Li^+ pasan del cátodo (desintercalación) al ánodo (intercalación) a través del electrolito, disminuyendo la diferencia de potencial (d.d.p) entre los electrodos. En la descarga, tiene lugar el proceso inverso de tal manera que la d.d.p aumenta. En ambos procesos, la compensación de la carga ocurre mediante el flujo de electrones a través del circuito externo (**Fig.1**). Los materiales activos mayoritariamente utilizados en los electrodos de BILs comerciales son: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 o nano- LiFePO_4 en el cátodo, y grafito en el ánodo. El uso masivo del grafito, natural o sintético, en el ánodo de las BILs se debe a razones económicas, puesto que es un material de bajo coste así como abundante y/o de fácil preparación, y también operacionales. En cuanto a estos últimos, la estructura laminar de este material de carbono permite la intercalación/desintercalación de los iones Li^+ de forma reversible a bajo voltaje ($< 0,2 \text{ V vs Li/Li}^+$), incrementado la d.d.p entre los electrodos y por tanto, la energía suministrada. La capacidad teórica del grafito es 372 mA h g^{-1} , que equivale a 1 Li^+ por cada 6 C, si bien, en la práctica se alcanzan $300\text{-}310 \text{ mA h g}^{-1}$ [1]. Como electrolitos se suelen emplear sales de litio, preferentemente LiPF_6 , disueltas en un disolvente orgánico o mezclas de disolventes orgánicos (EC, DMC, DEC, etc).

Aunque las prestaciones de las BILs son excelentes y superan con creces a otros tipos de baterías comerciales, existen, aún, ciertos parámetros tales como la energía y la potencia que es necesario mejorar si lo que se pretende, por ejemplo, es su utilización generalizada en vehículos eléctricos o en sistemas de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala procedente de fuentes renovables. Estos parámetros de las BILs están estrechamente relacionados con los materiales activos usados en los electrodos. Por tanto, se ha dedicado un gran esfuerzo por parte de la comunidad científica a la búsqueda de nuevos materiales electroquímicos, en concreto nanomateriales, que puedan contribuir a dichas mejoras [3-5]. Específicamente, en el caso de los ánodos, la investigación se ha centrado en nanomateriales de carbono con estructura gráfica de modo que aúnen las propiedades del grafito con el beneficio asociado a la utilización de nanomateriales [6,7].

2. Anodos de baterías de ión-litio: nanomateriales de carbono

El uso de nanomateriales de carbono como ánodos en BILs conlleva, con respecto al grafito de tamaño micrométrico, una serie de ventajas, a saber: (i) el tamaño *nano* de las partículas hace que la distancia que tienen que recorrer los iones Li^+ sea menor, reduciendo el tiempo de difusión considerablemente; (ii) los nanomateriales tiene una mayor área superficial que sus análogos micrométricos generando más

sitios activos accesibles para el electrolito a través de los cuales los iones Li^+ se pueden intercalar; (iii) los nanomateriales son más conductores que los de tamaño de partícula micrométrico de tal manera que la transferencia de carga que ocurre en la interfase entre el electrodo y el electrolito se produce con mayor facilidad; (iv) los nanomateriales presentan una cierta porosidad que permite acomodar los posibles cambios bruscos de volumen debido a la intercalación/desintercalación de los iones Li^+ en la estructura [6]. Todo ello se traduce en baterías con mayor energía y potencia que, en el caso concreto del vehículo eléctrico, conlleva una mayor autonomía (energía) y tiempos de recarga mucho menores (potencia), y más facilidad para el aporte extra de energía cuando sea necesario, como por ejemplo en los adelantamientos. Sin embargo, el uso de nanomateriales de carbono en los ánodos de BILs tiene algunas desventajas con respecto al grafito micrométrico debido a su (i) mayor área superficial que incrementa la pérdida de capacidad durante el primer ciclo de carga-descarga que está asociada con la formación de la capa pasivante en la superficie del electrodo, y conlleva el consumo irreversible de iones Li^+ , y (ii) menor densidad lo cual afecta negativamente a la densidad de energía. Finalmente, hay que considerar que la preparación de algunos de los nanomateriales de carbono es compleja y en consecuencia, costosa siendo este un factor a tener en cuenta de cara a un posible escalado en el proceso de producción [6]. Por último, no hay que olvidar que además de como material activo propiamente dicho, los nanomateriales de carbono pueden actuar como aditivo que aporta conductividad eléctrica al electrodo o como matriz carbonosa, en un material compuesto, capaz de reducir el estrés producido por el cambio de volumen brusco provocado por la intercalación/desintercalación de los iones Li^+ en otros materiales, tales como silicio.

3. Nanomateriales de carbono: aplicación como ánodos en baterías de ión-litio

Entre los diferentes nanomateriales de carbono gráfico que han sido estudiados como materiales activos en ánodos de BILs destacan los nanotubos de carbono (NTCs), las nanofibras de carbono (NFCs) y el grafeno, entiendo por tal, tanto la monocapa de grafeno como el grafeno multicapa.

3.1. Nanotubos de carbono

Las características intrínsecas de los nanotubos de carbono (NTCs), tales como elevada conductividad eléctrica, estructura gráfica y moderada área superficial les convirtió en potenciales candidatos para sustituir al grafito. Por ejemplo, D. T. Welna y col. llevaron a cabo un estudio de NTCs alineados verticalmente, en la dirección de difusión de los iones Li^+ , sobre una fina película de níquel que actúa a la vez de sustrato y de colector de corriente. Estos electrodos proporcionaron capacidades de 800 mAh g^{-1} después de 36 ciclos, a una intensidad de corriente muy alta (250 mA g^{-1}) [8]. Además, los NTCs pueden formar una matriz carbonosa que contrarresta la enorme variación de volumen ($\sim 400\%$) que provoca los iones Li^+ que se intercalan/desintercalan en ánodos de silicio (**Fig. 2**). Así, L. F. Cui y col. prepararon materiales compuestos Si/NTCs que utilizaron como material activo en los ánodos de

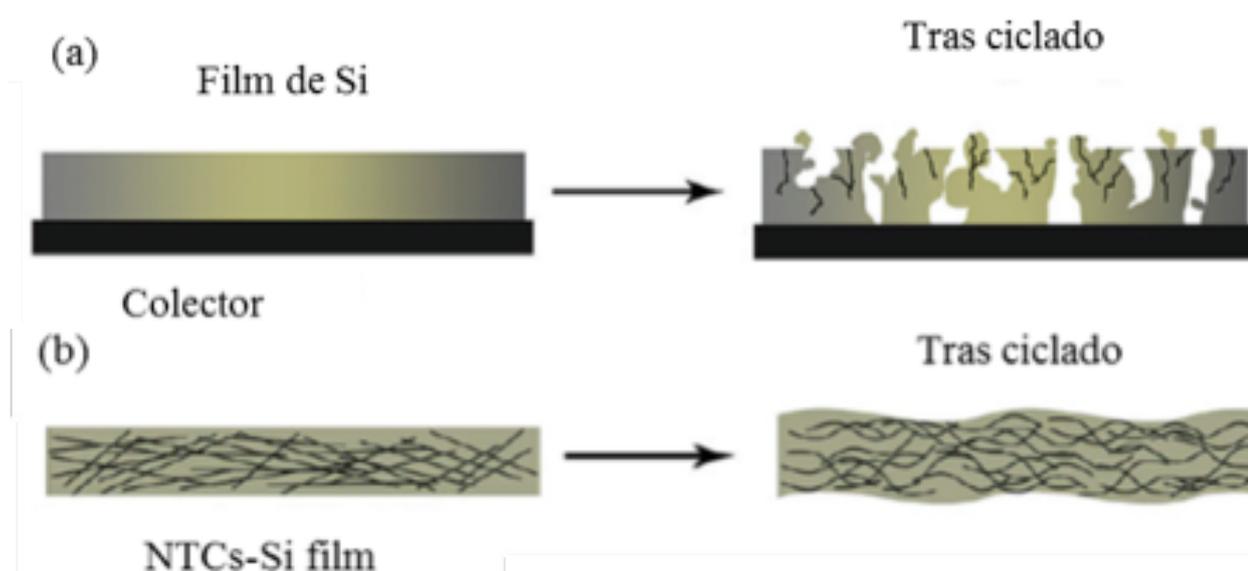


Figura 2. Electrodo de (a) silicio y (b) Si/NTCs antes y después del ciclado.

Figure 2. (a) Silicon and (b) Si/NTCs electrodes before and after the cycling.

BILs, siendo los valores de la capacidad específica de $\sim 2000 \text{ mAh g}^{-1}$ a 37 mA g^{-1} con excelente retención de la capacidad a lo largo del ciclado [9]. Por otro lado, M. N. Hyder y col. consiguieron preparar un electrodo flexible mediante un material compuesto de NTCs y polianilina que proporcionó capacidades de 200 mAh g^{-1} durante 1000 ciclos a una intensidad de corriente de 1 A cm^{-3} [10].

3.2. Nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono (NFCs) poseen propiedades similares a los NTCs de tal manera que les convierte, también, en un potencial material para sustituir al grafito como ánodo en las BILs. Existen diversos estudios que demuestran las buenas prestaciones electroquímicas de las NFCs tanto en lo que se refiere a energía como a potencia suministradas, particularmente, después de ser sometidas a tratamientos térmicos a alta temperatura que incrementan el orden grafitico y la conductividad eléctrica de estos nanomateriales, al mismo tiempo que disminuye la porosidad. Así, NFCs con estructura *fishbone* obtenidas mediante descomposición catalítica de metano y posteriormente tratadas a $2600\text{-}2800 \text{ }^\circ\text{C}$, en atmósfera inerte, proporcionaron capacidades reversibles superiores a 300 mAh g^{-1} a una intensidad de corriente de $37,2 \text{ mA g}^{-1}$, con eficacias del 100 % y una retención de la capacidad durante el ciclado de un 80 % [11]. Valores de capacidad de $\sim 200 \text{ mAh g}^{-1}$, a intensidades de corriente muy elevadas de 3 A g^{-1} , han sido medidos por Subramanian y col. para ánodos de NFCs con morfología tipo bambú [12]. NFCs con estructura *platelet* y diferentes diámetros, antes y después de tratamientos térmicos a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ y $2800 \text{ }^\circ\text{C}$, fueron investigadas por H. Habazaki y col. Los resultados de este trabajo demostraron que la disminución del diámetro de las NFCs conlleva, como era de esperar, un incremento de la capacidad suministrada por la batería debido a que la distancia que tienen que recorrer los iones Li^+ en el proceso de intercalación/des-intercalación es menor, reduciendo en consecuencia el tiempo de difusión considerablemente. Por el contrario, el incremento de la temperatura de tratamiento de

las NFCs provocó una disminución de la capacidad debido a la formación de *loops* en los bordes de planos grafiticos que limita la intercalación de iones Li^+ . Por tanto, los valores de capacidad más altos ($\sim 150 \text{ mAh g}^{-1}$ a intensidades de corriente de 2 A g^{-1}) fueron obtenidos con las NFCs de menor diámetro y tratadas a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [13]. Al igual que los NTCs, las NFCs han sido empleadas como matriz para reducir el estrés producido por el cambio brusco de volumen en ánodos de otros materiales, principalmente, de silicio.

3.3. Grafeno

El grafeno, ya sea monocapa o multicapa, está siendo estudiado para su utilización en los ánodos de las BILs teniendo en cuenta la teórica posibilidad de insertar los iones Li^+ en ambas caras de la lámina aromática. Su comportamiento en este tipo de baterías va a depender del número de capas y de la cantidad de bordes de plano, es decir, sitios activos, y por tanto, los resultados publicados en cuanto a capacidad y demás parámetros electroquímicos varían en un rango muy amplio. Así por ejemplo, E .J. Yoo y col. utilizaron grafeno preparado en forma de *nanosheets* y consiguieron capacidades de 300 mAh g^{-1} a una intensidad de corriente de $0,05 \text{ A g}^{-1}$ [14]. Por su parte, Z. S. Wu y col. llevaron a cabo un estudio en el cual el grafeno estaba dopado con diferentes heteroátomos, N y B, dando lugar a capacidades de $\sim 200 \text{ mAh g}^{-1}$ a una intensidad de corriente excepcionalmente alta (25 A g^{-1}) [15], mientras que D. Wang y col. estudiaron un material compuesto grafeno- SnO_2 nanométrico que proporcionó capacidades de 600 mAh g^{-1} a 10 mA g^{-1} . [16]

A la vista de los resultados obtenidos en los estudios llevados a cabo con los diferentes nanomateriales de carbono como ánodos en BILs se puede concluir que las prestaciones son comparables e incluso superiores a las del grafito. Sin embargo, el principal hándicap para su aplicación en BILs comerciales es la complejidad de la preparación de algunos nanomateriales de carbono, y en consecuencia el elevado coste, que complica un posible escalado en el proceso de producción.

4. Referencias

- [1] Lavela Cabello P, Tirado Coello JL. Baterías de ión-litio. Pedro Lavela y José Luis Tirado Eds. *Baterías avanzadas*. Universidad de Córdoba: Servicio de Publicaciones, 213-246, 1999.
- [2] Sapru V. Frost & Sullivan, Analysis of the global lithium-ion battery market: growth opportunities and market outlook. In: Sullivan F, editor. <http://www.frost.com/> LONDON - Junio, 2014.
- [3] Ozawa K. *Lithium ion rechargeable batteries: materials, technology and new applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [4] Yoshio M, Brodd RJ, Kozawa A. *Lithium-ion batteries: science and technologies*. Springer, New York, 2009.
- [5] Abu-Lebdeh Y, Davidson I. *Nanotechnology for lithium-ion batteries*. Springer, 2013.
- [6] Bruce PG, Scrosati B, Tarascon JM. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie* 2008; 47: 2930-2946.
- [7] Lahiri I, Choi W. Carbon nanostructures in lithium ion batteries: past, present, and future. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2013; 38: 128–166.
- [8] Welna DT, Qu L, Taylor BE, Dai L, Durstock MF. Vertically aligned carbon nanotube electrodes for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2011; 196: 1455–1460.
- [9] Cui LF, Hu L, Choi JW and Cui Y. Light-weight free-standing carbon nanotube-silicon films for anodes of lithium ion batteries. *ACSNano* 2010; 4: 3671–3678.
- [10] Hyder MN, Lee SW, Cebeci FC, Schmidt DJ, Shao-Horn Y, Hammond PT. Layer-by-layer assembled polyaniline nanofiber/multiwall carbon nanotube thin film electrodes for high-power and high-energy storage applications. *ACSNano* 2011; 5: 8552–8561.
- [11] Caméan 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. *J Power Sources* 2012; 98: 303–307.
- [12] Subramanian V, Zhu H, Wei B. High Rate Reversibility anode materials of lithium batteries from vapor-grown carbon nanofibers. *J. Phys. Chem B* 2006; 110: 7178–7183.
- [13] Habazaki H, Kiri M, Konno H. High rate capability of carbon nanofilaments with platelet structure as anode materials for lithium ion batteries. *Electrochem Commun* 2006; 8: 1275–1279
- [14] Yoo EJ, Kim JD, Hosono E, Zhou HS, Kudo T, Honma I. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Lett* 2008; 8: 2277-2282.
- [15] Wu ZS, Ren W, Xu L, Li F, Cheng HM. Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries. *ACSNano* 2011; 5: 5463–5471.
- [16] Wang D, Kou R, Choi D, Yang Z, Nie Z, Li J, Saraf LV, Hu D, Zhang J, Graff GL, Liu J, Pope MA and Aksay IA. Ternary self-assembly of ordered metal oxide-graphene nanocomposites for electrochemical energy storage. *ACSNano* 2010; 4 : 1587–1595.