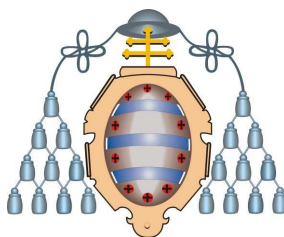


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica



**PREPARACIÓN DE MATERIALES GRAFÍTICOS:
APLICACIÓN COMO ÁNODOS
EN BATERÍAS DE IÓN-LITIO**

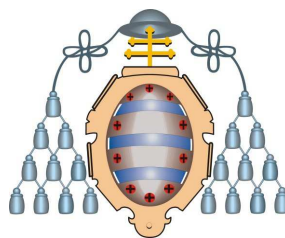
TESIS DOCTORAL

Ignacio Cameán Martínez

2011

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica



**PREPARACIÓN DE MATERIALES GRAFÍTICOS:
APLICACIÓN COMO ÁNODOS
EN BATERÍAS DE IÓN-LITIO**

**Memoria presentada para optar al grado de
Doctor por la Universidad de Oviedo**

Ignacio Cameán Martínez

2011

INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN, CSIC

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a la doctora Ana Beatriz García Suárez por su apoyo, asesoramiento y ayuda en la interpretación de los resultados y la corrección de esta Tesis Doctoral. Además, quisiera resaltar su calidad humana demostrando ser persona ante todo.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por permitir realizar este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón, y especialmente a la dirección de este centro.

A los Ministerios de Educación y Ciencia (MEC) y Ciencia e Innovación (MICINN) por la concesión, respectivamente, de una beca predoctoral FPI y un contrato de investigación para la realización de esta Tesis Doctoral.

Al grupo de investigación “Química y Electroquímica de los Materiales Inorgánicos” del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba (España), por permitirme realizar una estancia.

Al Departamento de Química-Física de la Universidad de Córdoba y al Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química por permitirme hacer parte de los cursos de su programa de doctorado.

Este trabajo ha sido llevado a cabo con financiación procedente de los proyectos del Plan Nacional de I+D+i 2004-2007, Programa Nacional de Materiales (MAT 2004-01094) del Ministerio de Educación y Ciencia; Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación 2007-2009 del Principado de Asturias (PC07-14) y Plan Nacional de I+D+i 2008-2011, Programa Nacional de Energía (ENE2008-06516-CO3-03), del Ministerio de Ciencia e Innovación.

A la Dra. María Esther García Díaz por su apoyo y ayuda, resaltando también su calidad humana.

A Miguel Cabielles Ondina e Iván Castro Lorenzo por la ayuda prestada en la realización de este trabajo.

A mis compañeros/as del INCAR con los cuales tuve el placer de compartir parte de mi tiempo durante estos años (despacho, café, comida, partidos de fútbol, etc). Quisiera destacar a Marian, Luismi, Robo, Elena, Alba, Marga, Patricia y Noelia, y sobre todo, a Miguel, Iván, Toño, Roberto, Jorge, Rebeca y Eduardo.

A mis amigos/as, por permitirme desconectar fácilmente y disfrutar de la vida.

Y, por supuesto, a mi familia y Silvia, por estar ahí siempre, para lo bueno y lo malo.

A MIS PADRES

RESUMEN

Las baterías de ión-litio son sistemas de almacenamiento de energía de alto rendimiento, bajo coste y versátiles que se utilizan en múltiples aparatos portátiles. El atractivo inherente a una batería de ión-litio es la utilización de electrodos de intercalación que son capaces de insertar de forma reversible iones litio dentro de su estructura. Estas baterías utilizan como ánodos materiales de carbono, generalmente, grafitos sintéticos. El **Objetivo Final** de esta **Tesis Doctoral** es utilizar materiales grafiticos preparados a partir de diferentes precursores (antracitas, concentrados de inquemados de cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón y nanofibras de carbono generadas en la descomposición catalítica de gas metano para la producción de hidrógeno) como ánodos en baterías de ión-litio. Todos ellos fueron grafitizados en el intervalo de temperaturas 1800-2900 °C. Los materiales grafiticos preparados fueron caracterizados, determinándose sus propiedades estructurales (grado de orden estructural y de orientación de los microcristales), texturales (área superficial y porosidad) y eléctricas (conductividad), todas ellas relacionadas con su comportamiento como ánodo en las baterías de ión-litio que se evaluó en función de los parámetros electroquímicos de la batería (capacidad reversible e irreversible, ciclabilidad y eficacia). Además, se estudió la relación entre dichos parámetros y las propiedades de los materiales. Finalmente, se llevó a cabo un estudio comparativo de las propiedades electroquímicas de los materiales grafiticos con las correspondientes a grafitos sintéticos que están siendo utilizados como ánodos en baterías de ión-litio comerciales.

Las prestaciones de las baterías, en cuanto a capacidad reversible, ciclabilidad, capacidad irreversible y eficacia del ciclado, empleando como electrodos de trabajo materiales grafiticos preparados a partir de los concentrados de inquemados de cenizas volantes y de las nanofibras de carbono, y grafitos sintéticos de referencia que se usan en la manufactura de dichas baterías son totalmente comparables. Por tanto, la utilización de estos materiales grafiticos como ánodos en las baterías de ión-litio es, en principio, viable. La capacidad reversible de la batería tiende a aumentar con el orden estructural del material siendo por tanto un factor determinante para la optimización de estos sistemas de almacenamiento de energía eléctrica. Sin embargo, cuando se emplean materiales grafiticos con elevado grado de desarrollo de la estructura cristalina, otros factores no estructurales, tales como la morfología y el tamaño de partícula también influyen en la capacidad reversible suministrada por la batería. En general, la ciclabilidad de las baterías con los materiales preparados a partir de los diferentes precursores es excelente, con independencia del grado de orden estructural del material considerado. Una vez formada la capa pasivante, la intercalación/desintercalación de los iones litio en este tipo de materiales grafiticos transcurre de forma casi totalmente reversible, siempre que la porosidad se mantenga por debajo de unos límites. La eficacia del ciclado de la batería mejora al aumentar el grado de orden estructural del material, tanto por lo que respecta al valor inicial como al número de ciclo al cual dicha eficacia alcanza ~ 100 %, lo cual está directamente relacionado con la disminución de la porosidad.

SUMMARY

Lithium-ion batteries are versatile, high performance and low cost energy storage systems. These batteries have turned into fundamental components for most of the portable electronic devices. The inherent attractive for lithium-ion batteries is the use of intercalation electrodes which can insert lithium ions in a reversible way inside their structure. Lithium-ion batteries use carbon materials, mainly, synthetic graphite as anode. The **Final Objective** of this **Thesis** is to use graphitic materials prepared from different precursors (anthracites, unburned carbon concentrates from coal combustion fly ashes and carbon nanofibers obtained in the catalytic decomposition of methane to produce hydrogen) as anodes in lithium-ion batteries. The graphitic materials were prepared by heating the precursors in the temperature interval 1800-2900 °C. The materials were then characterized by determining their structural (degree of structural order and orientation of the graphitic domains), electrical (conductivity) and textural (surface area and porosity) properties. Subsequently, the performance of these graphitic materials as anodes in the lithium-ion batteries was evaluated by means the electrochemical parameters (reversible and irreversible capacity, ciclability and efficiency). Moreover, the relation between these parameters and the materials properties was also studied. Finally, a comparative study of electrochemical properties of the graphitic materials prepared in this work and those of synthetic graphites which are currently been employed as anodic materials for commercial lithium-ion batteries was carried out.

In terms of reversible capacity, ciclability, irreversible capacity and efficiency of cycle, the battery performance by using as working electrodes the graphitic materials obtained from the unburned carbon concentrates and the carbon nanofibers, and the synthetic graphites of reference are absolutely comparable. Therefore, the application of these graphitic materials as anodes in lithium-ion batteries appears feasible. An increase of the battery reversible capacity with the structural order of the materials was observed, thus being an important factor to optimize these energy storage systems. However, for materials with a high degree of crystallinity, other no structural factors such as morphology and particle size, were also found to influence on the reversible capacity finally provided by the battery. Generally, the battery ciclability with the graphitic materials prepared is excellent; in addition, it was found to be independent of the materials structural order. After the SEI (Solid Electrolyte Interface) formation, lithium ions intercalation/deintercalation into the graphene layers occurs in almost a reversible way whenever the material porosity was below a specific value. An increase of the degree of structural order of the material lead to an improvement of the battery cycling efficiency, thus increasing the initial efficiency value and lowering the cycle number at which the efficiency reaches ~ 100 %. This effect is directly related with the decreasing of the material porosity.

ÍNDICES

ÍNDICE GENERAL

1.- INTRODUCCIÓN GENERAL.....	3
1.1.- Baterías: sistemas de almacenamiento de energía.....	3
1.2.- Baterías de ión-litio: una fuente de energía alternativa.....	9
1.3.- Materiales de carbono: ánodos en baterías de ión-litio.....	14
1.4.- Intercalación electroquímica de litio en materiales de carbono.....	15
<i>1.4.1.- Materiales grafíticos.....</i>	<i>15</i>
<i>1.4.2.- Materiales de carbono desordenados.....</i>	<i>18</i>
<i>1.4.3.- Materiales grafíticos/materiales de carbono desordenados: estudio comparativo</i>	<i>19</i>
1.5.- Grafito: propiedades y clases.....	20
1.6.- Grafito sintético: preparación y precursores.....	23
1.7.- Precursores alternativos de grafito sintético.....	29
<i>1.7.1.- Antracitas.....</i>	<i>29</i>
<i>1.7.2.- Inquemados de cenizas volantes.....</i>	<i>32</i>

<i>1.7.3.- Nanofibras de carbono (CNFs) procedentes de la descomposición catalítica de gas natural.....</i>	34
1.8.- Caracterización estructural de materiales grafiticos.....	36
<i>1.8.1.- Difracción de rayos X (DRX)</i>	36
<i>1.8.2.- Espectroscopía Raman.....</i>	38
1.9.- Conductividad eléctrica de materiales grafiticos en polvo.....	41
1.10.- Caracterización electroquímica de materiales grafiticos.....	43
1.11.- Utilización de materiales grafiticos como ánodos en baterías de ión-litio: estado del arte	46
2.- OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO.....	55
3.- MATERIALES Y METODOLOGÍA.....	63
3.1.- Materiales de partida.....	63
<i>3.1.1.- Antracitas.....</i>	63
<i>3.1.2.- Concentrados de quemados de cenizas volantes.....</i>	64
<i>3.1.3.- Nanofibras de carbono.....</i>	64
3.2.- Metodología.....	66
<i>3.2.1.- Técnicas analíticas.....</i>	66

3.2.1.1.- <i>Análisis inmediato y elemental de las antracitas</i>	66
3.2.1.2.- <i>Determinación del contenido en inquemados en los concentrados de inquemados</i>	67
3.2.1.3.- <i>Análisis de elementos inorgánicos</i>	67
3.2.2.- <i>Tratamientos a alta temperatura</i>	69
3.2.2.1.- <i>Carbonización: procedimiento</i>	69
3.2.2.2.- <i>Grafitización: procedimiento</i>	69
3.2.2.3.- <i>Nomenclatura de los materiales grafiticos</i>	72
3.2.3.- <i>Técnicas instrumentales de caracterización estructural</i>	72
3.2.3.1.- <i>Difracción de rayos X</i>	73
3.2.3.2.- <i>Espectroscopia Raman</i>	76
3.2.4.- <i>Conductividad eléctrica: fundamento y metodología</i>	77
3.2.5.- <i>Textura (área superficial y porosidad)</i>	83
3.2.6.- <i>Técnicas electroquímicas</i>	83
3.2.6.1.- <i>Preparación de los electrodos</i>	83
3.2.6.1.1.- <i>Método slurry</i>	83
3.2.6.1.2.- <i>Método esprayado</i>	84
3.2.6.2.- <i>Montaje de las baterías (modelo Swagelok)</i>	84
3.2.6.3.- <i>Determinación de los parámetros electroquímicos</i>	86
4.- <i>MATERIALES GRAFÍTICOS PREPARADOS A PARTIR DE LAS ANTRACITAS</i>	89
4.1.- <i>Composición y rango de las antracitas</i>	89
4.2.- <i>Propiedades estructurales de los materiales</i>	93

4.3.- Propiedades eléctricas de los materiales: conductividad.....	100
4.4.- Propiedades texturales de los materiales: superficie específica (BET).....	101
4.5.- Propiedades electroquímicas de los materiales.....	103
<i>4.5.1.- Capacidad reversible y ciclabilidad.....</i>	<i>103</i>
<i>4.5.2.- Capacidad irreversible.....</i>	<i>113</i>
<i>4.5.3.- Eficacia del ciclado.....</i>	<i>115</i>
4.6.- Conclusiones.....	117
5.- MATERIALES GRAFÍTICOS PREPARADOS A PARTIR DE LOS CONCENTRADOS DE INQUEMADOS DE CENIZAS VOLANTES.....	121
5.1.- Composición de los concentrados de inquemados (CIQ).....	121
5.2.- Propiedades estructurales de los materiales.....	124
5.3.- Propiedades eléctricas de los materiales: conductividad.....	130
5.4.- Propiedades texturales de los materiales: superficie específica (BET) y volumen de poro.....	132
5.5.- Propiedades electroquímicas de los materiales.....	134

5.5.1.- <i>Capacidad reversible y ciclabilidad</i>	134
5.5.2.- <i>Capacidad irreversible</i>	142
5.5.3.- <i>Eficacia del ciclado</i>	144
5.6.- Conclusiones	146
6.- MATERIALES GRAFÍTICOS PREPARADOS A PARTIR DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO	151
6.1.- Propiedades estructurales, texturales y eléctricas de los materiales	152
6.1.1.- <i>Influencia de la temperatura de tratamiento</i>	152
6.1.2.- <i>Influencia de los metales presentes en las nanofibras de carbono</i> ..	164
6.2.- Propiedades electroquímicas de los materiales CNF01-NiCuX/2800, CNF02-NiCuSiY/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900	177
6.2.1.- <i>Capacidad reversible y ciclabilidad</i>	177
6.2.2.- <i>Capacidad irreversible</i>	187
6.2.3.- <i>Eficacia del ciclado</i>	189
6.3.- Conclusiones	190
7.- MATERIALES GRAFÍTICOS PREPARADOS Y GRAFITOS SINTÉTICOS: ESTUDIO COMPARATIVO	195

7.1.- Capacidad reversible y ciclabilidad: estudio comparativo.....	196
7.2.- Capacidad irreversible: estudio comparativo.....	204
7.3.- Eficacia del ciclado: estudio comparativo.....	206
8.- CONCLUSIONES GENERALES.....	211
9.- BIBLIOGRAFÍA.....	215
PUBLICACIONES.....	247

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	<i>Parámetros de medida utilizados para el análisis por DRX de las muestras.....</i>	75
Tabla 4.1	<i>Análisis inmediato y elemental: antracitas ATO, AF y AL.....</i>	90
Tabla 4.2	<i>Parámetros de rango y rango: antracitas ATO, AF y AL.....</i>	91
Tabla 4.3	<i>Concentraciones de los elementos Mg, Al, Si, Fe y K en las antracitas ATO, AF y AL (g elemento/100 g materia orgánica).....</i>	93
Tabla 4.4	<i>Distancia entre planos, d_{002}, tamaños de cristal, L_c y L_a, intensidad relativa de la banda D, I_D/I_b, y anchura de la banda G, W_G: materiales ATO/2400-2800, AF/2400-2800 y AL/2000-2800.....</i>	96
Tabla 4.5	<i>Conductividad eléctrica a 100 MPa: materiales ATO/2400-2800, AF/2400-2800 y AL/2000-2800.....</i>	100
Tabla 4.6	<i>Superficie específica (BET): materiales ATO/2400-2800, AF/2400-2800 y AL/2000-2800.....</i>	102
Tabla 4.7	<i>Capacidad irreversible: materiales ATO/2400-2800, AF/2400-2800 y AL/2000-2800.....</i>	113
Tabla 5.1	<i>Contenido en inquemados (IQ) y análisis de carbono: concentrados de inquemados A/CVP, B/CIQ1 y B/CIQ5.....</i>	122

Tabla 5.2	<i>Concentraciones de los elementos Mg, Al, Si, Fe y K en los concentrados de inquemados A/CVP, B/CIQ1 y B/CIQ5 (g elemento/100 g materia orgánica).....</i>	123
Tabla 5.3	<i>Distancia entre planos, d_{002}, tamaños de cristal, L_c y L_a, intensidad relativa de la banda D, I_D/I_b, y anchura de la banda G, W_G: materiales A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600.....</i>	127
Tabla 5.4	<i>Conductividad eléctrica a 60 MPa: materiales A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600.....</i>	131
Tabla 5.5	<i>Superficie específica (BET) y volumen de microporo: materiales A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600.....</i>	133
Tabla 5.6	<i>Coefficientes de correlación (R^2) entre la capacidad reversible de la batería y los parámetros cristalinos, d_{002} y L_c, y Raman, I_D/I_b, de los materiales grafiticos.....</i>	137
Tabla 5.7	<i>Capacidad irreversible: materiales A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600.....</i>	143
Tabla 6.1	<i>Distancia entre planos, d_{002}, tamaños de cristal, L_c y L_a, intensidad relativa de la banda D, I_D/I_b, y anchura de la banda G, W_G: materiales CNF01-NiCuX/2400-2800 (X: Al, Mg, Si o Ti) y nanofibras de carbono de partida.....</i>	153
Tabla 6.2	<i>Distancia entre planos, d_{002}, tamaños de cristal, L_c y L_a, intensidad relativa de la banda D, I_D/I_b, y anchura de la banda G, W_G: materiales CNF02-NiCuSiY/2400-2800 (Y: 1-5) y nanofibras de carbono de partida.....</i>	154
Tabla 6.3	<i>Propiedades texturales: materiales CNF01-NiCuX/2400-2800 (X: Al, Mg, Si o Ti) y nanofibras de carbono de partida.....</i>	158

Tabla 6.4	<i>Propiedades texturales: materiales CNF02-NiCuSiY/2400-2800 (Y: 1-5) y nanofibras de carbono de partida.....</i>	159
Tabla 6.5	<i>Conductividad eléctrica a 100 MPa: materiales CNF01-NiCuX/2800 (X: Al, Mg, Si o Ti; h ~ 1,5 cm).....</i>	161
Tabla 6.6	<i>Conductividad eléctrica a 100 MPa: materiales CNF02-NiCuSiY/2400-2800 (Y: 1-5; h ~ 1,5 cm).....</i>	162
Tabla 6.7	<i>Composición elemental: nanofibras de carbono de las series CNF01 y CNF02.....</i>	165
Tabla 6.8	<i>Distancia entre planos, d_{002}, tamaños de cristal, L_c y L_a, intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t y anchura de la banda G, W_G: materiales CNF02-NiCuSi5/2400-2800, CNF02-NiCuSiZ/2400-2900 (Z: 6, 10 o 15), CNF02-NiCuSiA/2400 y CNF02-NiCuSiA15/2400-2800, y nanofibras de carbono de partida CNF02-NiCuSi5 y CNF02-NiCuSiA.....</i>	169
Tabla 6.9	<i>Propiedades texturales y contenido en especies metálicas: materiales CNF02-NiCuSi5/2400-2800, CNF02-NiCuSiZ/2400-2800 (Z: 6, 10 o 15) y CNF02-NiCuSiA/2400.....</i>	175
Tabla 6.10	<i>Conductividad eléctrica a 100 MPa: materiales CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800 (Z: 6, 10 o 15).....</i>	176
Tabla 6.11	<i>Capacidad irreversible: materiales CNF01-NiCuX/2800, CNF02-NiCuSiY/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800.....</i>	188
Tabla 7.1	<i>Distancia entre planos, d_{002}, tamaños de cristal, L_c y L_a, intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t, superficie BET y conductividad eléctrica: grafitos sintéticos GS1 y GS2.....</i>	198
Tabla 7.2	<i>Capacidad irreversible: materiales A/CVP72700, B/CIQ5/2600, CNF01-NiCuSi15/2800 y grafitos sintéticos GS1 y GS2.....</i>	205

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	<i>Esquema de la celda de Daniell.....</i>	5
Figura 1.2	<i>Energía específica, densidad de energía y voltaje de diferentes tipos de baterías.....</i>	7
Figura 1.3	<i>Esquema del mecanismo de funcionamiento de una celda de ión-litio.....</i>	10
Figura 1.4	<i>Estructura cristalina del compuesto de intercalación de litio en el grafito LiC_6: (a) vista paralela y (b) vista perpendicular de las láminas aromáticas.....</i>	16
Figura 1.5	<i>Voltaje vs capacidad: 1^{er} ciclo descarga-carga de un grafito.....</i>	18
Figura 1.6	<i>Voltaje vs capacidad: 1^{er} ciclo descarga-carga y 2^a carga de un material de carbono desordenado.....</i>	19
Figura 1.7	<i>Estructura cristalina del grafito hexagonal.....</i>	21
Figura 1.8	<i>Diagrama esquemático de valores de resistividad eléctrica de distintos materiales</i>	22
Figura 1.9	<i>Modelo de formación de la estructura grafitica.....</i>	25
Figura 1.10	<i>Estructuras modelo de carbonizados de precursores (a) no grafitizables y (b) grafitizable.....</i>	26
Figura 1.11	<i>Estructura modelo del carbonizado de una antracita grafitizable.....</i>	30
Figura 1.12	<i>Perfil de DRX de un grafito sintético.....</i>	38

Figura 1.13	<i>Espectros Raman de 1^{er} y 2^o orden de un grafito sintético.....</i>	40
Figura 3.1	<i>Fotografía del horno eléctrico de grafitización.....</i>	70
Figura 3.2	<i>Esquema del interior del horno de grafitización.....</i>	71
Figura 3.3	<i>Esquema del dispositivo de medida de la conductividad eléctrica de los materiales en polvo.....</i>	77
Figura 3.4	<i>Conductividad eléctrica frente a la altura de la columna de la muestra a distintas presiones del material B/CIQ1/2500..</i>	80
Figura 3.5	<i>Conductividad eléctrica frente a presión: materiales A/CVP/1800-2700.....</i>	82
Figura 3.6	<i>Modelos de celda Swagelok de (a) dos electrodos y (b) tres electrodos.....</i>	85
Figura 4.1	<i>Perfiles de DRX: materiales AL/2000-2800.....</i>	94
Figura 4.2	<i>Espectros Raman de 1^{er} y 2^o orden: materiales AL/2000-2800.....</i>	98
Figura 4.3	<i>Capacidad de descarga vs número de ciclos: materiales AF/2400-2800 (Método slurry).....</i>	104
Figura 4.4	<i>Capacidad de descarga vs número de ciclos: materiales AF/2400-2800 (Método esprayado).....</i>	105
Figura 4.5	<i>Capacidad de descarga vs número de ciclos: materiales ATO/2400-2800.....</i>	106
Figura 4.6	<i>Capacidad de descarga vs número de ciclos: materiales AL/2000-2800.....</i>	107
Figura 4.7	<i>Relación entre la capacidad reversible de la batería (50 ciclos) y los tamaños de cristal, L_c y L_a, de los materiales grafiticos.....</i>	108

Figura 4.8	<i>Potencial vs capacidad durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga y la 2^a descarga: materiales ATO/2800, AF/2800 y AL/2800.....</i>	110
Figura 4.9	<i>1^a intercalación-desintercalación de iones Li⁺: materiales ATO/2800, AF/2800 y AL/2800.....</i>	111
Figura 4.10	<i>Capacidad diferencial durante el 1^{er} ciclo vs potencial: materiales ATO/2800, AF/2800 y AL/2800.....</i>	112
Figura 4.11	<i>Eficacia durante los diez primeros ciclos de descarga/carga: materiales AF/2400, AF/2600 y AF/2800...</i>	115
Figura 4.12	<i>Eficacia durante los diez primeros ciclos de descarga/carga: materiales ATO/2800, AF/2800 y AL/2800.</i>	116
Figura 5.1	<i>Perfiles de DRX: materiales B/CIQ5/1800-2600.....</i>	125
Figura 5.2	<i>Espectros Raman de 1^{er} y 2^o orden: materiales B/CIQ5/1800-2600.....</i>	129
Figura 5.3	<i>Capacidad de descarga vs n^o de ciclos: materiales A/CVP/1800-2700.....</i>	134
Figura 5.4	<i>Capacidad de descarga vs n^o de ciclos: materiales B/CIQ1/2000-2600.....</i>	135
Figura 5.5	<i>Capacidad de descarga vs n^o de ciclos: materiales B/CIQ5/1800-2600.....</i>	136
Figura 5.6	<i>Potencial vs capacidad durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga y la 2^a descarga: materiales A/CVP/1800, A/CVP/2300 y A/CVP/2700.....</i>	138
Figura 5.7	<i>1^a intercalación-desintercalación de iones Li⁺: materiales A/CVP/1800, A/CVP/2300 y A/CVP/2700.....</i>	139
Figura 5.8	<i>1^a intercalación-desintercalación de iones Li⁺: materiales B/CIQ1/2600, B/CIQ5/2600 y A/CVP/2700.....</i>	140

Figura 5.9	<i>Capacidad diferencial durante el 1^{er} ciclo vs potencial: materiales B/CIQ1/2600, B/CIQ5/2600 y A/CVP/2700.....</i>	141
Figura 5.10	<i>Eficacia durante los diez primeros ciclos de descarga/carga: materiales A/CVP/1800, A/CVP/2300 y A/CVP/2700.....</i>	145
Figura 5.11	<i>Eficacia durante los diez primeros ciclos de descarga/carga: materiales B/CIQ1/2600, B/CIQ5/2600 y A/CVP/270.....</i>	145
Figura 6.1	<i>Espectros Raman de 1^{er} y 2^o orden: materiales CNF02-NiCuSi5/1800-2800 y nanofibra de carbono de partida CNF02-NiCuSi5.....</i>	157
Figura 6.2	<i>Relación entre la conductividad eléctrica y la anchura de la banda G, W_G de los materiales gráfiticos preparados a partir de las nanofibras de carbono en el intervalo de temperaturas 2400-2800 °C.....</i>	163
Figura 6.3	<i>Perfiles de DRX: materiales CNF01-NiCuTi/2400-2800.....</i>	167
Figura 6.4	<i>Perfiles de DRX: materiales CNF02-NiCuSi5/1800-2800.....</i>	171
Figura 6.5	<i>Perfiles de DRX: materiales CNF02-NiCuSi15/2400-2800...</i>	172
Figura 6.6	<i>Capacidad de descarga vs n^o de ciclos: materiales CNF01-NiCuX/2800 (X: Al, Mg, Si o Ti).....</i>	178
Figura 6.7	<i>Capacidad de descarga vs n^o de ciclos: materiales CNF02-NiCuY/2800 (Y: 1-5).....</i>	178
Figura 6.8	<i>Capacidad de descarga vs n^o de ciclos: materiales CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900 (Z: 6, 10, o 15).....</i>	180
Figura 6.9	<i>Potencial vs capacidad durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga y la 2^a descarga: materiales CNF01-NiCuX/2800 (X: Al, Mg, Si o Ti).....</i>	182

Figura 6.10	<i>Potencial vs capacidad durante 1^{er} ciclo de descarga/carga y 2^a descarga: materiales CNF02-NiCu5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900 (Z: 6, 10 o 15).....</i>	183
Figura 6.11	<i>1^a intercalación-desintercalación de iones Li⁺: materiales CNF01-NiCuX/2800(X: Al, Mg, Si o Ti).....</i>	184
Figura 6.12	<i>1^a intercalación-desintercalación de iones Li⁺: materiales CNF02-NiCu5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900 (Z: 6, 10 o 15).....</i>	184
Figura 6.13	<i>Capacidad diferencial durante el 1^{er} ciclo vs potencial: materiales CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900 (Z: 6, 10 o 15).....</i>	186
Figura 6.14	<i>Eficacia durante los diez primeros ciclos de descarga/carga: materiales CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900 (Z: 6, 10 o 15).....</i>	190
Figura 7.1	<i>Capacidad de descarga vs n^o de ciclos: materiales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, y grafitos sintéticos GS1 y GS2.....</i>	196
Figura 7.2	<i>Imágenes SEM: materiales A/CVP/2700 y B/CIQ5/2600, y grafito sintético GS1.....</i>	200
Figura 7.3	<i>Potencial vs capacidad durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga y 2^a descarga: materiales A/CVP/270, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, y grafitos sintéticos GS1 y GS2.....</i>	201
Figura 7.4	<i>1^a intercalación-desintercalación de iones Li⁺: materiales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, y grafitos sintéticos GS1 y GS2.....</i>	202
Figura 7.5	<i>Capacidad diferencial durante el 1^{er} ciclo vs potencial: teriales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, y grafitos sintéticos GS1 y GS2.....</i>	203

- Figura 7.6** *Eficacia durante los diez primeros ciclos de descarga/carga: materiales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, y grafitos sintéticos GS1 y GS2.....* 207

ABREVIATURAS y SÍMBOLOS

A	Amperio
A	Sección de la muestra
A/CVP	Concentrados de inquemados de las cenizas volantes de la central térmica A
AF	Antracita Feisolín-Paulina
AL	Antracita Pozo Aller
ASA	Área Superficial Activa
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATO	Antracita Tormaleo
B/CIQ1,5	Concentrados de inquemados de las cenizas volantes de la central térmica B
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BSU	Unidad básica estructural
C/x	Velocidad C
CDM	Descomposición catalítica de metano
CDNG	Descomposición catalítica de gas natural
CIQ	Concentrado de inquemados
Cirr	Capacidad irreversible
cm	centímetro
cm⁻¹	Unidad de número de onda
cm³	Centímetro cúbico
CNF	Nanofibra de carbono
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas

D	Banda D espectro Raman de 1 ^{er} orden (~1360 cm ⁻¹)
D'	Banda D' espectro Raman de 1 ^{er} orden (~1620 cm ⁻¹)
d₀₀₂	Distancia entre planos
dC/dV	Capacidad diferencial
DEC	Dietil carbonato
DMC	Dimetil carbonato
DRX	Difracción de rayos X
EA	Espectrometría atómica
EC	Etilen carbonato
FRX	Fluorescencia de rayos X
G	Banda G o gráfica espectro Raman de 1 ^{er} orden (~1580 cm ⁻¹)
g	Gramo
g_{cat}	Gramos de catalizador
G'	Banda G espectro Raman de 2 ^o orden (~2700-2730 cm ⁻¹)
G'₁	Banda G' ₁ espectro Raman de 2 ^o orden
G'₂	Banda G' ₂ espectro Raman de 2 ^o orden
GIC	Graphite Intercalation Compounds
GS1	Grafito sintético
GS2	Grafito sintético
h	Altura de la columna de muestra
h	Hora
HOPG	Grafito pirolítico altamente ordenado

HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
<i>I</i>	Intensidad de corriente
I_D/I_t	Intensidad relativa de la banda D del espectro Raman
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo
INCAR	Instituto Nacional del Carbón
IQ	Inquemados
ISO	Internacional Standard Organization
<i>K</i>	Constante de Warren
K	Kelvin
kg	Kilogramo
km	Kilómetro
kV	Kilovoltio
kW	Kilowatio
l	Litro
L_a	Tamaño medio microcristal dirección eje a (plano basal)
L_c	Tamaño medio microcristal dirección eje c (plano normal)
<i>m</i>	Masa
m	metro
m.s.	Muestra seca
m.s.c.	Muestra seca y sin cenizas
mA	Miliamperio
MCMB	Mesocarbon microbeads

mg	Miligramo
mi	milla
min	Minuto
ml	Mililitro
mm	Milímetro
MPa	Megapascal
mW	Miliwatio
N	Normal
n.c.	No calculado
nm	Nanómetro
°C	Grado centígrado
P	Presión
PAN	Poliacrilonitrilo
PC	Propilen carbonato
PFA	Perfluoroalcoxi
PI	Poliimida
ppm	Partes por millón
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVC	Policloruro de vinilo
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
R	Resistencia eléctrica
R²	Coefficiente de correlación lineal
RF-ICP	Plasma de acoplamiento inductivo por radio frecuencia
s	Segundo
S	Siemen
SEI	Solid Electrolyte Interphase

SEM	Microscopía electrónica de barrido
t	Tonelada
USA	Estados Unidos de Norte América
UNE	Una norma española
V	Voltio
VC	Cloruro de vinilo
W	Watio
W_G	Anchura de la banda G espectro Raman 1 ^{er} orden
λ	Longitud de onda
μm	Micra
σ	Conductividad eléctrica
Ω	Ohmio
$\bar{\nu}$	Frecuencia banda espectro Raman
\$	Dólar USA
β	Anchura a media altura del pico de difracción de rayos X
θ	Ángulo de difracción
φ	Potencial eléctrico
ρ	Resistividad eléctrica

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1.- Baterías: sistemas de almacenamiento de energía

La energía, la conservación del medio ambiente y la tecnología de la información han llegado a ser áreas clave en la sociedad del siglo XXI, puesto que todas ellas están íntimamente relacionadas con el desarrollo tecnológico. En concreto, la búsqueda de fuentes de energía que incrementen el bienestar de la sociedad ha sido una constante desde el principio de la civilización. En la actualidad existe una gran preocupación mundial sobre el impacto ambiental como consecuencia de la producción y el consumo de la energía que la sociedad demanda, así como sobre su utilización eficiente. El aprovechamiento de la energía producida en fuentes naturales no continuas y la búsqueda de energías alternativas no contaminantes y asequibles van unidos al desarrollo de sistemas de almacenamiento energético de alto rendimiento, versátiles y de bajo coste. Las baterías o baterías eléctricas, también denominadas acumuladores, que son dispositivos capaces de producir, almacenar y suministrar energía eléctrica, poseen características adecuadas para satisfacer estos requisitos. Originalmente, el término *Batería* fue utilizado por Benjamin Franklin para denominar genéricamente a un aparato formado por un conjunto de condensadores conectados entre sí, de forma que sus efectos eran aditivos o acumulados.

En 1801, Humphrey Davy utilizó, por primera vez, el concepto de *Batería* para referirse a un conjunto de celdas galvánicas dispuestas en serie con la finalidad de conseguir mayor potencia.¹ Una celda galvánica o unidad elemental de una batería es un dispositivo capaz de transformar la energía química en energía eléctrica y consta de dos electrodos: ánodo y cátodo, y un electrolito, ya sea líquido, sólido o en pasta. El ánodo está formado por la sustancia que espontáneamente se oxida, cediendo electrones al circuito externo; en consecuencia, debe de ser un buen agente reductor, y tener elevada conductividad eléctrica. Por el contrario, el cátodo es la especie oxidante que consume los electrones que le llegan del ánodo por el circuito externo en su reducción durante el proceso electroquímico. La función del electrolito es permitir la transferencia de iones entre los electrodos para compensar la carga; debe ser, por tanto, un buen conductor iónico. Los electrodos se sitúan en el interior de la celda, uno frente a otro, y separados por el electrolito para aprovechar al máximo la reacción de transferencia de carga que tiene lugar. En la **Figura 1.1** aparece el esquema de la celda *Daniell* que está formada por una lámina de cobre y otra de zinc introducidas en disoluciones acuosas de sulfato de cobre y sulfato de zinc, respectivamente, y unidas mediante un conductor electrónico. En esta situación, los átomos de zinc se oxidan y pasan a la disolución como iones positivos. Simultáneamente, los iones positivos de cobre que están en la disolución se reducen y se depositan como átomos de cobre metálico sobre el electrodo de cobre.

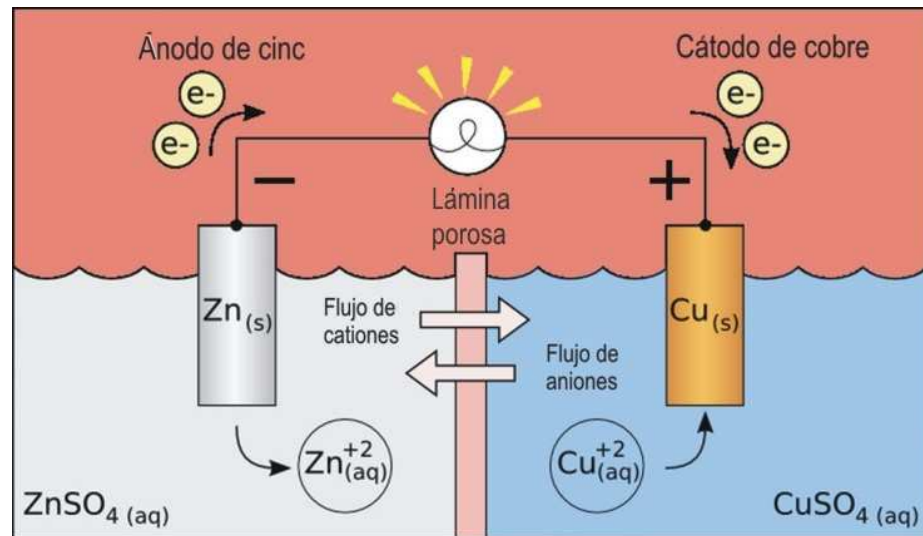


Figura 1.1 Esquema de la celda Daniell

Las baterías se clasifican en primarias y secundarias. Una batería primaria, en la cual la energía liberada proviene de sus componentes, sólo puede ser descargada una vez, y se conoce comúnmente como *pila*. Por el contrario, las baterías secundarias tienen la posibilidad de ser recargadas mediante el uso de una fuente externa de electricidad, lo que evidentemente supone un notable ahorro económico. Por tanto, la investigación en esta área se ha centrado en el desarrollo de baterías secundarias capaces de experimentar un gran número de ciclos de carga y descarga, elevada potencia y largos tiempos de descarga a precios razonables que puedan satisfacer las demandas energéticas actuales y futuras.

La primera batería recargable comercial, denominada plomo-ácido, fue desarrollada por G. Planté en 1859. En ella, plomo metálico y dióxido de plomo actúan como ánodo y cátodo, respectivamente, mientras que el electrolito está constituido por una mezcla de ácido sulfúrico y agua. Este tipo de baterías se utilizan, principalmente, en vehículos de transporte y su misión es aportar la energía inicial para la combustión del motor y suministrar la energía necesaria para el funcionamiento de los dispositivos eléctricos tales como luces, equipos de audio, elevadoras, etc. Además, tienen aplicaciones en el campo de las telecomunicaciones y en equipos de emergencia. Su vida media útil oscila entre 3 y 5 años.¹ Posteriormente, en 1899, W. Jungner introdujo un sistema basado en hidróxido de níquel como material catódico, una mezcla de cadmio y hierro en el ánodo y una disolución de hidróxido potásico en agua que actuaba como electrolito que se conoce como batería de níquel-cadmio (Ni-Cd).¹ Al igual que las baterías plomo-ácido, las baterías de Ni-Cd se utilizan para el arranque de motores, bien de vehículos u otros dispositivos eléctricos, especialmente en aquellos en los cuales es necesario desarrollar elevadas potencias o trabajar en condiciones especiales/extremas (zonas remotas, alta montaña). Además, se emplean como suministros de emergencia en caso de fallo de la red eléctrica, en vehículos eléctricos y en dispositivos eléctricos portátiles de pequeño tamaño tales como cámaras, ordenadores portátiles, herramientas, etc. Estas baterías son resistentes, poseen tiempos de vida útiles elevados, y velocidades de carga y descarga relativamente altas. Sin embargo, su coste es más elevado que el de las baterías de plomo-ácido y, además, el cadmio presenta elevada toxicidad.^{1,2} En la **Figura 1.2** aparecen, entre otros, los rangos de valores de energía específica y densidad de energía de estos dos tipos de baterías comerciales recargables cuyos potenciales varían entre 2,2 V (plomo-ácido) y 1,3 V (Ni-Cd).

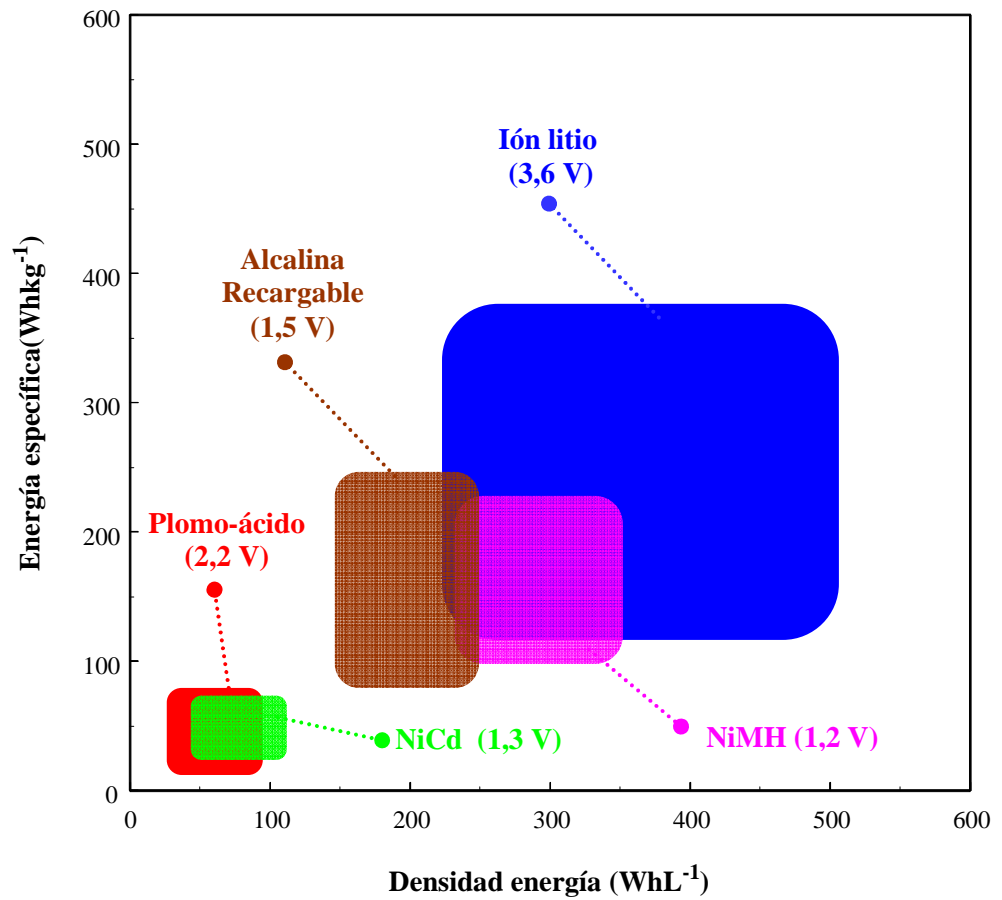


Figura 1.2 Energía específica, densidad de energía y voltaje de diferentes tipos de baterías¹⁻³

Entre los sistemas recargables de más reciente introducción, destacan las celdas híbridas de níquel e hidruro metálico (NiMH) y las baterías de litio e ión-litio cuya densidad de energía es sensiblemente superior a las baterías recargables convencionales de Ni-Cd (**Figura 1.2**). Además, evitan el empleo de cadmio cuyo uso está restringido por razones medioambientales. Las celdas

NiMH cuyo potencial de trabajo es similar a las baterías Ni-Cd utilizan un hidróxido compuesto de níquel (NiOOH) y una aleación de hidruro metálico (MH) como ánodo y cátodo, respectivamente; y su empleo se centra en equipos portátiles (cámaras digitales, ordenadores, móviles) y, a mayor escala, en vehículos híbridos o eléctricos; de hecho, este tipo de baterías suponen una de las opciones más serias para facilitar la extensión del uso del vehículo eléctrico.^{1,2}

A partir de la década de los años 70 y hasta principios de los años 90, las baterías de litio que de forma general se definen como aquellas que utilizan litio metal como electrodo negativo (ánodo) se convirtieron en una aparente solución a los problemas relacionados con la demanda de mayores densidades de energía. Al ser el litio un elemento ligero y de elevado poder reductor, este tipo de baterías proporcionan densidades de energía mucho mayores que los sistemas convencionales plomo-ácido y Ni-Cd, permitiendo alcanzar altos voltajes (**Figura 1.2**). Además, el pequeño tamaño del catión Li^+ favorece el uso de electrodos de intercalación. Sin embargo, su tiempo de vida útil es, en comparación con otros sistemas, corto debido a que los átomos de litio que se oxidan durante la descarga y pasan al electrolito en forma de cationes Li^+ abandonan regiones que difieren de aquellas en las que se depositan los iones litio que se reducen durante la carga, provocando un aumento de la reactividad del litio con el electrolito, lo que disminuye la eficacia del ciclado. Por otro lado, se forman dendritas que crecen hacia el otro electrodo pudiendo entrar en contacto y producir un cortocircuito y la posible explosión de la celda, lo que desafortunadamente, en la práctica, llegó a ocurrir, obligando a algunos fabricantes a retirar del mercado baterías con ánodos de litio. En 1990, a raíz de estos problemas surgen las primeras baterías de ión-litio. Estas baterías, cuya

descripción, prestaciones y aplicaciones se tratan en profundidad en el siguiente apartado, tienen elevada energía específica, bajo peso y buena ciclabilidad; lo que unido a sus elevados voltaje y densidad de energía (**Figura 1.2**), muy superiores ambos que los correspondientes a las baterías de níquel-cadmio, las convierte en una fuente de energía alternativa muy interesante.

1.2.- Baterías de ión-litio: una fuente de energía alternativa

El atractivo inherente a una batería de ión-litio es la utilización como electrodos de materiales que son capaces de insertar de forma reversible iones litio dentro de su estructura. Durante la carga, bajo la acción del voltaje aplicado, algunos iones litio del cátodo se desintercalan, pasando al electrolito e intercalándose posteriormente en el ánodo. De este modo, el electrodo negativo se hace más negativo y el positivo más positivo, aumentando la diferencia de potencial entre ellos, o lo que es lo mismo, el voltaje de la celda. Este efecto fuerza a los iones litio a salir del cátodo. Durante la descarga, la reacción inversa tiene lugar espontáneamente. En ambos procesos la compensación de la carga ocurre a través del circuito externo. En la **Figura 1.3** se muestra un esquema del funcionamiento de una celda de ión-litio.

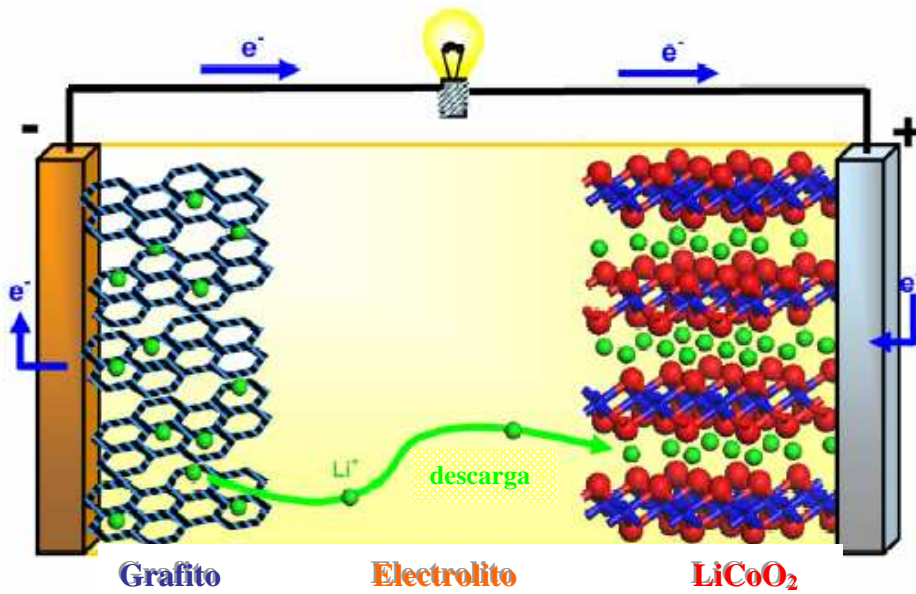
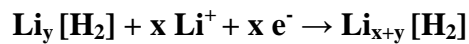


Figura 1.3 Esquema del mecanismo de funcionamiento de una celda de ión-litio

Estas baterías que se conocen como tipo *rocking chair* o *mecedora* tienen densidades de energía en el rango 100-150 Whkg⁻¹ en 500 ciclos, un voltaje nominal del 3,6 V y un voltaje de carga de 4,2 V. Desde un punto de vista cuantitativo, en los electrodos de una batería de ión-litio tienen lugar las siguientes semireacciones:



en las cuales H₁ y H₂ representan los electrodos de intercalación o redes anfitrionas.

Las baterías de ión-litio comerciales utilizan como material catódico óxidos metálicos mixtos que contienen litio con dos tipos de estructura: laminar y tridimensional basada en espinela. El primer grupo lo forman compuestos de cobalto y níquel con estequiometría LiMO_2 ; entre ellos se encuentran LiCoO_2 , de hecho el más utilizado, LiNiO_2 , LiCrO_2 y $\alpha\text{-LiAlO}_2$. Sin embargo, la reconocida toxicidad de los compuestos de cobalto y níquel, así como su elevado precio han propiciado que en los últimos años se dedicase especial atención a los compuestos tipo espinela basados en manganeso, en particular LiMn_2O_4 , de mucho menor coste y riesgo medio ambiental.¹ Los ánodos de las baterías de ión-litio comerciales son, mayoritariamente, materiales de carbono. Los diferentes tipos de materiales de carbono empleados, así como su comportamiento durante la intercalación electroquímica de los iones litio se describen en detalle en el **Apartado 1.3**. En cuanto al electrolito, habitualmente, se emplean sales de litio disueltas en un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos que tengan elevada conductividad iónica, baja viscosidad y estabilidad en un amplio rango de potencial, que son los principales requerimientos que debe cumplir este elemento de la batería. La gran mayoría de baterías emplean hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) disuelto en una mezcla de etilen carbonato (EC) y dimetil carbonato (DMC) o dietil carbonato (DEC). Como alternativas se están empezando a utilizar polímeros que actúan simultáneamente como electrolitos y separadores y que, además, tienen mayor estabilidad térmica, flexibilidad y resistencia. Entre ellos destaca el formado por el óxido de polietileno y una sal de litio (habitualmente LiClO_4). Sin embargo, este tipo de electrolitos tienen conductividades iónicas pequeñas que se están intentando aumentar incorporando compuestos inorgánicos a escala nanométrica en la matriz polimérica, como por ejemplo, nanosilicatos.⁴⁻⁷ En la última década ha habido un marcado interés en el uso de líquidos iónicos como electrolitos en

celdas electroquímicas y por tanto en baterías de ión-litio. Este tipo de electrolitos son estables en un amplio rango de potencial y tienen una conductividad iónica aceptable; además, a diferencia de algunos de los disolventes orgánicos empleados, no son inflamables y tampoco volátiles. Entre ellos, los líquidos iónicos basados en el catión 1-etil-3-metilimidazolio están despertando gran interés debido, entre otras razones, a su baja viscosidad .^{6,8-11}

En la actualidad, las baterías de ión-litio son componentes fundamentales de múltiples aparatos portátiles, entre ellos el teléfono móvil (cuyo uso masivo han propiciado), ordenadores portátiles, sistemas de comunicación y de entretenimiento que forman parte de la rutina diaria de la mayor parte de las sociedades. En el año 2008, el mercado mundial de baterías de ión litio recargables alcanzó un valor de 10 billones de \$ USA. La perspectiva es que esta cantidad sea mayor en un futuro;⁴ lo cual es razón suficiente para explicar el interés que este tipo de baterías suscita, tanto a nivel científico como tecnológico. En concreto, se están llevando a cabo numerosos estudios para su escalado con vistas a la utilización en vehículos eléctricos e híbridos.^{1,3,5,12-16} Los vehículos eléctricos utilizan la energía eléctrica almacenada en baterías recargables mientras que los vehículos híbridos combinan el motor de combustión interna y las baterías recargables. El problema con el que se encuentran estos vehículos es que la capacidad de acumulación de energía eléctrica para esta prestación es muy baja, lo que se traduce en poca autonomía. Además, los tiempos de carga de las baterías suelen ser muy elevados. Por tanto, el futuro de los vehículos híbridos y eléctricos está supeditado al desarrollo de nuevas generaciones de baterías que posean mayores densidades de carga y tiempos de vida útil, y que permitan recargas más rápidas.

En 2007, un vehículo eléctrico provisto de una batería de 18 kWh fue capaz de recorrer 186 mi en un circuito urbano de Oslo (Noruega), aprovechando tres periodos de descanso inferiores a 10 min para recargar la batería y así, de esta manera, recuperar la cantidad de carga consumida durante su uso.¹⁶ El modelo *Opel Ampera* de General Motors es un ejemplo de coche híbrido que emplea baterías de ión-litio. En este coche, que se empezó a producir en 2009 y no saldrá a la venta hasta el año 2011, se emplea, inicialmente, el motor eléctrico con una batería de 16 kWh que ofrece una autonomía de 60 km; posteriormente, comienza a funcionar el motor de gasolina que además de mover el coche, se encarga de recargar la batería del motor eléctrico. De esta manera, la autonomía se amplía a más de 500 Km hasta que la batería esté cargada nuevamente. La empresa italiana *Fiat* comercializa en España diferentes tipos de coches eléctricos que funcionan con baterías de ión-litio. Por ejemplo, el *Fiat 500 City Mobil* que se integra en el proyecto integral *City Mobil* desarrollado por la Unión Europea para abordar soluciones que ayuden a mejorar el tráfico urbano. Este modelo tiene una batería de ión-litio que le permite alcanzar una velocidad máxima de 100 kmh^{-1} con una autonomía de 100 km y un tiempo de recarga de 5 h. La empresa *Renault* también ha fabricado una gama de vehículos eléctricos que emplean baterías de ión litio de 24 kWh de capacidad y la marca española SEAT presentó en enero de 2009 su primer prototipo de vehículo híbrido, el *Leon Twin Drive Ecomotive* que es el paso previo al primer vehículo eléctrico. Además, en España ya se han puesto a prueba autobuses híbridos que utilizan baterías de ión-litio combinadas con motores diesel, como el *Tempus* que tiene una autonomía de 300 km.

1.3.- Materiales de carbono: 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 (bajo coste del material en comparación con otros de similares prestaciones) y operacionales, entre ellos, el bajo voltaje que incrementa la diferencia de potencial entre los electrodos y, por tanto, la densidad de energía suministrada.^{5,12} El ánodo de carbono se acopla con un cátodo de alto voltaje, por ejemplo, LiCoO_2 , para obtener una batería que opera en el rango de 4 V. Por tanto, la utilización de materiales de carbono de muy diferentes procedencia y características como ánodos en baterías de ión-litio ha sido objeto de numerosos estudios desde la comercialización en 1991 de estos dispositivos por la Compañía Sony. Entre los materiales estudiados, se encuentran grafitos naturales o sintéticos, coques de petróleo, composites C/Si, C/Fe, C/Ti, C/metales y C/óxidos metálicos,¹⁷⁻²⁵ nanofibras de carbono²⁶ y grafitos expandidos.²⁷ Como conclusión general de estos estudios, se puede decir que el comportamiento de los materiales de carbono como ánodos depende, entre otros factores, de su morfología y de lo que se ha denominado *historia térmica del material*. Esto es, la temperatura a la que ha sido sometido el precursor correspondiente durante la preparación del material de carbono, lo que, en definitiva, va a determinar junto con la naturaleza del precursor, las propiedades estructurales y texturales del mismo.¹⁷ En consecuencia, la investigación en este tema está mayoritariamente centrada en dos tipos muy diferentes de materiales de carbono; a saber, materiales grafiticos (grafito natural y sintético, grafito expandido,.....) con elevado grado de orden estructural y materiales de carbono desordenados (coque,.....), los cuales se preparan a partir de precursores grafitizables a temperaturas, generalmente, > 2000 °C y grafitizables y/o no grafitizables a temperaturas

~ 1000 °C, respectivamente. De hecho, son estos materiales de carbono, grafito y coque, los que se emplean como ánodos en las baterías de ión-litio comerciales. Inicialmente, la empresa *Sony* utilizó coque como electrodo negativo en sus baterías. Sin embargo, a partir de 1997 la mayoría de las baterías de ión-litio comerciales llevan ánodos de grafito. Por ejemplo, las baterías de ión-litio PA3107U-1BRS y PA3287U-1BRS de la marca *Toshiba* que se emplean en satélites y ordenadores portátiles, respectivamente.

1.4.- Intercalación electroquímica de litio en materiales de carbono

1.4.1.- Materiales grafiticos

El grafito tiene una estructura cristalina hexagonal que está formada por láminas de carbono aromáticas dispuestas paralelamente en una secuencia -ABABAB- y enlazadas mediante interacciones π - π . En cada lámina, los átomos de carbono están unidos a otros tres mediante enlaces covalentes, dando lugar a una serie continua de hexágonos.

El grafito puede incorporar numerosas especies en el espacio interlamilar para formar compuestos de intercalación (*GIC Graphite Intercalation Compounds*). Dichas especies incluyen átomos discretos, iones y moléculas con elementos tan electropositivos como potasio y tan electronegativos como flúor. La reacción con especiesceptoras de electrones transcurre mediante la transferencia de un par de electrones que modifica la estructura de valencia del carbono dando lugar a uniones grafito/huésped de carácter marcadamente covalente. En este caso, los compuestos GIC, entre los

cuales se pueden citar los fluoruros y óxidos, tienen menor conductividad eléctrica que el grafito de partida. Por el contrario, la intercalación en el grafito de especies donoras conlleva la cesión de un electrón por parte de la especie huésped, formando uniones grafito/huésped de naturaleza más próxima al modelo iónico, incrementando, generalmente, la conductividad eléctrica del grafito. Entre estos últimos, se encuentran los compuestos de intercalación con los metales alcalinos los cuales pueden prepararse por reacción directa del grafito con el metal en fase vapor, como en el caso de los compuestos de potasio, o intercalación electroquímica mediante la cual se produce la incorporación de litio. La ocupación del espacio interlaminar nunca permite alcanzar estequiometrías con más de un átomo metálico por átomo de carbono.¹² En el caso del litio, el alcalino más pequeño, la composición más rica en litio que se puede alcanzar es LiC_6 que implica la localización de un átomo del metal por cada hexágono de átomos de carbono, tal como se puede observar en la **Figura 1.4**.

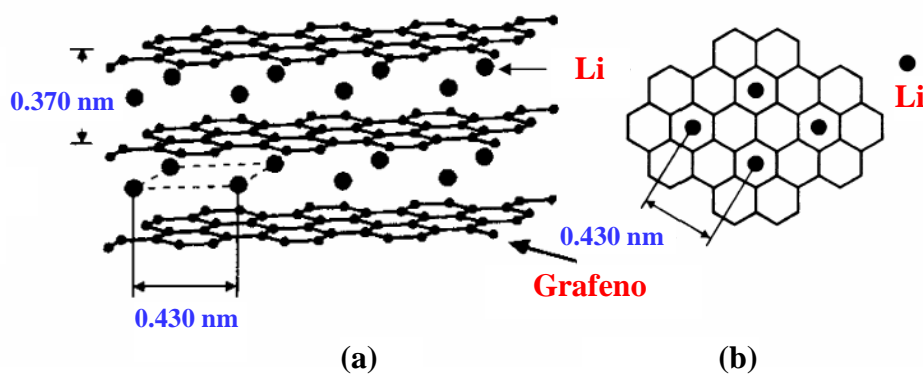


Figura 1.4 Estructura cristalina del compuesto de intercalación de litio en el grafito LiC_6 : (a) vista paralela y (b) vista perpendicular de las láminas aromáticas²⁸

El comportamiento del grafito frente a la intercalación electroquímica del litio se puede explicar gráficamente a partir de las curvas de descarga-carga de una batería de litio que utilice dicho material de carbono como electrodo. En la **Figura 1.5** aparece la curva tipo que se obtiene al representar el voltaje (V) frente a la capacidad (mAhg^{-1}) durante el primer ciclo de descarga-carga. Desde un punto de vista teórico, la reacción global en la celda durante la primera descarga sería:



La curva de la primera descarga se caracteriza por presentar varias etapas. En una primera etapa, la celda se descarga rápidamente hasta $\sim 0,8$ V (**Figura 1.5a**). 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 de material de carbono durante la 1ª intercalación de los iones litio.²⁹⁻³⁶ En el intervalo de voltaje 0,2 - 0,0 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 1.5b**. El perfil del proceso de carga es similar, salvo que los *plateaus* correspondientes, en este caso, a la desintercalación de los iones litio aparecen a potenciales ligeramente superiores y no hay cambio de pendiente a $\sim 0,8$ V. De esto último se deduce que el proceso de formación de la SEI es irreversible y por tanto se produce una pérdida de capacidad.

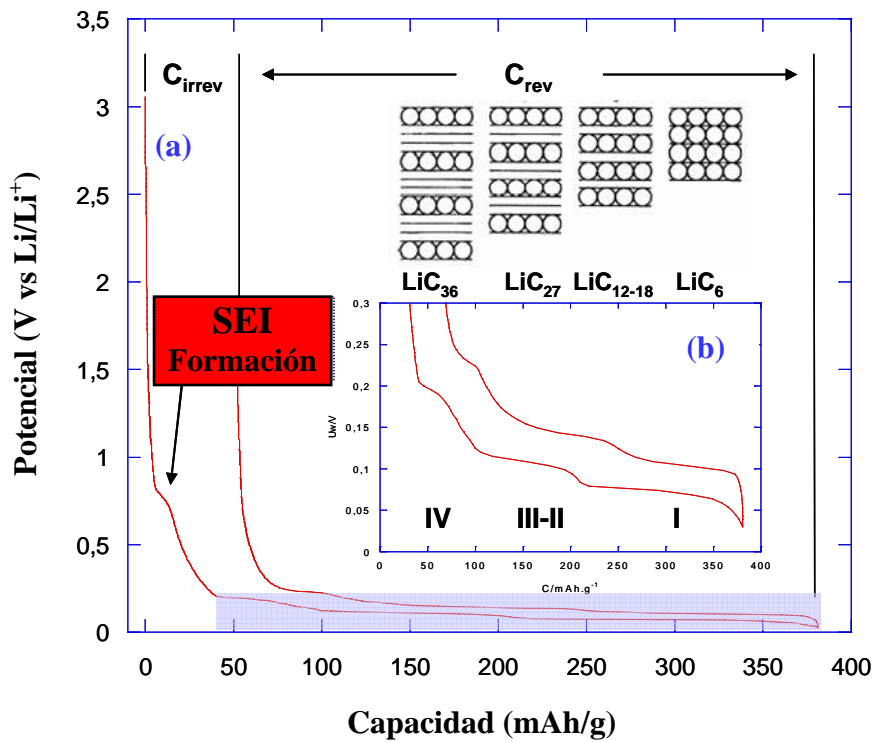


Figura 1.5 Voltaje vs capacidad: 1^{er} ciclo descarga-carga de un grafito

1.4.2.- Materiales de carbono desordenados

Desde el punto de vista de la intercalación electroquímica del litio, los materiales de carbono desordenados presentan algunas diferencias en comparación con el grafito. Así por ejemplo, el perfil de descarga-carga de estos materiales es menos complejo en cuanto al número de etapas o fases de incorporación de los iones litio (**Figura 1.6**).³⁶ Además, se caracteriza por tener una capacidad inicial mucho mayor que la del grafito que se origina,

principalmente, por debajo de 0,5 V. Al igual que en el grafito, el *plateau* que aparece a 0,8 V es debido a la formación de la *SEI*.

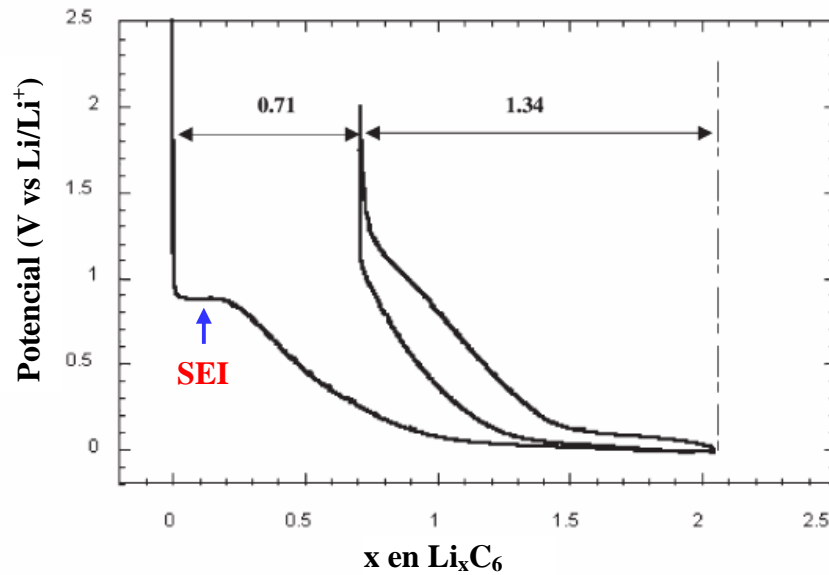


Figura 1.6 Voltaje vs capacidad: 1^{er} ciclo descarga-carga y 2^a carga de un material de carbono desordenado

1.4.3.- Materiales grafíticos/materiales de carbono desordenados: estudio comparativo

En un principio (1^a descarga), la capacidad reversible del electrodo de coque ($\sim 600 \text{ mAhg}^{-1}$ para un material preparado a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$) es muy superior a la correspondiente al electrodo de grafito ($280\text{-}330 \text{ mAhg}^{-1}$). Sin embargo, el grafito presenta un valor constante durante la mayor parte del perfil de voltaje, mayor tiempo de vida útil (retención de la capacidad de carga), así

como menores capacidades irreversibles y potenciales de electrodo relativo al litio metal, lo que ha supuesto que el grafito haya ido ganando *nicho* de mercado frente al coque. La pérdida de carga (capacidad irreversible) debida a la formación de la *SEI* es un factor importante a tener en cuenta en la selección de los materiales anódicos. Esta *capa pasivante* protege la superficie del material de carbono de posteriores reacciones no deseadas (por ejemplo, la intercalación de iones Li^+ solvatados) y su extensión y, en consecuencia, la capacidad irreversible de la batería están relacionadas con la superficie del mismo expuesta al electrolito. Por tanto, la capacidad irreversible de este tipo de baterías ha sido relacionada con el área superficial del material de carbono, y más específicamente, con el área superficial activa (ASA).^{30,34-38}

1.5.- Grafito: propiedades y clases

Debido a su estructura cristalina de carácter laminar (ver **Figura 1.7**), el grafito posee un elevado grado de anisotropía; por tanto, sus propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas varían notablemente según la dirección en la cual se realice la medida.³⁹ En concreto, la conductividad eléctrica de este material es más de 600 veces mayor en la dirección de las láminas aromáticas (plano basal *a*) que en la dirección perpendicular (plano *c*).

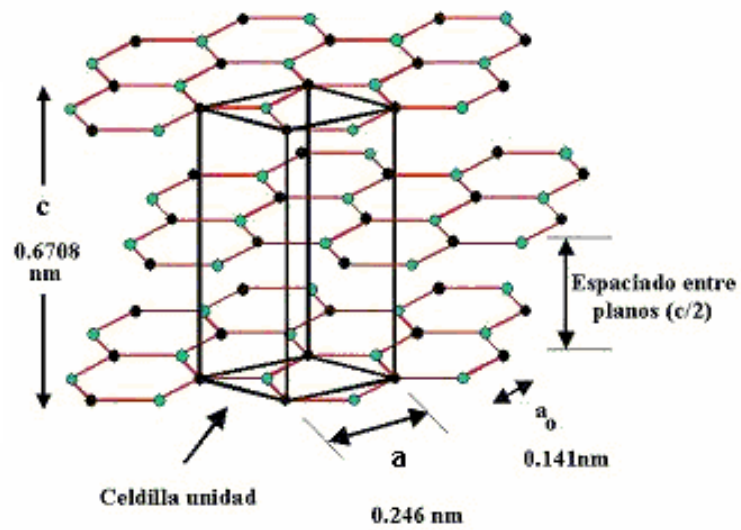


Figura 1.7 Estructura cristalina del grafito hexagonal

Además, el grafito tiene, en comparación con otros materiales de carbono con menor grado de orden estructural (**Figura 1.8**), elevada conductividad eléctrica en la dirección de las láminas aromáticas, por lo que es considerado como un conductor semimetálico, lo que constituye, tal como se ha comentado en el **Apartado 1.1**, un factor importante con vistas a su utilización como ánodo en baterías de ión-litio.

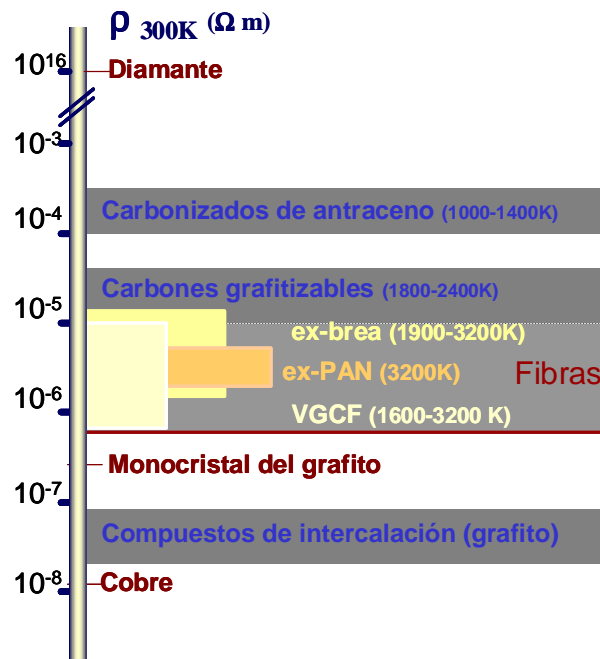


Figura 1.8 Diagrama esquemático de valores de resistividad eléctrica de distintos materiales

El grafito natural es policristalino; es decir, está constituido por agregados o dominios cristalinos cuya forma, tamaño y orientación pueden variar considerablemente de unos grafitos a otros. Las propiedades del grafito dependen, en gran medida, de su estructura cristalina. Por tanto, imperfecciones en la misma tales como, vacantes atómicas en la red, defectos de empaquetamiento, etc., influyen, en mayor o menor medida, en las características del material y, en consecuencia, en su aplicación. Además, el grafito natural presenta impurezas que limitan sus aplicaciones, lo que obliga a llevar a cabo un proceso de purificación como paso previo a su utilización.⁴⁰ Las imperfecciones, junto con las impurezas presentes, dan lugar a variaciones, en

algunos casos considerables, de los parámetros estructurales de los grafitos que hacen que se alejen de los valores teóricos calculados para el monocristal de grafito ($d_{002} = 0,3354$ nm) que, naturalmente, inciden sobre las posibles aplicaciones del grafito. Así, por lo que a la intercalación electroquímica del litio se refiere, se ha comprobado que la capacidad reversible de la batería tiende a disminuir a medida que disminuye el tamaño de cristal en la dirección de plano perpendicular, L_c , del grafito empleado como material anódico.^{13,41-42}

El grafito sintético, que se define como un material constituido por carbono grafitico, fue preparado por primera vez a principios del siglo XX, lo que contribuyó a ampliar el campo de aplicaciones del grafito. Los procesos de fabricación del grafito sintético han evolucionado de forma considerable hasta lograr un control casi total de la estructura cristalina del material y de su pureza, lo que ha tenido como consecuencia que, en la actualidad, el consumo de grafito sintético sea muy superior (> 4 veces, USA 2007) que el correspondiente al grafito natural.⁴³

1.6.- Grafito sintético: preparación y precursores

La mayoría de los grafitos sintéticos se preparan por tratamiento térmico de precursores sólidos de naturaleza orgánica que contienen carbono no grafitico. En primer lugar, se lleva a cabo una *carbonización*, también llamada *pirólisis*, mediante tratamiento térmico en atmósfera inerte, a una temperatura máxima de 1300 °C, durante la cual el precursor orgánico se transforma en un material constituido mayoritariamente por carbono, al mismo tiempo que tiene lugar la eliminación de los compuestos volátiles. Las moléculas carbonosas del

precursor dan lugar, mediante diversas reacciones (deshidrogenación, condensación e isomerización), a la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos de elevado peso molecular, los cuales se reorganizan formando unidades básicas estructurales (BSU) constituidas por láminas aromáticas dispuestas más o menos paralelas y equidistantes, pero con una orientación aleatoria, lo que se conoce como estructura turboestrática.⁴⁴ Posteriormente, tiene lugar la transformación en fase sólida del carbonizado en un material gráfico a elevadas temperaturas. Este proceso que se conoce como *grafitización* comienza lentamente a ~1800 °C y, de manera más rápida, por encima de 2200 °C (**Figura 1.9**). A medida que mejora el ordenamiento bi-tridimensional de las láminas aromáticas, la distancia entre planos, d_{002} , decrece, pudiendo alcanzar un valor mínimo de 0,3354 nm que corresponde al monocristal de grafito. Al mismo tiempo, el cristal crece tanto en la dirección del plano basal, L_a , como en la dirección del plano normal, L_c . Estos cambios estructurales van acompañados del aumento de la densidad y las conductividades térmica y eléctrica del material.⁴⁵

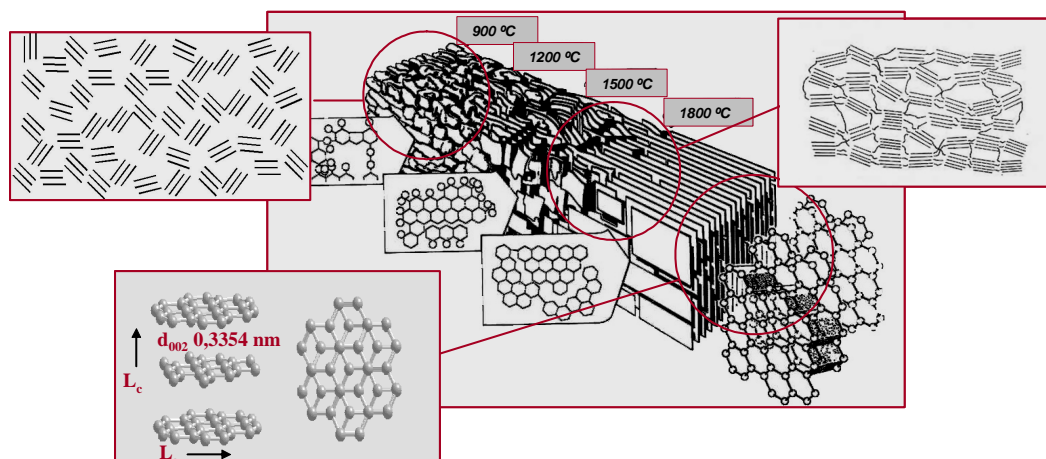


Figura 1.9 Modelo de formación de la estructura grafitica⁴⁶

La estructura del carbonizado depende en gran medida del precursor orgánico empleado y tiene una gran importancia en su posterior evolución a elevadas temperaturas. De acuerdo con Franklin,⁴⁷⁻⁴⁸ existen tres tipos diferentes: *grafitizables*, *no grafitizables*, y un tipo intermedio denominado *parcialmente grafitizable* que mediante tratamiento a elevadas temperaturas pueden llegar a tener una estructura grafitica. Los precursores *no-grafitizables* desarrollan, durante la carbonización, una estructura con un sistema de uniones puente de naturaleza alifática, conocidos como *crosslinks*, entre las láminas aromáticas proporcionando al material gran rigidez estructural y bajo grado de orientación (**Figura 1.10a**). El resultado son materiales muy desordenados, que incluso a temperaturas de 2800 °C no evolucionan hacia una estructura grafitica. Estos precursores suelen tener bajos contenidos en hidrógeno o elevadas proporciones de oxígeno, como pueden ser algunos polímeros orgánicos, poliacrilonitrilo (PAN),⁴⁹ y celulosa,⁵⁰ y todos los carbones de bajo rango.⁵¹

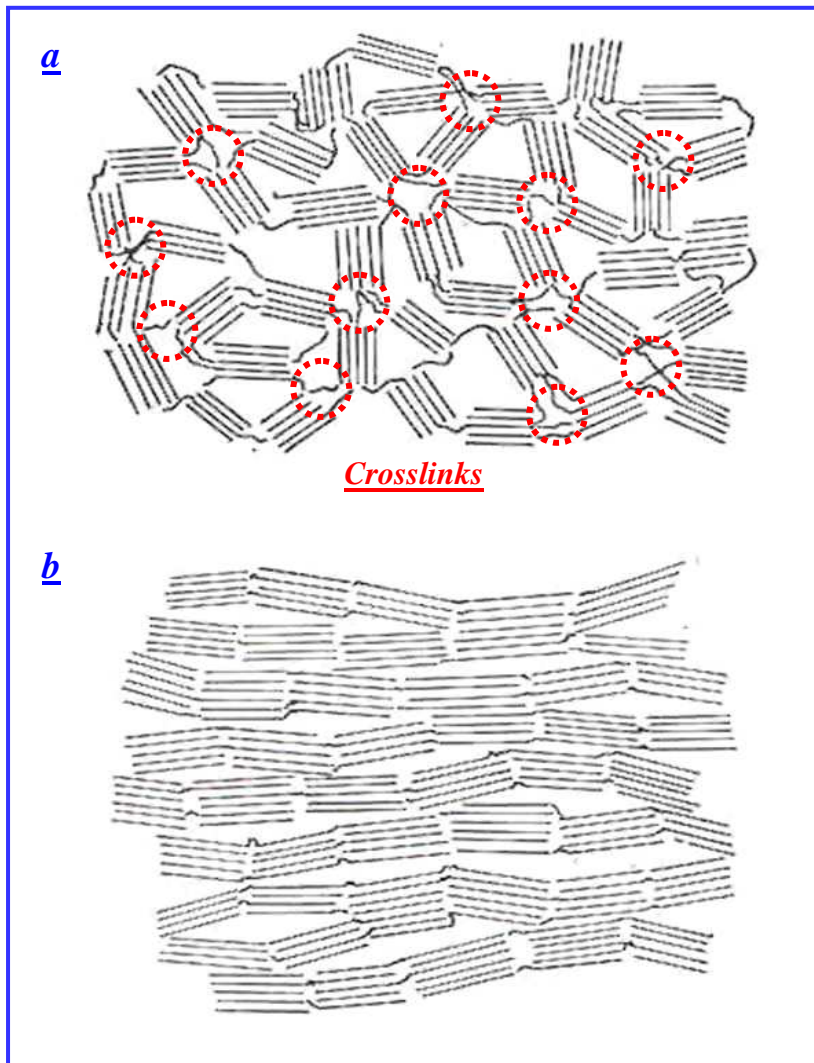


Figura 1.10 Estructuras modelo de carbonizados de precursores (a) no grafitizable y (b) grafitizable

Los carbonizados de precursores *grafitizables*, por el contrario, tienen una estructura más ordenada en la cual los *crosslinks* entre las BSUs se

encuentran en una proporción pequeña que permite su posterior grafitización (**Figura 1.10b**). El contenido en hidrógeno de estos precursores es, generalmente, mayor que en los precursores *no-grafitizables*.⁵¹ Entre ellos, se encuentran hidrocarburos poliaromáticos como las breas de alquitrán de petróleo, las fracciones de petróleo, naftaleno, antraceno, etc., y polímeros orgánicos como el policloruro de vinilo (PVC) y las poliimidias (PI).⁵⁰

En cuanto al mecanismo de la carbonización, depende también del precursor utilizado. La mayoría de los precursores *grafitizables* pasan por un estado fluido o plástico durante el proceso de carbonización.^{50,52} En el caso de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, a este estado plástico se le denomina mesofase.⁵³ La etapa plástica incrementa considerablemente la movilidad del esqueleto carbonoso, facilitando las reacciones intermoleculares de condensación con formación de grandes moléculas poliaromáticas. Aunque este mecanismo de carbonización facilita la posterior grafitización, no es condición indispensable para que un precursor determinado sea *grafitizable* en mayor o menor grado. Así, existen otros precursores *grafitizables*, entre ellos diferentes polímeros orgánicos como las poliimidias (PI) cuya carbonización transcurre en fase sólida.

La selección de los precursores es la primera y más crítica etapa en la fabricación de grafito sintético, y va a determinar en gran medida, las propiedades y, por consiguiente, las aplicaciones y el coste final del producto. En principio, el único requerimiento que tienen que cumplir estos precursores es que sean *grafitizables*, es decir que puedan adquirir una estructura tipo grafito mediante tratamiento a alta temperatura. En la actualidad, la industria del grafito sintético utiliza mayoritariamente coque de petróleo de diferente grado como

material precursor para su fabricación. El coque de petróleo es un producto de la carbonización de fracciones de hidrocarburos de elevado peso molecular que se obtienen en el procesado del petróleo. Al igual que muchos de los precursores *grafitizables*, pasa por un estado plástico o fluido durante la carbonización. En esta denominación general se incluyen los coques de petróleo verde, calcinado o de aguja.⁵⁴ El coque de petróleo calcinado es el principal precursor utilizado para la preparación de materiales gráfiticos poligranulares, tales como los electrodos de grafito, en cuya fabricación, el coque que actúa de relleno es mezclado con un ligante, normalmente brea de alquitrán de carbón; la mezcla es prensada mediante diversos procedimientos, calcinada, grafitizada y finalmente mecanizada. Este tipo de grafito sintético se denomina electrografito.⁵⁵

La utilización masiva de coque de petróleo en la fabricación de grafito sintético se debe principalmente a que este precursor presenta la ventaja de ser un material fácilmente grafitizable y asequible, lo que ha hecho que pase de ser un subproducto a convertirse en un producto de alto valor añadido y rentabilidad dentro de la industria del petróleo. Sin embargo, tiene el inconveniente de ser obtenido a partir de una fuente de energía cuyas reservas son bastante limitadas. Además, gran parte de estas reservas se encuentran en países con graves problemas sociales y políticos.⁵⁶

En base a esto, y considerando tanto las numerosas aplicaciones del grafito sintético como su demanda creciente,^{39,43,57} y, por supuesto, su precio (5.500-17.900 \$/t, mercado USA, 2008, > 99,95 % C),⁴³ la preparación de este material de carbono a partir de otros precursores, alternativos al coque de petróleo, que cumplan los requisitos anteriormente comentados y sean asequibles, se presenta como un objetivo de interés estratégico a medio y largo

plazo, representando, además, una alternativa a nuestra economía sustancialmente basada en el petróleo.

1.7.- Precursores alternativos de grafito sintético

1.7.1.- Antracitas

El carbón es, además de una importante fuente de energía, una abundante fuente de carbono. Entre las diferentes clases de carbón, las antracitas tienen contenidos en carbono $> 90\%$ y una estructura macromolecular con un cierto grado de orden estructural tridimensional, en la que predominan las láminas de anillos aromáticos condensados, que pueden llegar a ser de 30 o más, formando largas unidades que se encuentran unidas entre sí mediante uniones puente o *crosslinks*,⁵¹ lo que les confiere un cierto ordenamiento estructural tridimensional. A diferencia del coque de petróleo, las antracitas no pasan por un estado fluido durante el proceso de carbonización. De acuerdo con el modelo de Franklin,⁴⁸ se comportan como precursores *parcialmente grafitizables*, desarrollando durante el proceso de carbonización una estructura con una significativa orientación preferencial de los grupos de láminas aromáticas (**Figura 1.11**), pero con presencia de *crosslinks*, lo que les confiere cierta semejanza con el modelo correspondiente a los carbonizados de precursores no *grafitizables* (**Figura 1.10a**). Sin embargo, a diferencia de estos, el tratamiento a elevadas temperaturas ($> 2000\text{ °C}$) provoca la eliminación de los *crosslinks*, lo que unido al elevado grado de paralelismo de los dominios cristalinos, facilita el crecimiento de los mismos y la reorganización de las unidades aromáticas en estructuras tipo grafito.^{48,51}

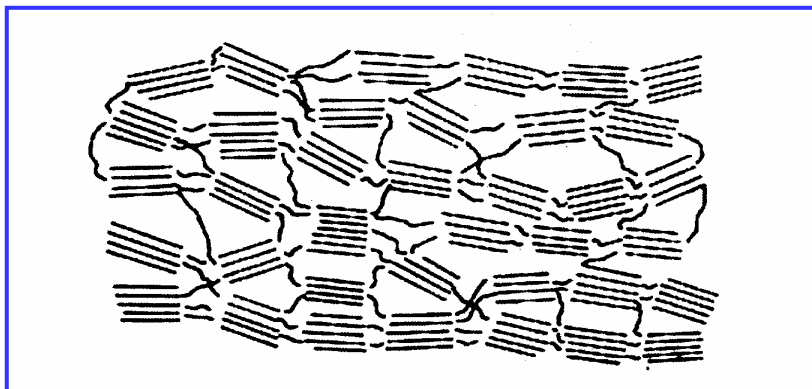


Figura 1.11 Estructura modelo del carbonizado de una antracita grafitizable

Los primeros estudios sobre grafitización de antracitas fueron llevados a cabo por Rosalind E. Franklin a mediados del siglo XX.^{47,48} En ellos, se puso de manifiesto que algunas antracitas podían adquirir una estructura de carbono grafitico cuando se calentaban a temperaturas > 2000 °C. Posteriormente, Evans y col.⁵⁸ y Oberlin y Terriere⁵⁹ llegaron a la misma conclusión. La temperatura a la cual comienza la grafitización es variable de una antracita a otra, pero, en general se necesitan temperaturas ≥ 2400 °C para obtener materiales grafiticos con parámetros cristalinos próximos a los correspondientes al grafito.⁵⁹⁻⁶³ Además de la temperatura, otras condiciones experimentales tales como la presión y la utilización de catalizadores y/o donores de hidrógeno, así como la microtextura, específicamente la presencia de unidades básicas estructurales poliaromáticas (BSU) con una orientación plana preferencial (paralela al plano basal), la composición y la materia mineral de la antracita influyen en el proceso

de grafitización y determinan las propiedades de los materiales gráficos obtenidos.

El efecto catalítico de la materia mineral de las antracitas en su grafitización fue primeramente sugerido por Evans y col. para explicar la presencia de zonas muy grafitizadas alrededor de cristales de partículas minerales a temperaturas de sólo 1300-1400 °C.⁵⁸ En estudios posteriores se confirmó este efecto, observándose la formación de conchas o esferas de láminas de carbono gráfico, *carbon hollow shells*, alrededor de la impureza mineral.^{59,64} Más recientemente, durante la grafitización de una serie de antracitas americanas, se observó que el incremento de la materia mineral de la antracita daba lugar a materiales con mayor grado de orden estructural, así como a una disminución de la temperatura a la cual comenzaba la grafitización.⁶⁰

La preparación de grafito sintético a partir de una serie de antracitas españolas de las cuencas Astur-Leonesa y Narcea mediante tratamiento en el intervalo de temperaturas 2000-2800 °C ha sido recientemente estudiada.⁶⁵⁻⁶⁸ Los resultados más relevantes alcanzados en este estudio son los siguientes: (i) los grafitos preparados a partir de algunas de las antracitas, mediante tratamiento a temperaturas ≥ 2400 °C, tienen características estructurales comparables con las correspondientes a grafitos sintéticos comerciales que son actualmente utilizados para diversas aplicaciones industriales; por tanto, atendiendo a la calidad de los materiales preparados, la utilización de antracitas como precursores alternativos al coque de petróleo para la preparación de grafito sintético es factible, y (ii) la materia mineral de la antracita, específicamente algunos aluminosilicatos y los compuestos de hierro, cataliza el proceso de grafitización. El efecto catalítico de la materia mineral está relacionado, además

de con su cantidad y composición, con su distribución en la materia orgánica de la antracita.

1.7.2.- Inquemados de cenizas volantes

La combustión de carbón para generar energía eléctrica, en una caldera de carbón pulverizado, origina numerosos problemas medioambientales en forma de emisiones gaseosas y residuos sólidos, fundamentalmente. Estos últimos se producen por la descomposición y transformación de la materia mineral del carbón en escorias y cenizas volantes. Las cenizas volantes son los residuos sólidos más importantes generados en una planta de este tipo y pueden llegar a alcanzar el 70-80 % del total. Están formados, mayoritariamente, por partículas esféricas, y su color varía del gris al marrón oscuro, dependiendo de su contenido en quemados (materia carbonosa procedente de la fracción orgánica del carbón). En 2008, su producción total en USA⁶⁹ y Europa⁷⁰ ascendió a $\sim 136 \times 10^6$ t y $\sim 56 \times 10^3$ t, respectivamente. Evidentemente, las cenizas volantes deberían ser reutilizadas puesto que su depósito, en balsas y escombreras, lleva asociados numerosos problemas medioambientales (alteración del paisaje, ocupación de terrenos, lixiviación de compuestos no deseados) y económicos. En la actualidad, la principal, y prácticamente única vía de reutilización de las cenizas volantes, es como aditivo en la fabricación de cemento y otros materiales de construcción,⁷¹ lo cual está íntimamente ligado a la proporción de quemados presente. Dicha proporción depende de la eficiencia del proceso. En los últimos años, las modificaciones llevadas a cabo en los sistemas de combustión de carbón pulverizado, con la finalidad de disminuir las emisiones de óxidos de nitrógeno a la atmósfera, han provocado un

incremento de la cantidad de inquemados en las cenizas volantes.^{72,73} De acuerdo con la norma ASTM C-618, las cenizas volantes deben de tener, entre otras características, contenidos en inquemados ≤ 6 % en peso para poder ser reutilizadas en la fabricación de cemento. Los inquemados de cenizas volantes tienden a absorber aditivos que se añaden al cemento para prevenir la formación de grietas y su propagación reduciendo, así, la resistencia mecánica. Por tanto, el incremento de la utilización de cenizas volantes y, en consecuencia, la reducción de los problemas que su depósito conlleva, va necesariamente asociada a la disminución de la proporción de inquemados. Aunque existen numerosos procesos de depuración (disminución del contenido en materia mineral como paso previo a su utilización) de finos de carbón que han sido aplicados con éxito para eliminar/disminuir los inquemados de las cenizas volantes,⁷⁴⁻⁷⁶ el escaso valor de estos residuos sólidos ha impedido su implementación en las plantas de combustión de carbón. Sin embargo, la reutilización de los inquemados o concentrados de inquemados separados como precursores de otros materiales de valor añadido rentabilizaría su proceso de separación de las cenizas volantes.

Los inquemados de cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón tienen contenidos en carbono superiores al 90% y además, presentan una estructura cristalina con un cierto grado de ordenamiento estructural tridimensional (las BSUs que conforman la estructura turboestrática tienen un cierto grado de alineamiento), tal como se ha puesto de manifiesto en el análisis mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.⁷⁷ En base a esto, concentrados de inquemados de cenizas volantes procedentes de centrales termoeléctricas españolas de carbón pulverizado han sido, recientemente y por primera vez, utilizados como precursores para la preparación de grafito sintético mediante tratamiento a temperaturas

≥ 2400 °C.⁷⁸⁻⁸⁰ En estos trabajos, la separación/concentración de los inquemados de las cenizas volantes se llevó a cabo mediante un proceso de aglomeración con aceites vegetales usados.⁸¹ Al igual que en el caso de las antracitas (*Apartado 1.7.1*), los materiales grafíticos preparados a partir de los concentrados de inquemados tienen tanto características estructurales como conductividades eléctricas comparables a las correspondientes a otros grafitos sintéticos derivados del coque de petróleo que están siendo comercializados para diversas aplicaciones industriales; entre ellas, ánodos para baterías de ión-litio recargables. Por tanto, atendiendo a estos resultados, tanto la preparación de grafito sintético a partir de inquemados de cenizas volantes como su posterior utilización para la aplicación anteriormente mencionada es planteable.

1.7.3.- Nanofibras de carbono (CNFs) procedentes de la descomposición catalítica de gas natural

Las nanofibras de carbono son materiales muy prometedores que han atraído la atención de numerosos grupos de investigación debido a sus interesantes propiedades, entre las que destacan altas conductividades térmica y eléctrica en comparación con otros materiales de carbono, así como mesoporosidad que las hacen adecuadas para su utilización en diferentes tipos de aplicaciones, incluyendo el almacenamiento de energía,^{26,82-83} composites C/C de matriz polimérica,⁸⁴⁻⁸⁶ catalizadores y soportes de catalizadores,⁸⁷⁻⁸⁸ adsorbentes⁸⁹ y componentes de celdas de combustible,⁹⁰ entre otras. Generalmente, las CNFs se producen por descomposición de hidrocarburos en presencia de catalizadores de metales de transición y poseen una estructura de carbono grafítico formada por grupos de láminas de carbono aromático paralelas

alineados en diferentes direcciones con respecto a un eje. Dependiendo, entre otros factores, del hidrocarburo y el catalizador utilizados, las CNFs pueden presentar microestructura (estructura y microtextura) y grado de ordenamiento estructural muy diferentes.⁹¹ Mediante HRTEM se ha observado la presencia en las CNFs de las siguientes microestructuras: *platelet*, *fishbone* y *ribbon* en las cuales las láminas aromáticas se encuentran respectivamente perpendiculares, inclinadas y paralelas con respecto al eje de la fibra, y *stacked cup* formada por una lámina continua de carbono aromático enrollada en forma de espiral a lo largo del eje de la fibra.⁹¹⁻⁹³

En concreto, la descomposición catalítica de gas natural (CDNG) para producir hidrógeno libre de CO₂ y CNFs ha sido ampliamente estudiada. Entre otros efectos, la influencia de las propiedades de los catalizadores de níquel utilizados, incluyendo composición, presencia o ausencia de dopante del níquel, método de preparación, temperatura de calcinación y naturaleza del promotor textural ha sido investigada.⁹⁴⁻⁹⁸ Además, ensayos llevados a cabo en un reactor de lecho fluido han puesto de manifiesto la posibilidad de utilizar este proceso para producir grandes cantidades de hidrógeno y nanofibras de carbono.⁹⁹ Por tanto, la CDNG para producir hidrógeno se presenta como una alternativa interesante al reformado de metano, ya que evita la emisión de CO₂ y, en consecuencia, la necesidad de introducir procesos de captura y almacenamiento del mismo, lo que resulta especialmente atractivo en instalaciones descentralizadas cuyo tamaño no haría rentable dicha captura. Por otra parte, las nanofibras de carbono obtenidas en este proceso tienen un significativo grado de orden estructural, tal como se ha puesto de manifiesto a partir del análisis mediante DRX, espectroscopia Raman y HRTEM.^{95,96,100-103} Además, dependiendo del catalizador utilizado, contienen diferentes elementos metálicos,

tales como Ni, Al, Cu, Fe, Mg, Si, Ti, etc., los cuales han sido tradicionalmente utilizados como catalizadores de grafitización de materiales de carbono.^{104,105} Debido a estas características, las nanofibras de carbono podrían ser utilizadas como precursores para la preparación de materiales grafiticos, lo que supondría la obtención de un material de alto valor añadido y rentabilidad cuya posterior utilización en diferentes aplicaciones posibilitaría la implementación del proceso de descomposición catalítica de gas natural para la producción de hidrógeno.

1.8.- Caracterización estructural de materiales grafiticos

El conocimiento de la estructura de los materiales de carbono es de gran importancia con vistas a su posterior utilización. Concretamente, en el caso de materiales grafiticos, con el objetivo de estimar sus grados de orden estructural y de orientación de los cristales. Entre las técnicas instrumentales aplicadas destacan la difracción de rayos X y la espectroscopia Raman que se describen a continuación.

1.8.1.- Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica muy utilizada para la caracterización estructural de materiales de carbono.^{44,47,52,106} El grado de orden estructural de los materiales se estima a partir de los parámetros cristalinos, distancia entre planos, d_{002} , y tamaños de cristal en la dirección de los ejes c , L_c , y a , L_a . A medida que los materiales se alejan de la estructura del cristal de grafito considerado ideal, debido a la presencia de imperfecciones en la red, al

tamaño finito de los cristales o a impurezas, se produce un ensanchamiento en las líneas de difracción como consecuencia de un imperfecto apilamiento de las láminas aromáticas, que se traduce en un incremento del espaciado entre planos, d_{002} , y una disminución de los tamaños de cristal, L_c y L_a .^{52,106-109} Así, un grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) puede llegar a tener un valor d_{002} de 0,3354 nm y tamaños de cristal > 100 nm, muy similares a los valores del cristal de grafito ideal;³⁹ mientras que materiales preparados a partir de precursores *parcialmente grafitizables* a temperaturas ≤ 2000 °C, tienen distancias entre planos, d_{002} , de 0,3434 nm y tamaños de cristal, L_c , de solamente 7 nm.⁷⁸

En la **Figura 1.12** se muestra el difractograma de rayos X de un grafito sintético comercial en el que se han señalado las bandas y/o picos principales.

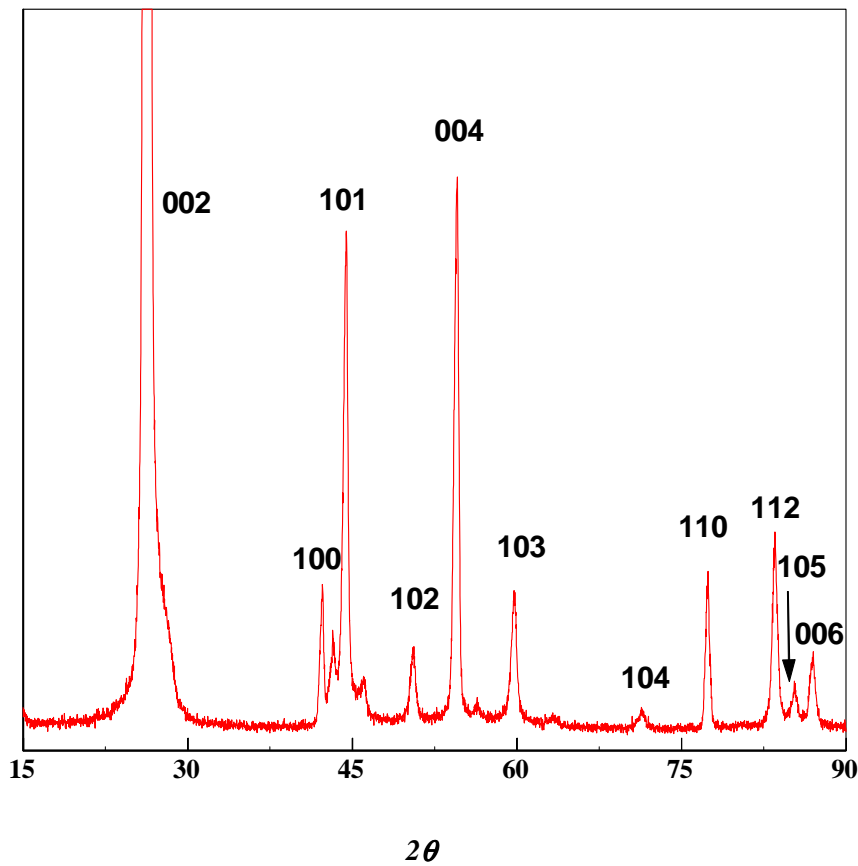


Figura 1.12 Perfil de DRX de un grafito sintético

1.8.2.- Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización estructural de materiales de carbono complementaria a la difracción de rayos X, respecto a la cual presenta una serie de ventajas, como son, una alta especificidad superficial, así como la posibilidad de medir áreas reducidas de la muestra permitiendo

estudiar materiales con un alto grado de heterogeneidad.^{106,110} En el espectro Raman de primer orden de materiales de carbono (1100-1800 cm^{-1}) aparecen principalmente dos bandas, la banda G o grafitica a $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ y la banda D o de defectos a $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$. Esta última se atribuye a la relajación de las reglas de selección debido a la presencia de algún tipo de imperfección o defecto en la red cristalina y al efecto del tamaño finito de los cristales. Además, se observa una banda a $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$, generalmente como un hombro de la banda G, que por ir asociada a la banda D se denominó D'. En definitiva, puesto que la banda D está adscrita a un desorden estructural y crece en intensidad al aumentar éste, se utiliza, generalmente, la relación de intensidades de las bandas D y G como indicativa del grado de orden estructural.¹¹⁰⁻¹¹⁶ El grado de orden estructural estimado a partir de un espectro Raman es de carácter bidimensional, estando fuertemente influido por la orientación de microcristales, mientras que en el caso de la difracción de rayos X el carácter es tridimensional. La banda principal en el espectro Raman de segundo orden (2500-3000 cm^{-1})¹¹⁷ aparece en el intervalo de frecuencias 2700-2730 cm^{-1} y se denomina G'. En materiales desordenados, esta banda presenta un perfil asimétrico y de baja intensidad. A medida que crece el ordenamiento de la estructura, la banda se estrecha para, en el caso de materiales altamente ordenados, volver a ensancharse hasta desdoblarse en dos bandas G₁' y G₂'.¹¹⁷⁻¹¹⁹

En la **Figura 1.13** aparecen los espectros Raman de 1^{er} y 2^o orden del grafito sintético comercial en los cuales se han señalado las bandas más características anteriormente mencionadas.

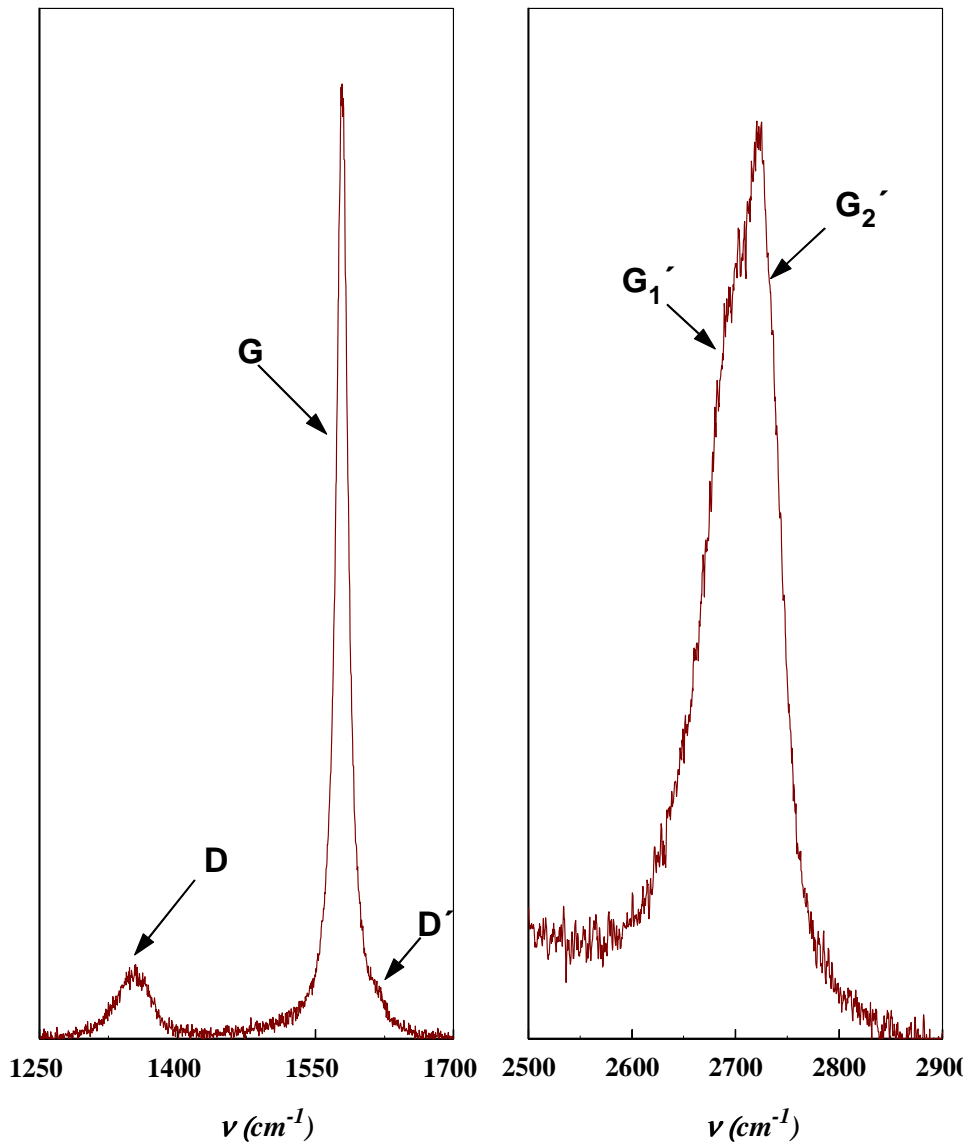


Figura 1.13 Espectros Raman de 1^{er} y 2^o orden de un grafito sintético

1.9.- Conductividad eléctrica de materiales grafiticos en polvo

Muchas de las aplicaciones del grafito sintético, incluida su utilización como ánodo en baterías de ión-litio, están relacionadas con sus propiedades eléctricas. Aunque, de manera general, se admite que hay una relación directa entre las propiedades estructurales y eléctricas del grafito, se ha considerado relevante llevar a cabo medidas de la conductividad eléctrica de los materiales grafiticos estudiados en este trabajo de Tesis Doctoral.

El fenómeno de la conductividad eléctrica entre micropartículas viene descrito por distintas teorías, entre las que se incluyen las teorías de la percolación,¹²⁰ y de medios efectivos.¹²¹ Dichas teorías se utilizan en la práctica para predecir el comportamiento de propiedades físicas en medios heterogéneos desordenados. La conductividad eléctrica en un sistema de partículas no sólo va a ser función de la conductividad de cada partícula individual, sino también de los contactos entre ellas y de la coordinación o grado de empaquetamiento.^{122,123} De tal modo que la conectividad y la coordinación de las partículas determinan, respectivamente, el número de canales de transporte de electrones y el tamaño de la red conductora en el material en polvo. Por otro lado, el tamaño y la forma de las partículas que constituyen el polvo van a determinar el número de contactos y el grado de empaquetamiento.^{122,123}

Diversos autores han llevado a cabo estudios sobre medidas de conductividad eléctrica de materiales de carbono en polvo.¹²²⁻¹³² En concreto, los trabajos de Celzard y col.^{122,123} en esta temática son especialmente completos y rigurosos, llegando incluso a modelar el comportamiento observado para distintos materiales utilizando una teoría de medios efectivos. Es importante

recordar que, en el caso de muestras reales, el empaquetamiento de las partículas de un polvo es bastante complicado, debido a las distintas formas y tamaño de las mismas. Por otra parte, los autores anteriormente mencionados han sido los únicos que observaron la variación de la conductividad eléctrica del material en polvo con el número de partículas o cantidad de muestra inicial del mismo, cuando las medidas se llevaban a cabo mediante la aplicación de un intensidad de corriente a una columna de material de altura h , en el interior de un molde aislante, sobre la que se ejerce presión a través de unos pistones. Este efecto resultó inesperado ya que, de acuerdo con la ecuación utilizada para el cálculo de la conductividad eléctrica $\sigma=(I \cdot h)/(\phi \cdot A)$ en la cual I es la intensidad de corriente, ϕ la diferencia de potencial y A la sección de la muestra, cantidades diferentes de muestra conducirían a alturas h diferentes, y h es una variable incluida en la formula. Existen dos factores que condicionan este comportamiento. Cuando la altura inicial de la muestra es pequeña, las paredes del aislante y la superficie de contacto de los pistones a través de los cuales se ejerce la presión generan una orientación preferencial de las partículas; este efecto se hace más débil cuanto mayor es la cantidad de muestra que se introduce, es decir, a medida que la altura inicial se va haciendo mayor. Tanto la teoría de percolación como la de medios efectivos demuestran que el número de contactos por partícula es máximo cuando éstos están completamente desordenados. Por tanto, cuanto mayor sea la altura inicial, el efecto de orientación preferencial será menor; en consecuencia más partículas estarán desordenadas y la conductividad aumentará. Por otra parte, diferentes alturas iniciales (o número de partículas en el interior del cilindro) provocan un efecto, adicional y contrario al anterior, en la conductividad del polvo a medida que se va aplicando presión a los pistones. Puesto que dicha presión no se transmite por igual a través del material, es decir, existe un gradiente de presión en el cual las

partículas próximas a los pistones están sometidas a mayor presión que las que se encuentran en la parte central del cilindro, el número de coordinación de las partículas y, en consecuencia, la conductividad del polvo disminuye con el aumento de la altura inicial de la columna de muestra. Por tanto, la metodología que se utiliza en este trabajo para la medida de la conductividad eléctrica de los materiales en polvo preparados ha sido implementada a partir de los conceptos desarrollados por Celzard y col.^{122,123}

1.10.- Caracterización electroquímica de materiales gráficos

La estructura laminar de los materiales gráficos permite, tal como se ha comentado en el *Apartado 1.4.1*, la intercalación del litio y, por tanto, su utilización como ánodos en baterías de ión-litio. El comportamiento de un electrodo de intercalación puede deducirse del estudio de las curvas de voltaje frente a capacidad o x en Li_xC_6 (ver **Figuras 1.5-6**). Existen dos tipos de técnicas (galvanostática y potenciostática) para su estudio. Ambas técnicas tienen como objetivo evaluar las propiedades electroquímicas de los compuestos de intercalación basándose en la respuesta de una celda electroquímica frente a la aplicación de una corriente o un potencial constante.

El diseño de las celdas utilizadas en las técnicas de intercalación electroquímica es muy variado. Si lo que se pretende es evaluar el comportamiento del material con vistas a su posterior aplicación, se emplean celdas de dos electrodos: **electrodo contador** y **electrodo de trabajo**. Como electrodo contador se utilizan pastillas de Li metal con el diámetro y grosor adecuados. El electrolito, impregnado en un material aislante e inerte, consta de

una sal de litio anhidra y un disolvente orgánico o mezcla de disolventes orgánicos de manera que presente elevada conductividad iónica, alta estabilidad y nula reactividad con los electrodos. Como electrodo de trabajo actúa el material grafitico que frecuentemente se mezcla con aditivos para mejorar sus propiedades mecánicas (PVDF, PTFE...). El sólido en polvo se deposita sobre un sustrato conductor que generalmente es una fina lámina de cobre para dar estabilidad mecánica al cátodo y distribuir homogéneamente la corriente. Finalmente se somete a presión obteniendo el electrodo en forma de pastilla.

El tipo de celda, comúnmente utilizado a nivel de laboratorio, es el modelo Swagelok que consta de racores de teflón en cuyo interior van ensamblados los tres constituyentes básicos: ánodo, electrolito y cátodo; y en cuyos extremos se encuentran los colectores de la corriente eléctrica fabricados normalmente en acero inoxidable. Es habitual también el uso de pilas botón empleadas en relojes de pulsera, calculadoras, audífonos, etc.^{24,41}

La reutilización de una batería requiere invertir el proceso electroquímico ocurrido en su interior. Para ello es necesaria la aplicación de una corriente eléctrica de signo contrario. En las celdas recargables, entre las cuales se encuentran las baterías de ión-litio, la curva del potencial de la celda frente a la capacidad presenta un perfil similar tanto para la carga como para la descarga. Sin embargo, la polarización de los electrodos da lugar a que los valores de voltaje registrados difieran de un proceso a otro. El estudio sobre la potencial aplicabilidad de un material como electrodo en una batería recargable se basa en la observación de su comportamiento bajo numerosos ciclos de carga y descarga sucesivos. La técnica electroquímica comúnmente utilizada para evaluar la ciclabilidad de una celda o batería es la técnica galvanostática,

mediante la cual la celda se carga y se descarga sucesivamente al aplicarle una corriente eléctrica de intensidad constante que tendrá un signo u otro dependiendo de si el proceso es de carga o de descarga.

A continuación se describen los parámetros electroquímicos en función de los cuales se evalúa el comportamiento como ánodo, en una batería de ión-litio, de los materiales:

- **Ciclabilidad:** número de ciclos de carga-descarga que puede soportar una batería antes de que su capacidad disminuya hasta un límite en el rango 75%-80% de la capacidad suministrada en los ciclos iniciales.
- **Capacidad:** carga suministrada por la celda por unidad de masa o volumen de material estudiado. En este trabajo la capacidad se expresa en mAhg^{-1} .
- **Capacidad reversible:** capacidad debida exclusivamente a la intercalación-desintercalación de los iones litio en las láminas del material y que se mantiene prácticamente constante a lo largo del ciclado.
- **Capacidad irreversible:** Capacidad consumida e imposible de recuperar. Gran parte de la pérdida de capacidad se produce en el primer ciclo debido a la descomposición del electrolito y posterior formación de la capa pasivante. A lo largo de este trabajo se utilizará el término capacidad irreversible para referirse a la pérdida producida en el primer ciclo.
- **Eficacia del ciclo:** relación entre la capacidad de descarga y la capacidad de carga en tanto por ciento.

- **Velocidad C:** expresa las condiciones de intensidad de corriente a la cual la batería es cargada y descargada. Un valor C/x significa que la celda requiere x horas para que toda la masa del electrodo alcance la capacidad teórica estimada. En el caso del grafito la capacidad máxima teórica es 372 mAhg^{-1} .

1.11.- Utilización de materiales grafiticos como ánodos en baterías de ión-litio: *estado del arte*

Como se ha mencionado en el **Apartado 1.3**, en la actualidad, la mayor parte de las baterías de ión-litio comerciales utilizan ánodos de grafito. Sin embargo, una de las mayores desventajas del electrodo de grafito en las baterías comerciales es que su capacidad de almacenamiento de litio está limitada a un valor de 310 mAhg^{-1} que es bastante inferior al valor teórico de 372 mAhg^{-1} correspondiente al compuesto LiC_6 . Por tanto, en la situación actual, los trabajos de investigación que se están llevando a cabo sobre este tema están enfocados a mejorar las prestaciones de este tipo de material anódico, principalmente, mediante (i) utilización de otros materiales de carbono de carácter grafitico pero, al mismo tiempo diferentes tanto por lo que respecta a su morfología como a los precursores e incluso procedimientos de preparación, de lo que se puede considerar como el grafito sintético tradicional (preparado mayoritariamente a partir de coque de petróleo, ver **Apartado 1.6**); entre ellos, cabe destacar los denominados *mesocarbons microbeads* (MCMB),¹³³⁻¹³⁵ grafitos expandidos,^{27, 134,135} nanofibras de carbono,²⁶ grafenos,¹³⁶ esferas¹³⁷ o composites Si/grafito,^{24,138} (ii) modificaciones superficiales de grafitos de diferentes tipos que incluyen oxidación en condiciones suaves mediante tratamiento químico o

diferentes tipos de plasmas, deposición de metales y óxidos metálicos, recubrimiento con polímeros y otras formas de carbono, etc.^{28,139-151} y (iii) utilización de diferentes tipos de electrolitos.¹⁵²⁻¹⁵⁴

Yao y col. estudiaron el comportamiento electroquímico como ánodos en baterías de ión-litio de MCMB comerciales grafitizados a 2800 °C mediante un ciclado galvanostático a alta densidad de corriente. Se alcanzaron valores de capacidad reversible de 325 mAhg⁻¹ después de 50 ciclos de carga-descarga; así como una buena ciclabilidad.¹³³ Además, este tipo de materiales gráficos pueden ser expandidos mediante tratamiento químico, incrementando, de esta manera, la porosidad y favoreciendo la difusión de los iones litio en el interior del electrodo. En este sentido, Yang y col.^{134,135} prepararon MCMB expandidos que mostraron excelentes ciclabilidades y capacidades reversibles de 260 mAhg⁻¹ y 310 mAhg⁻¹ a densidades de corriente de 0,8 mAcm⁻² y 0,2 mAcm⁻², respectivamente. En concreto, la utilización de grafitos expandidos, preparados a partir de compuestos de intercalación de fluor, permitió incrementar la capacidad reversible de la batería de forma considerable, alcanzándose valores de ~ 700 mAhg⁻¹ bajo unas condiciones cinéticas de C/5 y después de diez ciclos. Sin embargo, las capacidades irreversibles son muy altas debido a la elevada área superficial de estos materiales.²⁷ Al igual que los grafitos expandidos, las nanofibras de carbono obtenidas mediante descomposición catalítica de hidrocarburos tienen, además de un alto grado de ordenamiento estructural, áreas superficiales mayores que los grafitos habitualmente empleados como ánodos; en consecuencia, si bien proporcionan capacidades de carga iniciales muy elevadas (~ 750 mAhg⁻¹), las pérdidas de carga durante el primer ciclo son igualmente elevadas, lo que se traduce en una baja eficacia.²⁶

El comportamiento electroquímico como ánodos de láminas de grafeno, aisladas a partir de grafito, ha sido recientemente estudiado por Wang y col.¹³⁶ Estos materiales proporcionan excelentes capacidades reversibles, alcanzándose valores de $\sim 500 \text{ mAhg}^{-1}$ después de 100 ciclos y en unas condiciones cinéticas de C1. En contraposición a estos excelentes resultados, cuando se utilizaron esferas de *glass-like carbon*, preparadas mediante activación de una resina fenólica y posteriormente grafitizadas en presencia de hierro, se obtuvieron capacidades reversibles máximas de $\sim 250 \text{ mAhg}^{-1}$; además, la capacidad irreversible en el primer ciclo era muy elevada ($\sim 45 \%$), lo que ya cabía esperar debido al valor del área superficial de estos materiales.¹³⁷

Los composites silicio/grafito combinan la elevada capacidad del silicio y la excelente ciclabilidad del grafito. En consecuencia, están siendo objeto de numerosos estudios con vistas a su utilización como ánodos en baterías de ión-litio. Así, empleando composites Si/grafito preparados mediante deposición química en fase vapor, se obtuvieron capacidades reversibles iniciales de $\sim 440 \text{ mAhg}^{-1}$ que disminuían a $\sim 380 \text{ mAhg}^{-1}$ después de 10 ciclos, bajo condiciones cinéticas de C/5.¹³⁸ Composites de este tipo recubiertos de carbono desordenado proporcionan valores de C_{rev} de $\sim 660 \text{ mAhg}^{-1}$ y una capacidad irreversible de $\sim 26\%$, en condiciones cinéticas de C/4 (160 mAg^{-1}). La capacidad reversible apenas disminuyó después de 30 ciclos, lo cual se traduce en una excelente ciclabilidad.²⁴

La oxidación de grafitos naturales, en condiciones suaves, mediante tratamiento químico con H_2O_2 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, etc. y/o térmico ha sido ampliamente investigada.^{28,139-143} En esencia, este tratamiento da lugar a la formación de una densa capa de grupos oxígeno (carboxilo, carbonilo,

hidroxilo) en la superficie del material que posteriormente son litiados, pasando a formar parte de la *capa pasivante*. De esta forma, disminuye tanto la extensión de la SEI como la intercalación de iones litio solvatados que producen la exfoliación del grafito. Además, se reducen los defectos en la superficie de los grafitos y se crean nanocanales los cuales actúan como sitios activos para la intercalación reversible de los iones litio. Como resultado de estos efectos, la capacidad reversible, la eficiencia durante el primer ciclo y la ciclabilidad de algunos ánodos de grafito natural han mejorado de forma sensible. Por ejemplo, la capacidad reversible aumentó de $\sim 250 \text{ mAhg}^{-1}$ a $\sim 350 \text{ mAhg}^{-1}$, manteniéndose constante durante los 10 primeros ciclos, y la eficacia del primer ciclo se incrementó de 64 % a 88 % cuando el grafito natural utilizado como material anódico fue sometido a un proceso de oxidación suave con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.¹⁴¹ Otros agentes oxidantes, tales como ozono, oxígeno y dióxido de carbono han sido utilizados tanto con grafitos naturales^{28,144} como sintéticos.^{28,145} Sin embargo, los beneficios de este tipo de tratamientos no están muy claros puesto que el control del nivel adecuado de oxidación para lograr una mejora de las propiedades electroquímicas del grafito, y de la reproductibilidad y uniformidad de los productos, especialmente a gran escala, resulta complicado.¹⁴⁵

La modificación de la superficie de materiales grafiticos, en este caso MCMB, mediante tratamiento con diferentes tipos de plasmas térmicos de acoplamiento inductivo por radio frecuencia (RF-ICP) ha sido también investigada.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ En este estudio, se utilizaron plasmas de Ar-H₂, Ar-N₂, Ar-H₂-CO₂, Ar-N₂-CO₂ y Ar-H₂-SF₆. En general, si bien este tipo de tratamientos previos del material anódico aumenta la capacidad de descarga y disminuye la capacidad irreversible de la batería de ión-litio, estas variaciones son muy

pequeñas; no lográndose en ningún caso valores de capacidad de descarga $> 305 \text{ mAhg}^{-1}$.

Metales, tales como Ni, Sn, Zn, Ag y Al, han sido depositados sobre grafitos, utilizando diferentes metodologías, y su comportamiento electroquímico como ánodos en baterías de ión-litio ha sido estudiado.^{28,149} Como conclusión general de estos estudios, se puede decir que la presencia de estos metales en el material de carbono, entre otros efectos, disminuye la resistencia a la transferencia de carga facilitando la difusión de los iones litio, aumenta la conductividad eléctrica y disminuye la proporción de sitios activos en la superficie del material que contribuyen a la descomposición del electrolito e inciden negativamente sobre la formación de la capa pasivante. Todo ello se traduce en una disminución de la pérdida de carga durante el primer ciclo de descarga-carga o capacidad irreversible, y, en algunos casos, especialmente a densidades de corriente elevadas y dependiendo de la cantidad de metal depositado que es un factor crítico, en pequeños incrementos tanto de la capacidad reversible de la batería como de la ciclabilidad. Sin embargo, la deposición de óxidos metálicos (Sn, Ni, Fe, Pb) aunque, en un principio, incrementa la capacidad reversible de la batería, posteriormente provoca pérdidas de capacidad a lo largo del ciclado a consecuencia, entre otros factores, de la reacción de estos compuestos con el litio para producir óxido de litio y el metal correspondiente; todo lo cual hace inviable su aplicación.¹⁴⁵

Polímeros tanto conductores y electroactivos (politiofeno, polipirrol y polianilina)^{28,150} como no conductores (gelatina, celulosa, polivinilo)^{28,151} han sido utilizados para recubrir la superficie de grafitos. En general, los polímeros conductores, como por ejemplo el poli (3-n-hexiltiofeno) usado por Kuwabata y

col.,¹⁵⁰ (i) disminuyen el contacto entre los sitios activos del grafito y el electrolito, y en consecuencia, disminuyendo también la capacidad irreversible de la batería, (ii) aumentan la conductividad eléctrica del electrodo, lo que incide positivamente tanto sobre el funcionamiento como sobre el ensamblaje de la batería, (iii) pueden actuar, debido a su elasticidad, como *binder* evitando, de esta manera, el uso de PVDF y (iv) pueden intercalar litio de manera reversible, aumentando así la capacidad reversible de la batería. Al igual que los polímeros electroactivos, los polímeros no electroactivos evitan la utilización de *binders* en la preparación del electrodo negativo y protegen la superficie del grafito frente al electrolito, lo que finalmente se traduce en una mejora de las propiedades electroquímicas del electrodo, especialmente por lo que a capacidad irreversible y ciclabilidad se refiere. Sin embargo, en general, se necesitan cantidades importantes de polímero para que estas mejoras puedan ser apreciadas. Así por ejemplo, fueron necesarias cargas de PVC de 170 % en peso para (i) mejorar la ciclabilidad de un electrodo de grafito sintético de modo que su capacidad reversible se mantuviese constante durante 20 ciclos y (ii) disminuir la capacidad irreversible de $\sim 80 \text{ mAhg}^{-1}$ a $\sim 35 \text{ mAhg}^{-1}$.¹⁵¹

Aunque, como ya se comentó en el **Apartado 1.2**, la gran mayoría de baterías de ión-litio emplean como electrolitos hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) disuelto en una mezcla de etilen carbonato (EC) y dimetil carbonato (DMC) o dietil carbonato (DEC), la utilización de otros electrolitos ha sido investigada. Así, Vetter y col.¹⁵² estudiaron, desde un punto de vista comparativo, electrolitos compuestos por la sal LiClO_4 disuelta en mezclas binarias y ternarias de carbonatos habitualmente empleados [EC, PC (propilen carbonato), DEC] y de otros nuevos, como butil metil carbonato, metil pentil carbonato y metil propil carbonato. El objetivo de este estudio estaba centrado en dos puntos concretos

(i) disminuir la pérdida de capacidad y (ii) mejorar la ciclabilidad de la batería. Sin embargo, ninguno de los nuevos carbonatos investigados mejoró los resultados obtenidos con el electrolito formado por LiClO_4 en EC:DEC. La incorporación al electrolito (LiPF_6 en EC) de un co-disolvente, en este caso diferentes isómeros de butil metil carbonato, ha sido igualmente estudiada por Vetter y col.¹⁵³ tanto en semiceldas (grafito frente a Li metal) como en celdas (grafito como ánodo frente a LiCoO_2). En general, los co-disolventes de cadena ramificada y la proximidad de estas cadenas al grupo carbonato tienen un efecto positivo sobre la capacidad reversible y la ciclabilidad de las baterías de laboratorio (semiceldas). Por el contrario, en las baterías comerciales (celdas completas), el efecto fue negativo, obteniéndose valores de dichos parámetros electroquímicos menores que con las mezclas EC/DMC o EC/DEC. Además de la influencia del disolvente orgánico del electrolito, también se ha estudiado el efecto de diferentes sales de litio, tales como LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , bis-oxalato borato de litio (LiBOB) y mezclas binarias de ellas, disueltas en EC/DMC/EMC (1:1:1: v/v/v) en presencia y ausencia de cloruro de vinilo (VC) en el comportamiento electroquímico de un electrodo formado por un composite de Si/grafito/carbono desordenado. Los mejores resultados fueron obtenidos empleando mezclas de electrolitos, específicamente la mezcla LiBOB/ LiPF_6 en presencia del aditivo VC. Como conclusión general, los resultados de este estudio permitieron constatar la significativa influencia de la composición del electrolito en las propiedades electroquímicas de las baterías de ión-litio.¹⁵⁴

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

CAPÍTULO 2.- OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

El **objetivo final** de esta **Tesis Doctoral** es utilizar materiales grafiticos preparados a partir de antracitas, concentrados de inquemados de cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón para generar energía eléctrica, y nanofibras de carbono obtenidas en la descomposición catalítica de gas natural para producir hidrógeno, como ánodos en baterías de ión-litio recargables.

Este objetivo general se concreta en los siguientes:

- Preparar materiales grafiticos con propiedades estructurales, texturales y eléctricas adecuadas para ser utilizados como ánodos en baterías de ión-litio, a partir de antracitas, concentrados de inquemados de cenizas volantes y nanofibras de carbono mediante tratamiento a alta temperatura. Además, en el caso particular de las nanofibras de carbono, estudiar la influencia de las especies metálicas presentes en el proceso de grafitización.

- Evaluar el comportamiento como ánodos en las baterías de ión-litio de los materiales gráfiticos en función de los parámetros electroquímicos: capacidad reversible, capacidad irreversible, ciclabilidad y eficacia del ciclado.
- Estudiar la relación entre las características estructurales, texturales y eléctricas de los materiales gráfiticos y los parámetros electroquímicos de la batería.
- Comparar las propiedades electroquímicas de los materiales gráfiticos preparados en este trabajo con las correspondientes a grafitos sintéticos comerciales obtenidos a partir de otros precursores (derivados de petróleo) que están siendo utilizados como material anódico en baterías de ión-litio comerciales.

El cumplimiento de los objetivos propuestos reportaría beneficios de naturaleza tanto económica como medioambiental que estarían dirigidos, principalmente, a sectores empresariales relacionados con (i) la extracción del carbón, (ii) la generación de energía eléctrica a partir del carbón, (iii) la gestión, recuperación, aprovechamiento y valorización de residuos sólidos procedentes de los procesos de conversión del carbón, (v) la producción de grafito sintético y (vi) la fabricación de sistemas de almacenamiento energético. Entre otros, se pueden citar los siguientes:

- Apertura de nuevos y más atractivos mercados para la industria del carbón, incrementando, además, su utilización para fines no energéticos. La utilización masiva del carbón como combustible en las centrales

térmicas para la producción de energía eléctrica, supone no solamente preocupaciones de tipo medioambiental, sino también la pérdida del enorme potencial que el carbón tiene como fuente de productos químicos y materiales de carbono.

- Disminución de los problemas tanto económicos como medioambientales relacionados con los residuos producidos en las plantas de combustión de carbón para la generación de energía eléctrica.
- Implementación del proceso de descomposición catalítica de gas natural para la producción de hidrógeno libre de CO₂. El hidrógeno es uno de los combustibles alternativos más prometedores, y en concreto este proceso es especialmente interesante; sin embargo, su viabilidad económica está determinada por la reutilización de las nanofibras producidas.

Para llevar a cabo esta Tesis Doctoral y cumplir con los objetivos anteriormente propuestos, se ha seguido el **Plan de Trabajo** que desglosado en actividades/tareas se expone a continuación:

- **Selección y caracterización de los materiales de partida.** Se utilizaron tres antracitas, dos de ellas pertenecientes a la zona de Villablino (León) y la otra, a la Cuenca Central de Asturias; cenizas volantes procedentes de dos centrales térmicas españolas que utilizan antracitas; y nanofibras de carbono generadas durante la descomposición catalítica de metano para la obtención de hidrógeno, en presencia de diferentes catalizadores metálicos. Estos materiales de partida fueron caracterizados por lo que respecta a la cantidad y composición de las partes orgánica e inorgánica.

Los elementos metálicos presentes, algunos de los cuales pueden actuar como catalizadores durante el proceso de grafitización, se han analizado.

- **Preparación de materiales grafiticos.** Las antracitas, los concentrados de inquemados y las nanofibras de carbono han sido tratados en un horno eléctrico en el intervalo de temperaturas 1800-2900 °C con la finalidad de preparar materiales grafiticos con propiedades estructurales, texturales y eléctricas adecuadas para ser utilizados como ánodos en las baterías de ión-litio.
- **Caracterización de los materiales grafiticos.** Se determinaron las propiedades estructurales (grados de orden estructural y orientación de los microcristales), texturales (área superficial y volumen de poro) y eléctricas (conductividad), todas ellas relacionadas con su comportamiento como ánodos en las baterías de ión-litio.
- **Determinación de las propiedades electroquímicas de los materiales grafiticos.** En primer lugar, se prepararon los electrodos de trabajo con los materiales grafiticos siguiendo dos metodologías diferentes (*slurry* y *esprayado*) que fueron convenientemente optimizadas, posteriormente se procedió al montaje de las baterías seguido de su ciclado galvanostático y finalmente, se determinaron los valores de los parámetros electroquímicos capacidad reversible, capacidad irreversible, eficacia y ciclabilidad.

La metodología seguida para llevar a cabo las actividades/tareas anteriormente expuestas, así como las características en cuanto a procedencia de

los materiales de partida utilizados en este trabajo, se describen de forma detallada en el **Capítulo 3** (Materiales y Metodología).

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y METODOLOGÍA

CAPÍTULO 3.- MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1.- Materiales de partida

A continuación, se describen la procedencia, la preparación y la denominación de los materiales de partida (antracitas, concentrados de inquemados de cenizas volantes y nanofibras de carbono) utilizados en este trabajo como precursores para obtener, mediante tratamiento a alta temperatura, los materiales gráficos que se emplean como electrodos de trabajo.

3.1.1.- Antracitas

Los antracitas estudiadas proceden de tres minas: Tormaleo (ATO), Feisolín-Paulina (AF), ambas pertenecientes a la Zona de Villablino (León) y Pozo Aller (AL) en la Cuenca Central (Asturias).

Muestras representativas de las antracitas se molieron en un molino de bolas *Retsch* modelo PM 100 a dos tamaños: $\leq 212 \mu\text{m}$ para su caracterización (análisis inmediato y elemental) y $\leq 20 \mu\text{m}$ para los tratamientos a alta temperatura (carbonización y grafitización).

3.1.2.- Concentrados de inquemados de cenizas volantes

Los concentrados de inquemados se obtuvieron a partir de las cenizas volantes generadas en dos plantas de combustión de carbón pulverizado, denominadas A y B, que utilizan antracitas. En el caso de las cenizas volantes de la planta A (Asturias), el concentrado de inquemados (A/CVP) se prepara por simple separación, mediante tamizado en seco con aire a presión, de la fracción $\geq 80\mu\text{m}$ (rendimiento $\sim 6\%$ en peso). El procedimiento utilizado para obtener los concentrados de inquemados de las cenizas volantes de la planta B (León) conlleva, además de la separación de la fracción $\geq 80\mu\text{m}$ (rendimiento $\sim 6\%$ en peso), la aglomeración de dicha fracción con un aceite vegetal usado (residuo) a concentraciones de 1% (rendimiento aglomeración $\sim 21\%$ en peso, concentrado B/CIQ1) y 5% (rendimiento aglomeración $\sim 22\%$ en peso, concentrado B/CIQ5) en peso, tal como ha sido descrito previamente.⁸¹

3.1.3.- Nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono proceden de la descomposición térmica catalítica de metano para producir hidrógeno. Se estudiaron dos series diferentes, CNF01 y CNF02. Todas ellas han sido obtenidas en un reactor de lecho fluidizado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (CNF01) y en el intervalo $600\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ (CNF02), un flujo de $12\text{ l/g}_{\text{cat-h}}$ ($24\text{ l/g}_{\text{cat-h}}$ en CNF02 a $700\text{ }^\circ\text{C}$) y un tiempo de reacción de 7 h (5 h en CNF02 a $600\text{ }^\circ\text{C}$),⁹⁹ empleando catalizadores de níquel dopados con cobre. Los catalizadores habían sido preparados por el método de fusión utilizando como promotores texturales Al_2O_3 , MgO , SiO_2 o TiO_2 en la producción de las nanofibras de la serie CNF01 y únicamente SiO_2 en la serie

CNF02. Por tanto, además de carbono como componente mayoritario, las nanofibras contienen metales procedentes tanto del catalizador como del promotor textural, los cuales se han tenido en cuenta en su denominación. Así, las nanofibras de la serie CNF01 se han denominado CNF01-NiCuX (X: Al, Mg, Si o Ti). Por ejemplo, CNF01-NiCuAl corresponde a la nanofibra de la serie CNF01 producida en presencia del catalizador Ni dopado con Cu en cuya preparación se había utilizado Al_2O_3 como promotor textural. En el caso de la serie CNF02, se ha utilizado la nomenclatura general CNF02-NiCuSiY (Y: 1, 2, 3, 4 o 5) en la cual Y está relacionada con el contenido en Si. De modo que, por ejemplo, CNF02-NiCuSi5 tiene mayor contenido en este metal que CNF02-NiCuSi3. Finalmente, las nanofibras fueron molidas/homogeneizadas en un molino de bolas *Retsch* modelo PM 100 como paso previo a su caracterización y grafitización.

Además de las nanofibras de carbono, anteriormente indicadas, y con la finalidad de estudiar en profundidad la influencia de los metales en su grafitización, se prepararon, a partir de CNF02-NiCuSi5, y mediante los procedimientos que se describen a continuación, otros materiales:

- *Tratamiento ácido.* El material CNF02-NiCuSi5 fue sometido a tratamiento ácido con el fin de eliminar los metales presentes. Para ello se introducen en un vaso de precipitados de teflón 6 g de nanofibra y 50 ml de ácido nítrico (8N). La mezcla se calienta a 60 °C durante 1 h con agitación. Posteriormente, se filtra y se lava con H_2O repetidamente. A continuación, se repite el mismo tratamiento con ácido fluorhídrico (40 % en peso). Finalmente, se seca a 100 °C en atmósfera de Ar, denominándose el material así preparado CNF02-NiCuSiA.

- *Adicción de SiO₂*. Con la finalidad de preparar nanofibras de carbono con mayores contenidos en Si que aquellas obtenidas en el proceso de producción de hidrógeno, se añadió la cantidad adecuada de SiO₂ (Sigma-Aldrich, ~ 99% pureza, tamaño de partícula 0,5-10 µm) al material CNF02-NiCuSi5, y la mezcla se homogenizó mediante agitación magnética. Los materiales así preparados se denominaron CNF02-NiCuSiZ (Z: 6, 10 o 15 se corresponde al porcentaje en peso total de Si).

3.2.- Metodología

3.2.1.- Técnicas analíticas

3.2.1.1.- Análisis inmediato y elemental de las antracitas

- **Análisis inmediato:** incluye la determinación de la humedad para análisis (pérdida de peso en estufa a 105 °C durante algo más de una hora, Norma UNE 32004), cenizas (residuo de la incineración al aire del carbón, procedente de los compuestos inorgánicos presentes inicialmente en la materia carbonosa y en las materias minerales asociadas, Norma UNE 32004), y materiales volátiles (pérdida de masa que experimentan los carbones cuando se calientan fuera del contacto del aire, Norma UNE 32019).
- **Análisis elemental:** consiste en la determinación de la composición de la materia orgánica del carbón a excepción del azufre, que se determina

como el total de azufre orgánico e inorgánico. Las determinaciones del C, H, y N se realizaron con un equipo comercial LECO CHN-600.

3.2.1.2.- Determinación del contenido en inquemados en los concentrados de inquemados

El contenido en inquemados (materia carbonosa, IQ) en los concentrados de inquemados, también denominado *LOI* (*loss of ignition value*) se determina por diferencia calculando la pérdida de peso en una mufla a 815 °C durante una hora en presencia de oxígeno, de acuerdo con la norma ASTM D7348-07. A semejanza de las cenizas del carbón que son el residuo de la incineración al aire del mismo, y proceden de los compuestos inorgánicos presentes inicialmente en la materia carbonosa y en las materias minerales asociadas (Norma UNE 32004), el residuo de esta calcinación de la muestra se denomina cenizas de las cenizas volantes.

3.2.1.3.- Análisis de elementos inorgánicos

El análisis de elementos inorgánicos con posible actividad catalítica se ha llevado a cabo, dependiendo del material de partida, mediante diferentes técnicas:

- **Antracitas:** *Fluorescencia de rayos X (FRX)*. 0,6 g de cenizas obtenidas según la Norma UNE 32004 se mezclan con 6 g de fundente (mezcla de tetraborato de litio y metaborato de litio). A continuación, la mezcla se

funde en una perladora automática tipo Philips Perl'x 3 utilizando un portamuestras de platino. Las medidas se efectuaron en un espectrómetro secuencial Siemens 3000, provisto de un tubo de rayos X modelo KRISTALLOFLEX 761. El tubo de rayos X provoca la excitación de los átomos originando la radiación fluorescente de la muestra. Un colimador selecciona un rayo paralelo y lo dirige al centro del cristal analizador. El rayo es difractado por el cristal y registrado por los detectores.

- **Concentrados de inquemados:** *Espectrometría atómica (EA)*. 0,1 g de cenizas de la muestra obtenidas según la norma UNE 32004, y posteriormente calcinadas a 1000 °C, se funden en crisoles de platino con 0,6 g de una mezcla homogénea 1+1 de ácido bórico y carbonato de litio. Una vez fría, la perla así formada se disuelve con 10 ml de HNO₃ 4 N y 1ml de HCl concentrado. La muestra disuelta se enrasa a un volumen de 200 ml y los elementos en disolución se analizan en distintas alícuotas (por norma general se hacen diluciones comprendidas entre 10 y 100). Las determinaciones de los elementos en disolución se llevaron a cabo por espectrometría de emisión y absorción en un equipo Video 12 de Instrumentation Laboratory. Todas las medidas se realizaron en disoluciones conteniendo 0,1 % de cesio y 0,1 % de lantano.
- **Nanofibras de carbono:** *Espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)*. 0,01 g de las cenizas de las nanofibras de carbono obtenidas según el ensayo normalizado ISO-1171-1976, se disolvieron en una mezcla de HNO₃ y HCl (1:3 en volumen) a 150 °C durante 1-2 h hasta completa disolución. La muestra disuelta se enrasa a un volumen de 100 ml y se introduce en un espectrómetro de

emisión atómica ICP Jobin Ybon 2000 de configuración radial. La fuente de plasma de acoplamiento inductivo disocia los átomos originando una radiación de una longitud de onda característica registrada por un detector que mide la intensidad de la radiación emitida.

3.2.2.- Tratamientos a alta temperatura

3.2.2.1.- Carbonización: procedimiento

La carbonización de las antracitas se llevó a cabo en un horno tubular horizontal Carbolite modelo CFT a 1000 °C en flujo de N₂ (50 mlmin⁻¹). La medida del flujo se realizó mediante un controlador másico de caudal *Brooks Instruments* modelo 5860S. La rampa de calentamiento fue de 2 °Cmin⁻¹ y el tiempo de residencia de 1 h. Transcurrido este tiempo, la muestra permanece en el horno, en flujo de N₂, hasta enfriamiento. En cada experimento se utilizaron ~ 10 g. Las antracitas carbonizadas serán utilizadas como materiales de partida en los experimentos a alta temperatura (grafitización).

3.2.2.2.- Grafitización: procedimiento

Los experimentos de grafitización de los materiales de partida (antracitas carbonizadas, concentrados de quemados y nanofibras de carbono) se llevaron a cabo en un horno eléctrico trifásico *Xerion*, provisto de un programador de temperatura *Eurotherm 2704* que permite controlar la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y el enfriamiento del horno (**Figura 3.1**).



Figura 3.1 Fotografía del horno eléctrico de grafitización

El horno tiene un sistema externo de refrigeración *Rittal* que alimenta las camisas de agua de la cámara de calentamiento y de los contactos eléctricos, manteniendo la temperatura de la misma por debajo de 35 °C. La parte interna del horno, cuyo esquema aparece en la **Figura 3.2**, es de grafito, material adecuado para trabajar a altas temperaturas, y está rodeada de fieltro de grafito que actúa como aislante térmico, evitando el sobrecalentamiento de las camisas de agua exteriores que refrigeran el horno. El horno lleva una resistencia de grafito de sección cilíndrica. La medida de la temperatura se realiza mediante un termopar Ni/Cr tipo K localizado en la zona central de la cámara de calentamiento, y un pirómetro óptico *KELLER* modelo PZ30, capaz de medir

temperaturas hasta 3000 °C a través de un tubo de grafito que atraviesa la pared del horno a la misma altura que el termopar. Cuando el horno alcanza 950 °C, el termopar se retira automáticamente del interior de la cámara de calentamiento, al mismo tiempo que el pirómetro entra en funcionamiento.

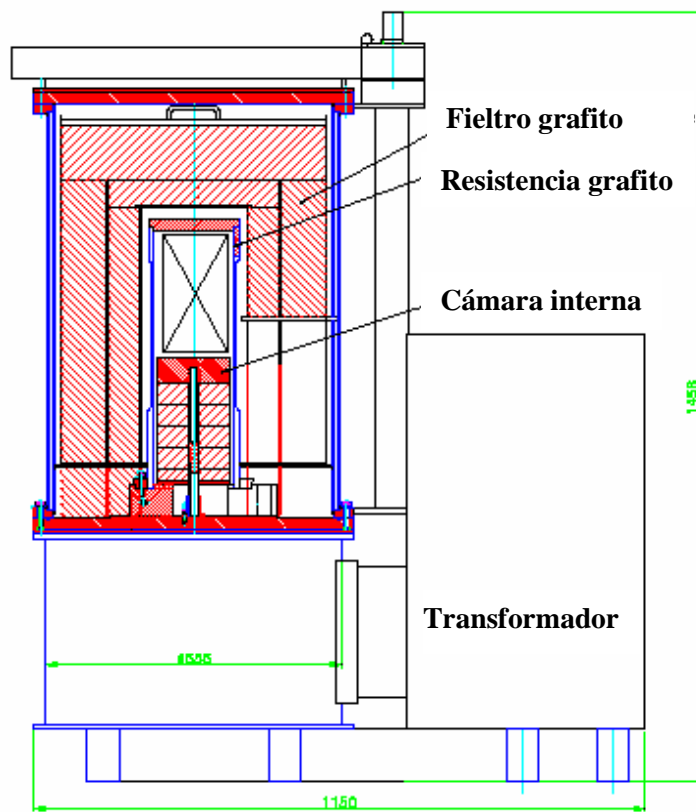


Figura 3.2 Esquema del interior del horno de grafitización

En un experimento tipo, la muestra (0,5 – 4 g) se deposita en un portamuestras de grafito cilíndrico que se introduce en el horno, el cual se cierra herméticamente mediante un sistema de anclajes. A continuación y como paso previo al tratamiento térmico, se procede al purgado del horno mediante sucesivos ciclos de vacío/flujo de Ar con la finalidad de garantizar la ausencia de oxígeno en su interior. Las muestras fueron tratadas en flujo de Ar ($\sim 2 \text{ lmin}^{-1}$) a temperaturas entre 1800 y 2900 °C, utilizando rampas de calentamiento de $50 \text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, $100 \text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ y $10 \text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en los intervalos de temperatura de 20-700 °C, 700-1000 °C, 1000-2000 °C y 2000-2900 °C, respectivamente, y tiempos de estancia de 1h.

3.2.2.3.- Nomenclatura de los materiales grafiticos

En la denominación de los materiales grafiticos se ha incluido, además del nombre del material de partida, la temperatura a la que se llevó a cabo el tratamiento térmico. Así, por ejemplo, los materiales preparados mediante tratamiento a 2400 °C del carbonizado de la antracita ATO, del concentrado de inquemados A/CVP y de la nanofibra CNF02-NiCuSi5 se han denominado ATO/2400, A/CVP/2400 y CNF02-NiCuSi5/2400, respectivamente.

3.2.3.- Técnicas instrumentales de caracterización estructural

Los materiales preparados, así como los grafitos de referencia, han sido caracterizados por lo que respecta a su estructura (ordenamiento estructural) mediante las técnicas instrumentales que se detallan a continuación.

3.2.3.1.- Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva mediante la cual se determinan parámetros cristalinos a partir de los cuales se puede estimar el grado de orden estructural de los materiales.

La distancia entre dos planos cristalográficos de la familia de planos (002), d_{002} , se calcula mediante la ley de Bragg que fija las condiciones geométricas necesarias para que se produzca la difracción de rayos X en cristales (ecuación [3.1]):

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta_{002}} \quad [3.1]$$

λ = Longitud de onda de la radiación

θ = Ángulo de difracción correspondiente al máximo de la señal (002) expresado en radianes

La ecuación de Scherrer (ecuación [3.2]) permite estimar el tamaño medio de los microcristales en la dirección perpendicular a la familia de los planos (hkl); particularizando dicha ecuación a las bandas (002) y (110) que aparecen en los difractogramas de materiales de carbono y utilizando para las constantes los valores propuestos por Warren y Bodenstein,¹⁰⁷ se obtienen las fórmulas [3.3] y [3.4] para calcular los tamaños de los cristales en la dirección del eje c, L_c , y en la dirección de los planos basales, L_a , respectivamente.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [3.2]$$

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta_{002})} \quad [3.3]$$

$$L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta \cos(\theta_{110})} \quad [3.4]$$

θ = ángulo de difracción de Bragg de los picos (002) y (110) expresados en radianes

λ = longitud de onda

β = anchura a media altura del pico expresado en radianes

Los difractogramas de los materiales gráfiticos, a partir de los cuales se calcularon los parámetros cristalinos, se obtuvieron en un equipo Bruker modelo D8 equipado con un tubo de rayos X CuK α monocromático, un espejo göbel y un detector de radiación paralela. Las muestras se preparan por el método de polvo utilizando un portamuestras de vidrio. Las condiciones del equipo en las cuales se han obtenido los difractogramas se muestran en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1 *Parámetros de medida utilizados para el análisis por DRX de las muestras*

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Intensidad	40 mA
Voltaje	40 kV
Tamaño de paso	0,02 °
Tiempo de paso	3 s
Posición inicial	10 °
Posición final	90 °
Tipo Detector	Centelleo

Para cada muestra, se hicieron tres medidas, cada una de ellas a partir de una porción diferente y representativa de la muestra, lo que ha permitido obtener valores precisos de los parámetros cristalinos y determinar el error en el cálculo de los mismos. La anchura del pico a mitad de la altura, β , se ha corregido para descontar el ensanchamiento propio del aparato de acuerdo con la expresión:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

Para ello, la obtención en las mismas condiciones del difractograma de una sustancia de referencia pura y bien cristalizada, en nuestro caso Si, permite la corrección de la anchura experimental de las señales, que se evaluó en 0,16°.

3.2.3.2.- Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se obtuvieron en un microespectrómetro modelo HR 800 Jobin Yvon Horiba utilizando la línea verde de un láser de Argón ($\lambda = 532 \text{ nm}$) como fuente de excitación y equipado con una cámara CCD (detector). La potencia del láser utilizada fue de 20 mW y el tiempo de exposición 30 s. Se trabajó con una rendija de 200 μm y una red de difracción de 950 líneas/mm. En estas condiciones, la resolución del equipo es 1 cm^{-1} . La focalización del láser sobre la muestra se llevó a cabo mediante un microscopio óptico modelo Olympus M Plan usando un objetivo de 100 aumentos. Los espectros Raman se obtuvieron en el intervalo de frecuencias $1225\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ y $2500\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ abarcando las señales de primer y segundo orden de los materiales de carbono estudiados. Las muestras, en polvo, se colocan sobre un portamuestras de vidrio realizándose 21 medidas en diferentes partículas de cada muestra. Finalmente, la intensidad, I , la anchura del pico a mitad de la altura (FWHM), W , y el número de onda, $\bar{\nu}$, de las bandas de los espectros fueron ajustadas a una función tipo Gaussiana-Lorentziana empleando el software Lab Spec_4.08.

Los parámetros Raman utilizados para estimar el grado de orientación de los microcristales de los materiales preparados en este trabajo son (i) intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t , y (ii) anchura de la banda G, W_G , del espectro de primer orden.

3.2.4.- Conductividad eléctrica: fundamento y metodología

El dispositivo diseñado para la medida de la conductividad eléctrica de los materiales en polvo consiste en un cilindro de polietileno, aislante eléctrico, en el cual se introduce la muestra. En los extremos del cilindro, se colocan dos pistones de bronce conectados a una fuente de intensidad de corriente (Time electronics 1044) y un medidor de potencial (Fluke 45 Dual display multimeter). La compresión de la muestra, a través de los pistones, se lleva a cabo mediante una prensa hidráulica. La altura que ocupa la muestra en el interior del cilindro se mide mediante un dispositivo láser de gran precisión (Keyence LK-2101). En la **Figura 3.3** se muestra un esquema del dispositivo descrito.

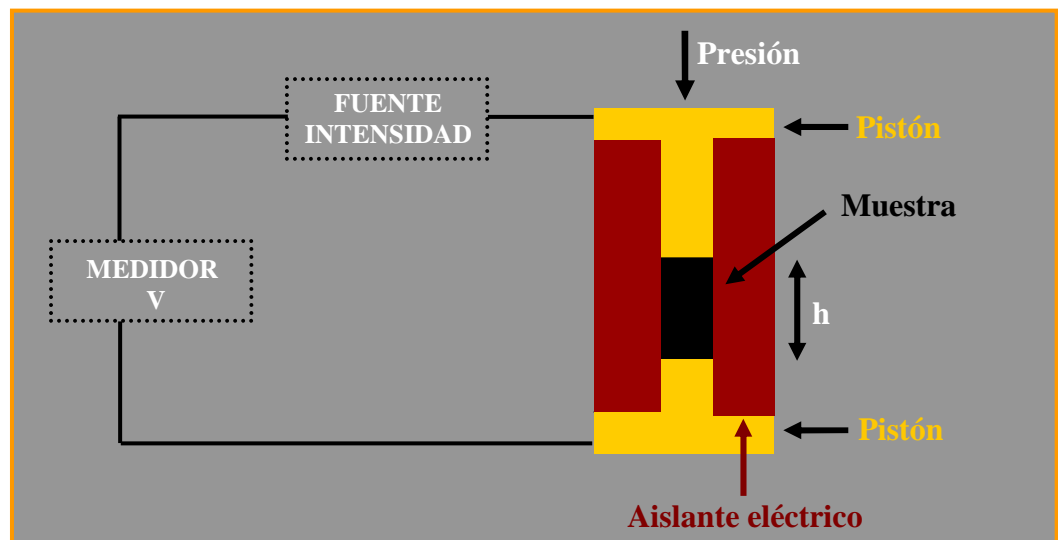


Figura 3.3 Esquema del dispositivo de medida de la conductividad eléctrica de los materiales en polvo

El sólido en polvo se coloca en el interior del cilindro hueco de polietileno. Los pistones de bronce actúan de tapaderas impidiendo que el polvo se disperse, y al mismo tiempo sirven de transmisores de la corriente eléctrica. Para evitar un problema de derivación eléctrica, fue necesario colocar unos aislantes (láminas de prespan) entre los pistones y las partes metálicas del sistema de presión (émbolo central de la prensa y célula de carga para una medida precisa de la presión ejercida). La aplicación de una intensidad de corriente genera una diferencia de potencial que se mide directamente en los pistones mediante un polímetro. Considerando que la resistencia eléctrica que ejerce el bronce y otras conexiones metálicas del circuito es mucho más pequeña que la que ejerce la muestra analizada, el valor de la resistencia eléctrica se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$R = \rho \frac{h}{A}$$

en la cual R es la resistencia eléctrica (Ω), ρ es la resistividad eléctrica (Ωcm), h la distancia entre los dos pistones, es decir, la altura de la columna de material (cm) y A la sección de la muestra (cm^2) ($0,44 \text{ cm}^2$ en el diseño experimental empleado). La ecuación anterior se puede escribir también de la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{h}{A \cdot R}$$

en la cual σ es la conductividad eléctrica (Scm^{-1}). Aplicando la ley de Ohm, se llega a la expresión final que permite el cálculo de la conductividad eléctrica de los materiales en polvo:

$$\sigma = \frac{I \cdot h}{\phi \cdot A}$$

En la expresión anterior, A e I se fijan en cada experimento, y las variables que se miden son ϕ y h . Una determinación completa de la conductividad eléctrica del material en polvo se consigue a partir de las medidas de la diferencia de potencial entre los pistones a distintas alturas h . Para ello, dada una determinada cantidad de material, los pistones se someten a una presión externa controlada que comprime y, por tanto, va reduciendo la altura de la columna de material dentro del cilindro de polietileno.

El primer paso para la optimización de la metodología a seguir fue fijar la intensidad de corriente I que circula a través de la muestra en polvo. La utilización de intensidades altas genera diferencias de potencial elevadas, con lo que se reduciría el error de la medida. Sin embargo, provocaría el calentamiento de la muestra, que podría modificarse o resultar dañada. Además, el uso de una intensidad de corriente alta no es recomendable desde un punto de vista de seguridad en el trabajo. Por todo ello, se fijó una intensidad de corriente de 19,99 mA y se utilizó un medidor de potencial de alta precisión capaz de medir diferencias de potencial pequeñas.

Posteriormente, se realizó un estudio de la influencia de la altura de columna o cantidad de muestra inicial en la conductividad eléctrica de los materiales preparados a partir de las antracitas, los concentrados de inquemados y las nanofibras de carbono. Para llevar a cabo este estudio que permite conocer el valor de este parámetro al cual las conductividades eléctricas que se determinen tendrán los valores máximos, se seleccionó un material por

precursor, a saber: AF/2400, B/CIQ1/2500 y CNF02-NiCuSi4/2400. Como ejemplo, en la **Figura 3.4** aparecen los resultados obtenidos con el material B/CIQ1/2500. Las conductividades eléctricas de este material se han representado frente a las alturas a distintas presiones. Las diferentes alturas iniciales (●) corresponden a los valores medidos a 0,01 MPa. Cada altura o cantidad de muestras inicial supone un experimento independiente; es decir, la carga de la celda de polietileno y las posteriores medidas de conductividad a distintas presiones.

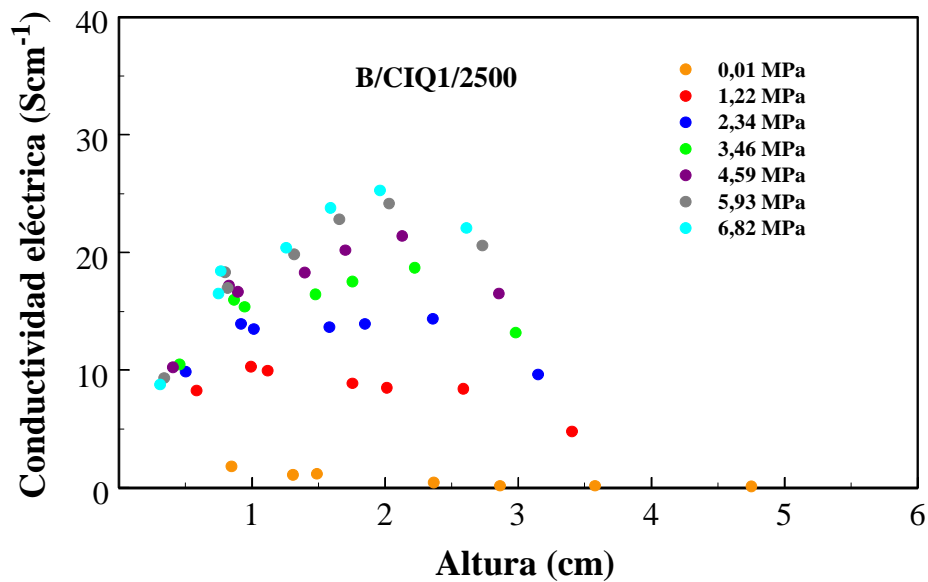


Figura 3.4 Conductividad eléctrica frente a la altura de la columna de la muestra a distintas presiones del material B/CIQ1/2500

Inicialmente, la conductividad eléctrica del material B/CIQ1/2500 aumenta con la altura, alcanzando un valor máximo, y, por último, comienza a disminuir (**Figura 3.4**). Este comportamiento coincide con los resultados de Celzard y col.,¹²²⁻¹²³ y pone de manifiesto la concurrencia de los dos efectos ya descritos. Así, en la primera zona de la gráfica (alturas menores), el efecto dominante es la orientación preferencial de las partículas. Un incremento de la altura hace más débil dicho efecto, y provoca un aumento de la conductividad eléctrica. En el extremo contrario del perfil (zona de alturas mayores), el efecto dominante es el gradiente de presión a lo largo de la columna de muestra, lo que genera la disminución de la conductividad eléctrica. Por tanto, la altura o cantidad de muestra inicial a la cual la conductividad eléctrica del material B/CIQ1/2500 alcanza un valor máximo está en torno a ~ 2,8 cm. Los ensayos llevados a cabo con los materiales AF/2400 y CNF02-NiCuSi4/2400 condujeron a unos valores de altura o cantidad de muestra inicial de 1,7 cm y 1,5 cm, respectivamente.

En la **Figura 3.5** se representan, como ejemplo, los valores de conductividad eléctrica frente a la presión medidos para los materiales A/CVP/1800-2700. En estos ensayos, se ha utilizado una altura de columna de 2,8 cm que, de acuerdo con el estudio previo, es el valor óptimo para llevar a cabo la medida de la conductividad eléctrica de los materiales gráficos preparados a partir de los concentrados de inquemados.

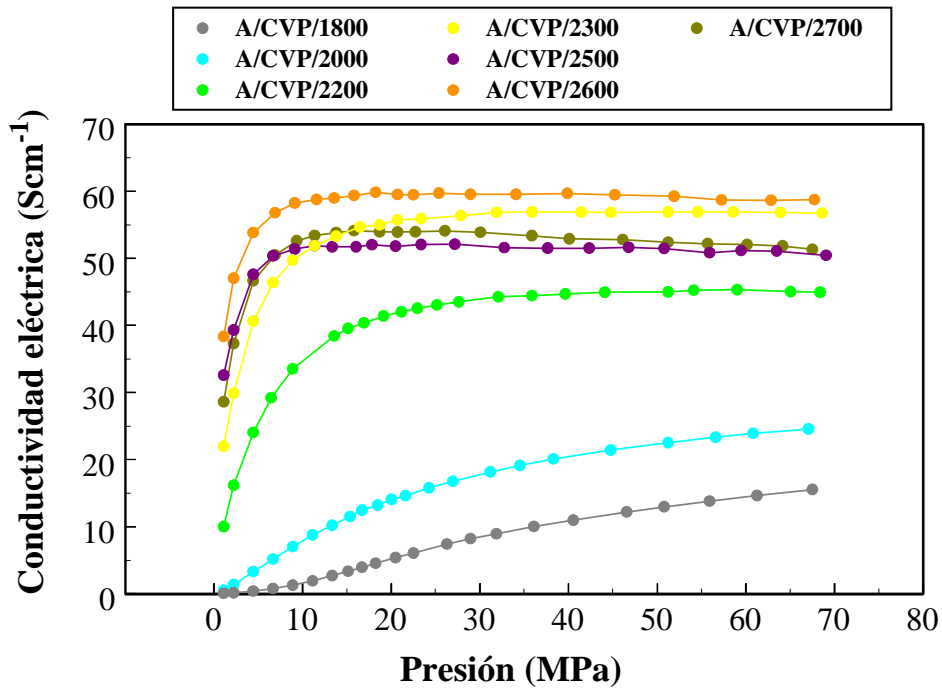


Figura 3.5 Conductividad eléctrica frente a presión: materiales A/CVP/1800-2700

Como era de esperar, la conductividad eléctrica de los materiales aumenta con la presión. La compactación de los granos que constituyen el polvo hace que la coordinación y la conectividad de las partículas aumenten, incrementando con ello el tamaño de la red conductora y el número de canales a través de los cuales fluye la corriente eléctrica. En un principio, dicho aumento es relativamente rápido, y posteriormente, se ralentiza hasta alcanzar un valor de la conductividad eléctrica prácticamente constante.

3.2.5.- Textura (área superficial y volumen de poro)

El estudio de las propiedades texturales se llevó a cabo mediante adsorción de N₂ a 77 K en un aparato Micromeritics ASAP 2020. Las muestras fueron previamente degasificadas a 250 °C (antracitas y concentrados de inquemados) o 150 °C (nanofibras de carbono) hasta alcanzar una presión estable de 5-10 mm Hg. Los parámetros texturales (área superficial y volumen de poro) se determinaron mediante la aplicación de la ecuación BET a las isotermas de adsorción.

3.2.6.- Técnicas electroquímicas

3.2.6.1.- Preparación de los electrodos

3.2.6.1.1.- Método *slurry*

En este método, 92 mg del material se mezclan con 8 mg de polifluoruro de vinilideno (PVDF) que actúa como ligante y ~ 15 gotas de 1-metil-2-pirrolidona (disolvente), obteniéndose una pasta (*slurry*). Posteriormente, la pasta/mezcla se seca en estufa durante 24 horas a ~ 60 °C para eliminar el disolvente. Una vez seca, se muele en un mortero de ágata para obtener un polvo fino. Aproximadamente 10-12 mg de dicha mezcla seca se extienden, con la ayuda de ~ 2 gotas del disolvente, sobre la superficie de una placa de Cu (sustrato conductor) de 12 mm de diámetro y ~ 0,025 mm de espesor, previamente pesada. A continuación, la placa con la mezcla se seca a 120 °C y vacío durante al menos 2 h. Una vez seca, se ejerce sobre ella, por dos

veces, una presión de 0,5 t con una prensa hidráulica y después se pesa, calculando por diferencia la cantidad de material activo presente en el electrodo.

3.2.6.1.2.- Método *esprayado*

92 mg de material se mezclan con 8 mg de ligante (PVDF), y a esta mezcla, se le añaden ~ 20 gotas de 1-metil-2-pirrolidona (disolvente) para formar una suspensión. A continuación, con la ayuda de un aerógrafo, se deposita una fina capa de dicha suspensión sobre la superficie de una placa de Cu (sustrato conductor) de 12 mm de diámetro y ~ 0,025 mm de espesor previamente pesada. Posteriormente, la placa con la suspensión se seca a 120 °C y vacío durante 24 h aproximadamente. Una vez seca y al igual que se hace en el método *slurry*, se ejerce sobre ella, por dos veces, una presión de 0,5 t con una prensa hidráulica, y a continuación se pesa, calculando, por diferencia, la cantidad de material activo en el electrodo.

Los materiales preparados a partir de los concentrados de inquemados fueron molidos a un tamaño de partícula $\leq 20 \mu\text{m}$ antes de la preparación de los electrodos de trabajo tanto por el método *slurry* como por el *esprayado*.

3.2.6.2.- Montaje de las baterías (modelo Swagelok)

Una vez preparado el electrodo, el siguiente paso es el montaje de la batería o celda. Esta operación se realiza en el interior de una caja seca en la cual los niveles de oxígeno y agua son $< 0,1 \text{ ppm}$, y cuyo gas de trabajo es Ar. A

escala de laboratorio, es muy habitual el uso del modelo de celdas Swagelok que pueden constar de dos (**Figura 3.6a**) o tres electrodos (**Figura 3.6b**). Para el estudio de la capacidad se utilizan batería de dos electrodos que constan de racores exteriores de unión recta de PFA. En su interior se colocan el electrodo de trabajo preparado, dos discos de fibra de vidrio impregnados con el electrolito (disolución 1M de LiPF_6 en EC:DEC en una proporción 1:1 en peso) y el electrodo contador formado por una pastilla de litio. En los extremos de los racores se conectan sendos colectores de acero inoxidable que permiten el paso de la corriente eléctrica. El potencial que inicialmente presentan las pilas o baterías es $\sim 3,0 - 3,3 \text{ V}$.

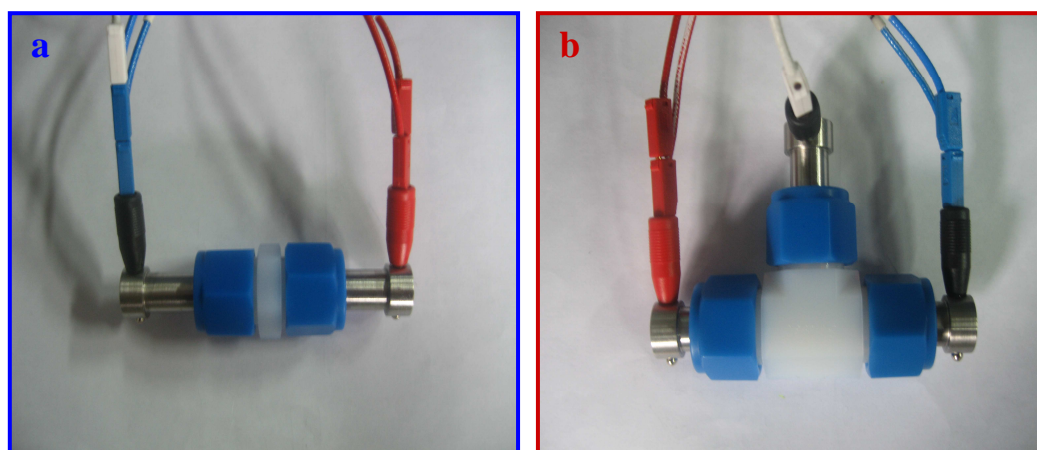


Figura 3.6 Modelos de celda Swagelok de (a) dos electrodos y (b) tres electrodos

3.2.6.3.- Determinación de los parámetros electroquímicos

La caracterización electroquímica de los materiales se llevó a cabo en un potenciostato/galvanostato *VMP2/Z Biologic Instruments*. Para el estudio de la ciclabilidad de la batería, las capacidades reversible e irreversible y la eficacia del ciclado se hizo uso de una técnica galvanostática. En primer lugar, las baterías se mantienen en relajación durante 30 minutos para que su voltaje se estabilice y, posteriormente, se someten a un ciclado galvanoestático (sucesivos ciclos de descarga/carga) entre dos potenciales fijados y bajo unas determinadas condiciones de corriente eléctrica. De esta manera, las baterías se descargan aplicando una corriente eléctrica de intensidad constante en condiciones C/10 hasta alcanzar un potencial de 0,003 V. Una vez alcanzado este potencial, las baterías se cargan suministrándoles la misma intensidad de corriente eléctrica pero de signo contrario hasta alcanzar 2,1 V. De esta manera, se completa el primer ciclo, repitiendo el proceso sucesivamente hasta un total de 50 ciclos.

CAPÍTULO 4

***MATERIALES GRAFÍTCOS PREPARADOS
A PARTIR DE LAS ANTRACITAS***

CAPÍTULO 4.- MATERIALES GRAFÍTICOS PREPARADOS A PARTIR DE LAS ANTRACITAS

En este capítulo se estudian las propiedades electroquímicas de los materiales gráficos preparados a partir de las antracitas ATO, AF y AL cuando se utilizan como electrodos de trabajo en las baterías. Las diferencias en las propiedades electroquímicas de los distintos materiales considerados se explican/discuten en función de sus propiedades estructurales, texturales y eléctricas las cuales, a su vez, dependen de las características (microtextura, composición y distribución de las partes orgánica y mineral, etc.) de la antracita de partida. Por tanto, en primer lugar, se describen algunas de dichas características.

4.1.- Composición y rango de las antracitas

Los resultados del análisis inmediato y elemental de las antracitas ATO, AF y AL se dan en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1 *Análisis inmediato y elemental: antracitas ATO, AF y AL*

	<i>ATO</i>	<i>AF</i>	<i>AL</i>
<i>Análisis inmediato (% m.s.)</i>			
Humedad	2,38	1,21	0,79
Cenizas	10,12	19,74	14,45
Materias Volátiles	4,12	8,72	12,10
<i>Análisis elemental (% m.s.)</i>			
Carbono	83,73 93,16*	73,05 91,02*	76,82 89,80*
Hidrógeno	1,83 2,04*	2,42 3,02*	3,55 4,15*
Nitrógeno	0,79 0,88*	1,13 1,41*	1,41 1,65*
Azufre total	1,07	1,08	0,50

*m.s. muestra seca, * m.s.c. muestra seca y sin cenizas*

La materia orgánica de las antracitas ATO, AF y AL está compuesta por carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno. Las tres antracitas tienen contenidos en carbono ≥ 90 % (**Tabla 4.1**, base m.s.c.), como corresponde a carbones de alto rango con una estructura macromolecular constituida por anillos aromáticos condensados, formando largas unidades que están unidas entre sí por enlaces cruzados “crosslinks” de naturaleza alifática o éter.¹⁵⁵ Desde el punto de vista de la utilización de estos carbones como precursores de materiales gráfiticos, es este tipo de materia con elevado contenido en carbono la que puede alcanzar una estructura microcristalina con alto grado de orden. Por tanto su cantidad (100 - % cenizas) determinará el rendimiento del proceso.

El rango del carbón indica el grado de evolución que éste ha alcanzado durante el proceso de carbonificación. De acuerdo con su rango y en orden creciente, los carbones se clasifican en lignitos, subbituminosos, bituminosos y antracitas. A su vez, estas clases se subdividen en otras. Por ejemplo, la clase antracita incluye las siguientes clases o subclases, igualmente en orden creciente de evolución: semiantracita, antracita y meta-antracita. La clasificación de los carbones se lleva a cabo en función de los valores de los denominados *parámetros de rango*, a saber: carbono fijo, materias volátiles, y poder calorífico, todos ellos referidos a muestra seca y sin cenizas. En este trabajo, para la clasificación de las antracitas se han utilizado los porcentajes de carbono fijo y materias volátiles cuyos valores, calculados siguiendo las normas ASTM D 388-99 (Standard Classification of Coals by Rank), D3180-89 (Standard Practice for Calculating Coal and Coke analyses from As-Determined to Different Bases) y D3172-89 (Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke) se dan en la **Tabla 4.2**. De acuerdo con los valores de los parámetros de rango, el carbón ATO es una antracita, mientras que AF y AL son semiantracitas.

Tabla 4.2 *Parámetros de rango y rango: antracitas ATO, AF y AL*

<i>Antracita</i>	<i>% Carbono Fijo (m.s.c.)</i>	<i>% Materias Volátiles (m.s.c.)</i>	<i>RANGO</i>
ATO	95,42	4,58	Antracita
AF	89,14	10,86	Semiantracita
AL	85,86	14,14	Semiantracita

m.s.c. muestra seca y sin cenizas

La materia mineral de los carbones ATO, AF y AL es diferente, tanto en cantidad (**Tabla 4.1**), como en composición. Es importante resaltar que, en este trabajo, los términos materia mineral y cenizas se utilizan indistintamente, si bien las cenizas son el residuo de las transformaciones de la materia mineral a alta temperatura y su valor es ligeramente inferior al contenido en materia mineral. Como contraposición a la materia orgánica, la materia mineral de los carbones es, obviamente, no grafitizable; por lo cual, en principio, podrían interesar contenidos mínimos. Sin embargo, puesto que algunos de sus constituyentes, especialmente sílice, diversos aluminosilicatos y compuestos de hierro, han sido tradicionalmente utilizados como catalizadores de grafitización de materiales de carbono,^{104,156-160} su presencia en la materia mineral de las antracitas ATO, AF y AL podría catalizar su grafitización si se encuentran en proporciones suficientes y distribuidos adecuadamente para actuar como tales. Por este motivo, los elementos inorgánicos mayoritarios Mg, Al, Si, Fe y K han sido analizados en la materia mineral de estas antracitas (**Apartado 3.2.1.3**). Las concentraciones de todos estos elementos referidas a materia orgánica (100 - % cenizas), hipotéticamente grafitizable, se dan en la **Tabla 4.3**. Los elementos mayoritarios son Al y Si, y sus concentraciones, al igual que el resto de los elementos analizados, se encuentran en mayor proporción en la antracita AF que en ATO y AL. La mayoría de estos elementos están presentes en las antracitas, especialmente en el caso de AF, en concentraciones suficientes ($\geq 1\%$) para actuar como catalizadores.

Tabla 4.3 Concentraciones de los elementos Mg, Al, Si, Fe y K en las antracitas ATO, AF y AL (g elemento/100 g materia orgánica)

<i>Elemento (% peso)</i>	<i>ATO</i>	<i>AF</i>	<i>AL</i>
Mg	0,15	0,55	0,18
Al	1,48	2,70	2,59
Si	2,85	5,04	3,68
Fe	0,56	2,32	0,48
K	0,25	0,49	0,32

4.2.- Propiedades estructurales de los materiales

El análisis de los perfiles de DRX de los materiales preparados a partir de las antracitas ATO, AF y AL pone de manifiesto que a medida que aumenta la temperatura de grafitización, (i) la anchura del pico (002) que aparece a $\sim 26^\circ$ disminuye y su máximo se desplaza hacia ángulos mayores, llegando a ser de gran intensidad y prácticamente simétrico, (ii) la banda (10) a $\sim 43^\circ$ se desdobra en dos picos (100) y (101) bien definidos y (iii) aparecen los picos (004), (110), (112) y (006) a ángulos 2θ de $\sim 54,5^\circ$, $\sim 77,5^\circ$, $\sim 83,7^\circ$ y $\sim 87,1^\circ$, respectivamente, cuya anchura, al igual que la correspondiente a la reflexión (002), disminuye. Todos estos efectos están relacionados con el desarrollo de una estructura cristalina tipo grafito.⁴⁷ A modo de ejemplo, en la **Figura 4.1** se muestran los perfiles correspondientes a los materiales preparados a partir de la antracita AL en el intervalo de temperaturas 2000-2800 °C.

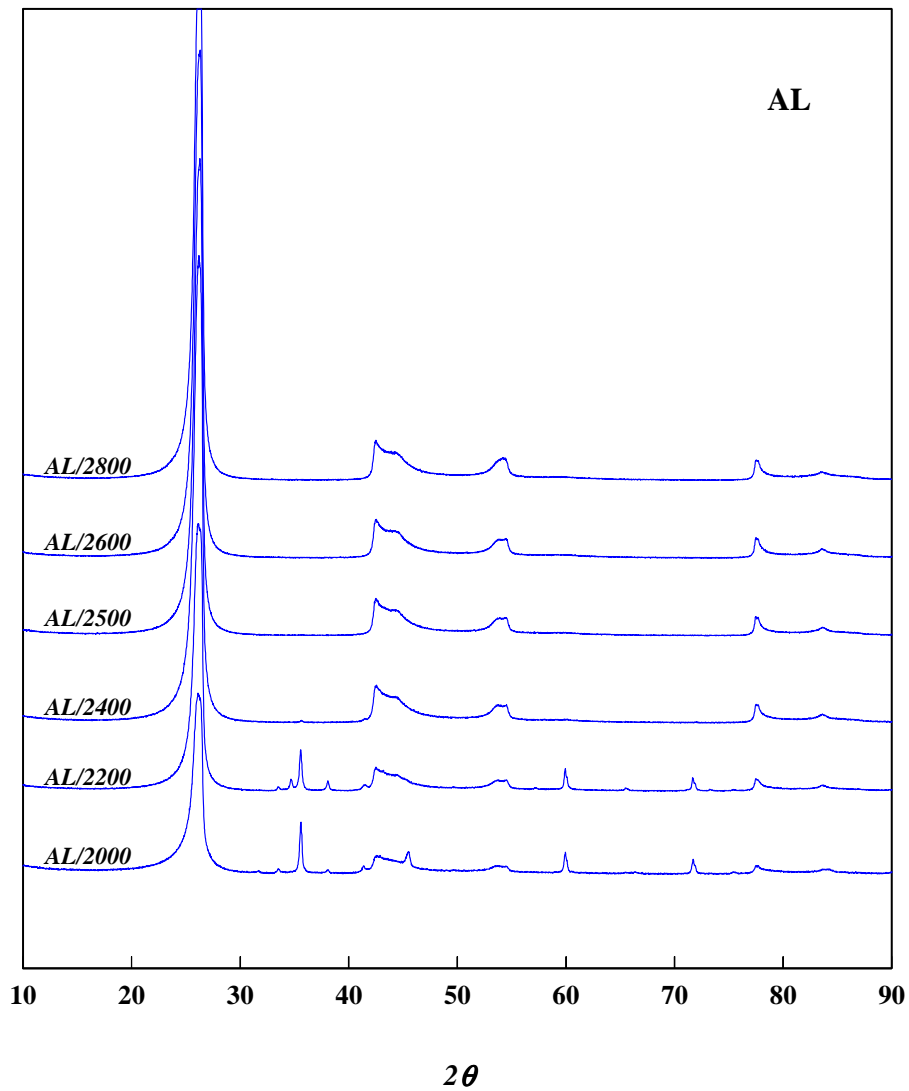


Figura 4.1 *Perfiles de DRX: materiales AL/2000-2800*

Además de los efectos anteriormente comentados, el incremento de la temperatura de tratamiento conlleva la desaparición en los perfiles de DRX de los materiales de una serie de picos que aparecen a ángulos 2θ de (i) 35° , 60° ,

72°, (ii) 33° y (iii) 45° los cuales corresponden a carburo de silicio, carburo de hierro y siliciuro de hierro, respectivamente (**Figura 4.1**). La presencia de estos carburos está de acuerdo con el mecanismo propuesto para la grafitización catalítica de otros materiales de carbono *parcialmente grafitizables*,¹⁶¹ según el cual los metales activos (Fe, Al, Si y Ti) reaccionan preferentemente con los carbonos desordenados que se encuentran en los extremos de las BSUs (dominios turboestráticos) para formar carburos que posteriormente se descomponen al aumentar la temperatura, dando lugar a la formación de carbono grafítico e incrementando, al mismo tiempo, la longitud de las láminas aromáticas. Por lo que se refiere al siliciuro de hierro, su presencia ha sido previamente detectada en la síntesis de carburo de silicio a partir de sílice y materiales celulósicos. El hierro cataliza la síntesis de este carburo mediante la formación de siliciuro de hierro como un estado intermedio.^{162,163}

Los parámetros cristalinos, distancia entre planos, d_{002} , y tamaños medios del microcristal, L_c y L_a , y los parámetros Raman, intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t , y anchura de la banda G, W_G , de los materiales preparados a partir de las antracitas AF, AL y ATO aparecen en la **Tabla 4.4**. Los errores correspondientes al cálculo de estos parámetros son: < 2 %, < 8 %, < 0,01 %, < 6 % y < 5 % para L_c , L_a , d_{002} , I_D/I_t y W_G , respectivamente (ver **Apartado 3.2.3**).

Tabla 4.4 Distancia entre planos, d_{002} , tamaños de cristal, L_c y L_a , intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t y anchura de la banda G, W_G : materiales ATO/2400-2800, AF/2400-2800 y AL/2000-2800

Material	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	I_D/I_t (%)	W_G (cm^{-1})
ATO/2400	0,3412	8,0	21,2	29,7	28,6
ATO/2500	0,3403	9,3	25,7	28,0	28,0
ATO/2600	0,3402	9,5	27,6	28,1	27,7
ATO/2700	0,3393	11,2	34,1	22,1	25,3
ATO/2800	0,3387	12,8	39,1	23,9	24,9
AF/2400	0,3382	14,1	44,6	16,5	21,0
AF/2500	0,3382	14,6	42,0	18,9	22,6
AF/2600	0,3373	18,8	46,7	17,7	22,3
AF/2700	0,3370	21,1	49,2	14,2	21,0
AF/2800	0,3369	21,6	48,7	12,4	19,8
AL/2000	0,3414	8,2	28,3	33,1	29,5
AL/2200	0,3409	8,9	32,9	27,9	26,3
AL/2400	0,3408	9,3	32,7	20,8	23,8
AL/2500	0,3406	9,7	34,6	22,0	20,7
AL/2600	0,3405	9,8	34,9	17,8	22,5
AL/2800	0,3403	10,7	34,3	18,6	21,3

En términos generales, un incremento de la temperatura de tratamiento de las antracitas da lugar a materiales con mayor grado de orden estructural, como se deduce de la disminución de la distancia entre planos, d_{002} , y el incremento del tamaño de los cristales en las dos direcciones del espacio, L_c y L_a . Así, se han obtenido materiales con valores del parámetro d_{002} de 0,3382 nm

y 0,3369 nm a partir de la antracita AF a temperaturas de 2400 °C y 2800 °C, respectivamente. Paralelamente, los correspondientes tamaños de cristal, L_c y L_a , de estos materiales son ~ 14 nm y ~ 45 nm a 2400 °C, y ~ 22 nm y ~ 49 nm a 2800 °C (**Tabla 4.4**).

Los espectros Raman de los materiales preparados son característicos de materiales de carbono con una estructura ordenada.^{106,110-119} Como ejemplo, en la **Figura 4.2** se muestran los espectros Raman de 1^{er} y 2^o orden de los materiales AL/2000-2800. El espectro de primer orden (1250-1700 cm^{-1}) presenta tres bandas: la banda G o grafítica muy intensa a ~ 1580 cm^{-1} , la banda D de defectos/imperfecciones estructurales de menor intensidad a ~ 1350 cm^{-1} y la banda D' a ~ 1620 cm^{-1} . En el espectro de segundo orden (2500-2900 cm^{-1}) aparece una única banda G' a ~ 2700 cm^{-1} simétrica y bien definida. Es evidente que tanto la intensidad de la banda D como la anchura de la banda G de los materiales disminuyen a medida que aumenta la temperatura de tratamiento de la antracita AL. En cuanto a la banda G', inicialmente experimenta un estrechamiento para posteriormente volver a ensancharse, llegando incluso a desdoblarse en dos bandas, G'₁ y G'₂. El estrechamiento de la banda G' en el espectro de segundo orden de materiales de carbono es consecuencia del incremento del ordenamiento estructural en la superficie al aumentar la temperatura, mientras que su desdoblamiento en las bandas G'₁ y G'₂ se asocia con la presencia de estructuras tipo grafito.¹¹⁹ Estas tendencias, que se traducen en una disminución de los valores de los parámetros Raman, I_D/I_G y W_G , están relacionadas con el incremento del grado de orden estructural y de orientación de los cristales (**Tabla 4.4**).^{106,111-112,115,164-165}

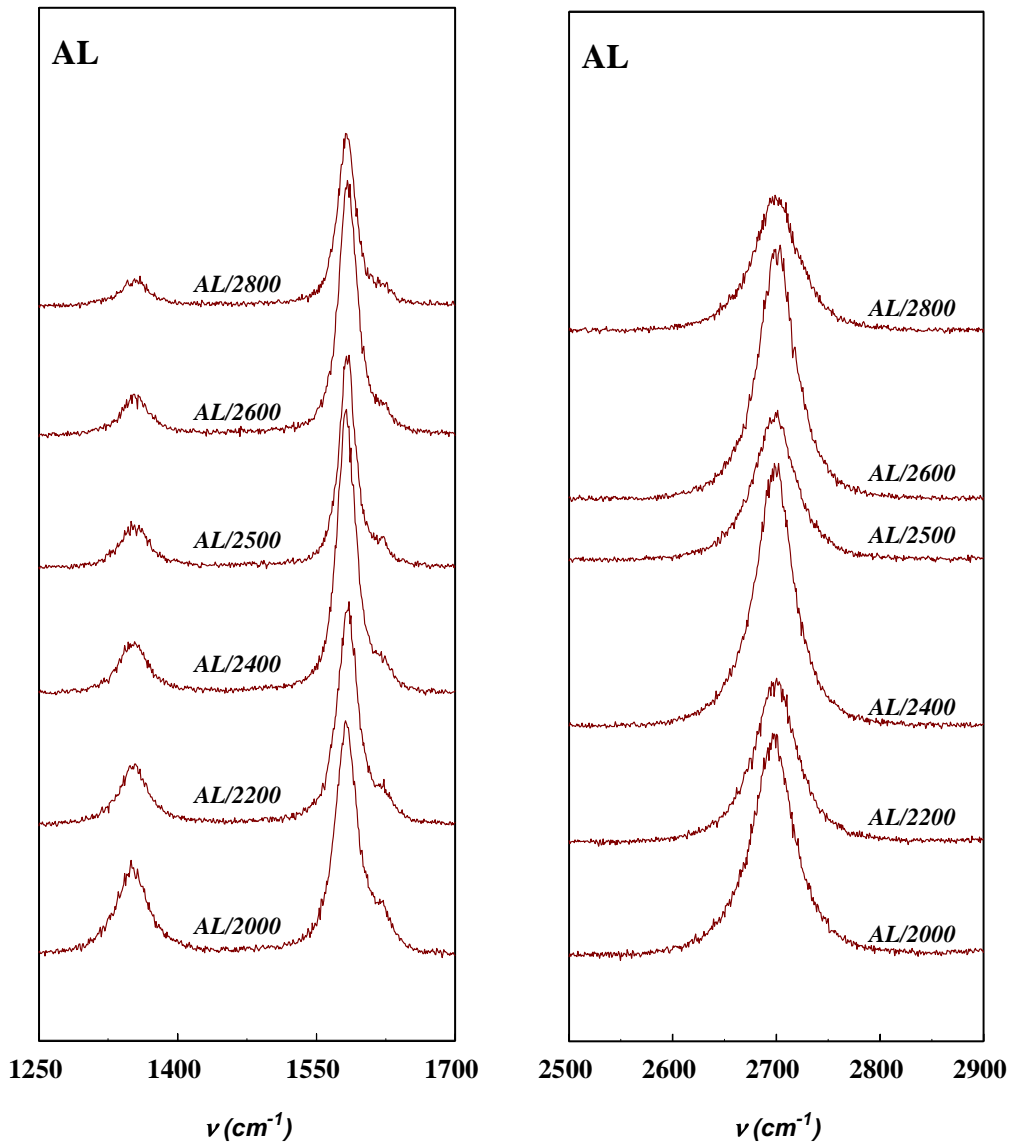


Figura 4.2 Espectros Raman de 1^{er} y 2^o orden: materiales AL/2000-2800

Un análisis comparativo de las propiedades estructurales de los materiales preparados a partir de las diferentes antracitas (**Tabla 4.4**) permite

concluir que, independientemente de la temperatura, el tratamiento térmico de la antracita AF produce materiales con mayor grado de orden estructural y de orientación de los microcristales. Para una temperatura dada, las diferencias estructurales entre los materiales, están evidentemente relacionadas con las características de los precursores (antracitas), específicamente con la materia mineral (contenido/composición) cuyo efecto catalítico en la grafitización de las antracitas ya ha sido mencionado en la Introducción de esta Tesis (**Apartado 1.7.1**).^{58-60,64-68} En un estudio previo a este trabajo,⁶⁶ se concluyó que el grado de orden estructural de los materiales aumentaba con el contenido en materia mineral de la antracita de partida, incluso se establecieron buenas correlaciones parámetros estructurales/materia mineral y parámetros estructurales/compuestos de la materia mineral (arcilla, compuestos de Fe). Por tanto, de acuerdo con estos resultados, y en base al contenido en materia mineral (cenizas) de las antracitas estudiadas (**Tabla 4.1**), sería de esperar que el grado de orden estructural de los materiales preparados a partir de ellas siguiese la secuencia $AF > AL > ATO$. Sin embargo, aunque es cierto, como ya se ha comentado, que los materiales preparados a partir de AF con el mayor contenido en cenizas son los más ordenados, las diferencias entre aquellos obtenidos a partir de ATO y AL no están tan claras (**Tabla 4.4**), e incluso materiales como ATO/2800 tienen tamaños de cristal, L_c y L_a , mayores y distancia entre planos, d_{002} , menores que AL/2800. Estos resultados se pueden entender, si se considera que, además de la materia mineral, otras características de la materia orgánica del precursor, tales como composición, estructura y microtextura influyen en el proceso de grafitización.^{60,64}

4.3.- Propiedades eléctricas de los materiales: conductividad

En la **Tabla 4.5** aparecen las conductividades eléctricas, determinadas a 100 MPa, de los materiales preparados a partir de las antracitas ATO, AF y AL.

Tabla 4.5 Conductividad eléctrica a 100 MPa: materiales ATO/2400-2800, AF/2400-2800 y AL/2000-2800

<i>Material</i>	<i>Conduct. eléctrica (Scm⁻¹)</i>	<i>Material</i>	<i>Conduct. eléctrica (Scm⁻¹)</i>	<i>Material</i>	<i>Conduct. eléctrica (Scm⁻¹)</i>
ATO/2400	35,1	AF/2400	36,9	AL/2000	33,0
ATO/2500	34,7	AF/2500	---	AL/2200	31,8
ATO/2600	32,6	AF/2600	29,9	AL/2400	35,7
ATO/2700	37,6	AF/2700	33,8	AL/2500	36,6
ATO/2800	34,4	AF/2800	34,5	AL/2600	32,8
				AL/2800	31,9

Una primera inspección de estos resultados permite concluir que no existen prácticamente diferencias ni entre las conductividades eléctricas determinadas para los materiales preparados a partir de una u otra antracita, ni entre los materiales preparados a partir de una misma antracita a diferentes temperaturas. Por ejemplo, ATO/2400, AL/2400, AF/2400 y AF/2800 tienen conductividades eléctricas de $\sim 35 \text{ Scm}^{-1}$, $\sim 36 \text{ Scm}^{-1}$, $\sim 37 \text{ Scm}^{-1}$ y $\sim 35 \text{ Scm}^{-1}$. Considerando que estos materiales poseen grado de orden estructural diferente (**Tabla 4.4**) y que éste ha sido relacionado con la conductividad eléctrica,¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ estos resultados son, a priori, inesperados. La presencia de partículas no

carbonosas (menos conductoras o incluso aislantes) podría influir sobre la medida de su conductividad eléctrica puesto que afecta a la red conductora. Sin embargo, la cantidad de este tipo de materia en estos materiales que han sido preparados a temperaturas ≥ 2000 °C es muy pequeña, y por tanto, dicha influencia, no parece, en principio, muy probable. La determinación de la conductividad eléctrica de materiales en polvo depende en gran medida del grado de coordinación de las partículas y del número de contactos entre ellas, en suma del tamaño de la red conductora o grado de empaquetamiento que viene dado por la morfología y el tamaño de partícula. El tamaño de partícula de los materiales preparados a partir de las antracitas ATO, AF y AL (≤ 20 μm) es lo suficientemente pequeño como para permitir un excelente contacto y una buena coordinación entre partículas. Por tanto, el efecto del tamaño de la red conductora en la medida de la conductividad eléctrica sería el factor determinante, o dicho de otro modo, bajo estas condiciones, las diferencias estructurales entre los materiales gráfiticos no influyen de forma apreciable en el resultado final, lo que explicaría la similitud de los valores de conductividad eléctrica medidos (**Tabla 4.5**).

4.4.- Propiedades texturales de los materiales: superficie específica (BET)

Las superficies específicas (BET) de los materiales preparados a partir de las antracitas ATO, AF y AL se dan en la **Tabla 4.6**.

Tabla 4.6 Superficie específica (BET): materiales ATO/2400-2800, AF/2400-2800 y AL/2000-2800

<i>Material</i>	<i>Superficie BET (m²g⁻¹)</i>	<i>Material</i>	<i>Superficie BET (m²g⁻¹)</i>	<i>Material</i>	<i>Superficie BET (m²g⁻¹)</i>
ATO/2400	4,9	AF/2400	6,8	AL/2000	5,5
ATO/2500	5,6	AF/2500	5,3	AL/2200	5,4
ATO/2600	5,1	AF/2600	5,5	AL/2400	---
ATO/2700	4,7	AF/2700	6,0	AL/2500	5,0
ATO/2800	4,9	AF/2800	5,6	AL/2600	4,7
				AL/2800	4,4

Al igual que la conductividad eléctrica (**Apartado 4.3**), las áreas superficiales específicas de los distintos materiales preparados a partir de las antracitas son similares con valores en el rango (5-7 m²g⁻¹). Además, no existe aparente relación entre este parámetro textural y el grado de orden estructural de los materiales (**Tabla 4.4**), a pesar de que el incremento del orden estructural con la temperatura como ocurre en las series ATO/2400-2800, AF/2400-2800 y AL/2400-2800 ha sido relacionado con la disminución de la superficie específica del material, al estar esta disminución asociada a la eliminación de defectos estructurales y el crecimiento de los cristales.¹⁶⁹ En cualquier caso, y este es un dato importante, los materiales preparados a partir de las antracitas ATO, AF y AL tienen valores de superficie BET comparables a los correspondientes a grafitos sintéticos que son comercializados para su utilización como ánodos en baterías de ión litio.¹⁷⁰

4.5.- Propiedades electroquímicas de los materiales

En las baterías electroquímicas preparadas en este trabajo el litio metal (electrodo contador) se oxida y actúa como ánodo. Por tanto, en este caso, el material grafitico (electrodo de trabajo) hace la función de cátodo. A su vez, se debe tener en cuenta que las baterías, una vez montadas, se encuentran cargadas y que la intercalación del litio en el material de carbono corresponde al proceso de descarga, mientras que la desintercalación del litio equivale al proceso de carga.

4.5.1.- Capacidad reversible y ciclabilidad

En primer lugar, se llevó a cabo un estudio de la influencia del método de preparación del electrodo en la capacidad reversible y la ciclabilidad de la batería. En las gráficas de las **Figuras 4.3-4** se han representado las capacidades de descarga frente al número de ciclos (ciclabilidad) de baterías en las cuales los electrodos de trabajo (materiales AF/2400-2800) se prepararon siguiendo los métodos de *slurry* y *esprayado*, respectivamente.

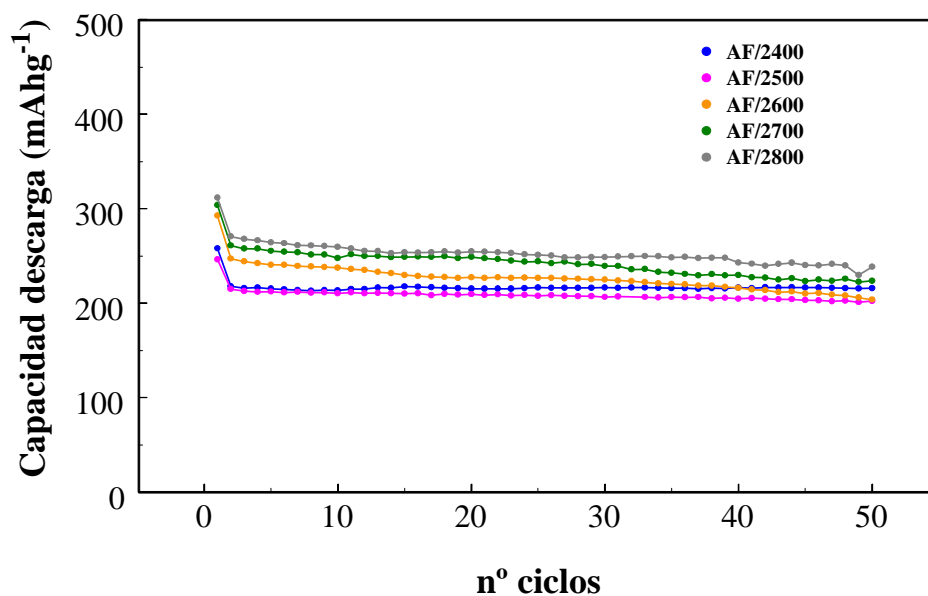


Figura 4.3 Capacidad de descarga vs nº de ciclos: materiales AF/2400-2800 (Método slurry)

De acuerdo con los resultados de las **Figuras 4.3 y 4.4**, se puede concluir que, en general, las capacidades reversibles de las baterías son mayores cuando los electrodos de trabajo se preparan mediante *esprayado*, y además, se mejora la ciclabilidad. Así, por ejemplo, el material AF/2600, después de 50 ciclos, proporciona capacidades reversibles de $\sim 235 \text{ mAhg}^{-1}$ (*esprayado*) y $\sim 225 \text{ mAhg}^{-1}$ (*slurry*). Sin embargo, las capacidades irreversibles son menores cuando se utilizan ánodos preparados por el método *slurry* mediante el cual tanto la cantidad de material activo en el electrodo como su espesor son mayores. Estos resultados están de acuerdo con las conclusiones de un trabajo previo, llevado a cabo por Novak y col.¹⁷¹

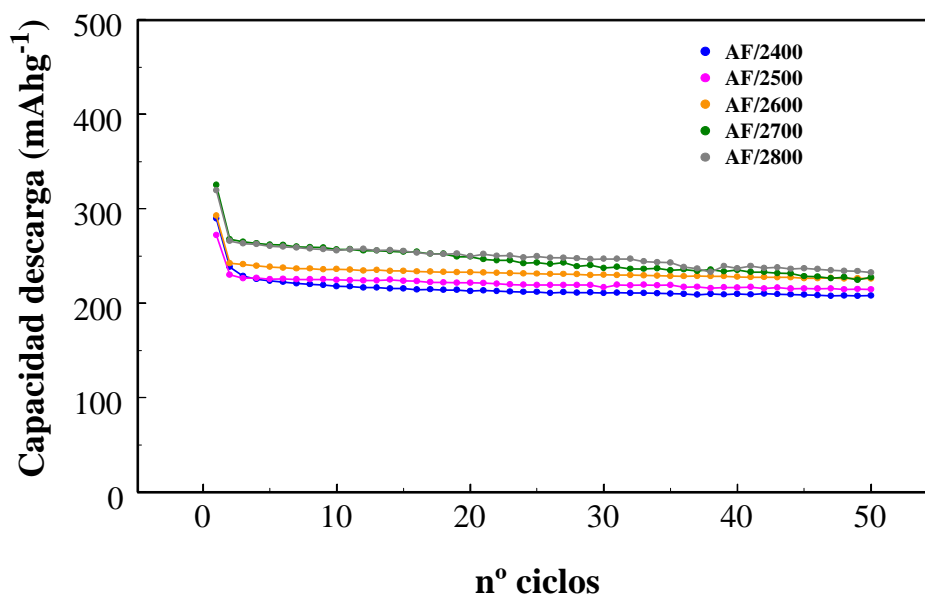


Figura 4.4 Capacidad de descarga vs nº de ciclos: materiales AF/2400-2800 (Método *esprayado*)

La superficie del electrodo preparado mediante *esprayado* es, a diferencia del *slurry*, prácticamente lisa y uniforme y, por tanto, más accesible al electrolito. En consecuencia, es posible que la formación de la capa pasivante sea más efectiva, lo cual incide positivamente en la ciclabilidad y la capacidad reversible de la batería. Por tanto, de aquí en adelante los resultados que se describan/discutan se referirán a electrodos de trabajo preparados mediante el método *esprayado*.

Las capacidades de descarga de las baterías con el resto de materiales preparados a partir de las antracitas (series ATO/2400-2800 y AL/2000-2800) se representan frente al nº de ciclos en las **Figuras 4.5-6**.

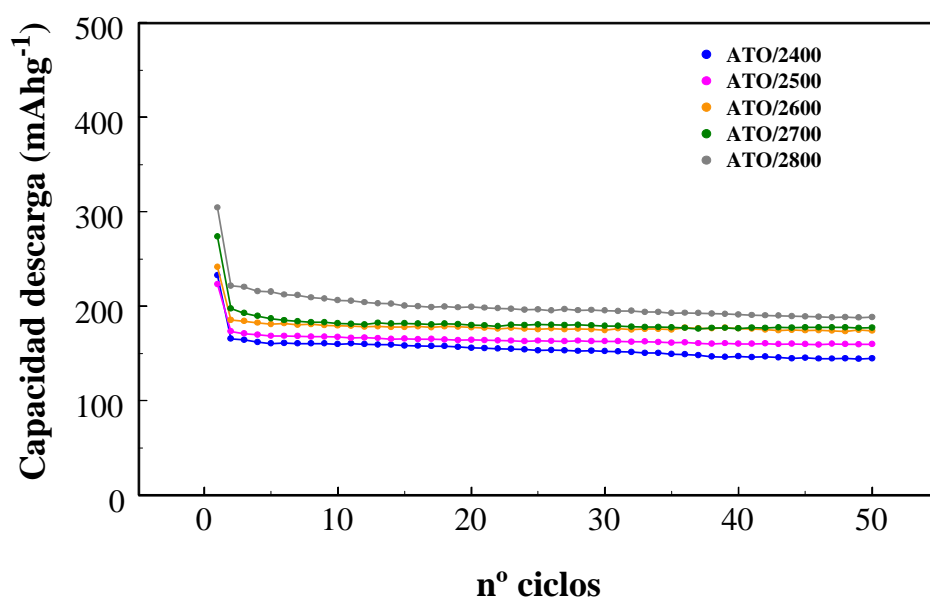


Figura 4.5 Capacidad de descarga vs nº de ciclos: materiales ATO/2400-2800

La capacidad reversible de las baterías tiende a aumentar con el grado de orden estructural de los materiales. Por ejemplo, ATO/2400, ATO/2600 y ATO/2800 con orden creciente, tal como se pone de manifiesto a partir de los parámetros DRX y Raman en la **Tabla 4.4**, proporcionan capacidades reversible de $\sim 150 \text{ mAhg}^{-1}$, $\sim 180 \text{ mAhg}^{-1}$ y $\sim 200 \text{ mAhg}^{-1}$, respectivamente (**Figura 4.5**). De manera general, las capacidades reversibles de las baterías son sensiblemente mayores cuando se emplean como electrodos de trabajo los materiales de la serie AF/2400-2800 con una estructura gráfica más desarrollada. Así, las capacidades reversibles de los materiales ATO/2800, AF/2800 y AL/2800 son $\sim 200 \text{ mAhg}^{-1}$, $\sim 250 \text{ mAhg}^{-1}$ y $\sim 190 \text{ mAhg}^{-1}$, respectivamente.

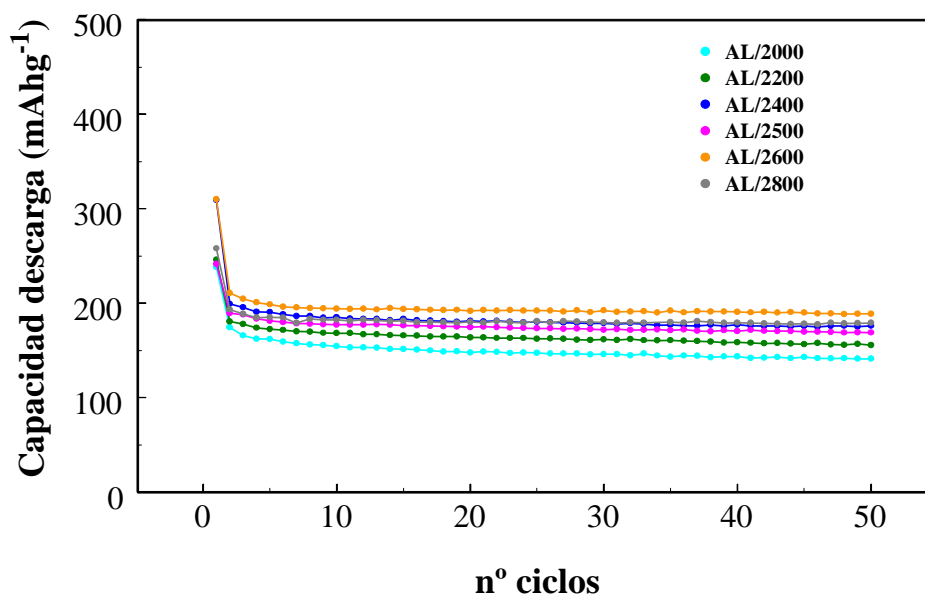


Figura 4.6 Capacidad de descarga vs nº de ciclos: materiales AL/2000-2800

El análisis mediante regresión lineal de los resultados que aparecen en la **Tabla 4.4** y en las **Figuras 4.4-6** (después de 50 ciclos de descarga/carga) considerando conjuntamente las diferentes series de materiales, es decir, ATO/2400-2800, AF/2400-2800 y AL/2000-2800, ha dado lugar a ecuaciones con coeficientes de correlación (R^2) de 0,891; 0,860; 0,875 y 0,803 para los parámetros d_{002} , L_c , L_a y I_D/I_t , respectivamente. En consecuencia, todo parece indicar que tanto el grado de orden estructural como de orientación cristalina de los materiales gráfiticos influyen sobre la capacidad reversible finalmente suministrada por la batería. Como ejemplo gráfico de dicha influencia, en la **Figura 4.7** se han representado los tamaños de cristal, L_c y L_a , de todos los materiales preparados (**Tabla 4.4**) frente a la capacidad de descarga de las baterías después de 50 ciclos de descarga/carga. En ella, se aprecia claramente

que la capacidad reversible de la batería tiende a aumentar con los tamaños de cristal del material grafitico.

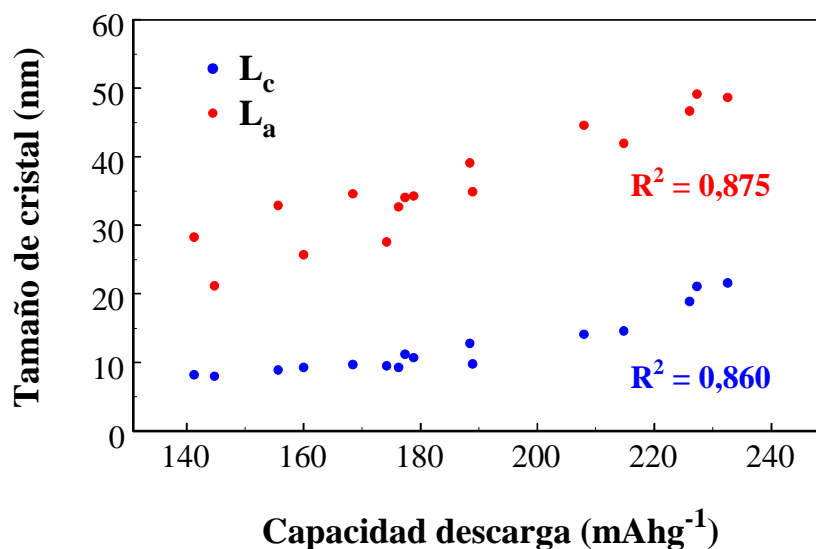


Figura 4.7 Relación entre la capacidad reversible de la batería (50 ciclos) y los tamaños de cristal, L_c y L_a , de los materiales grafiticos

La ciclabilidad de la batería es excelente con todos los materiales grafiticos preparados, con retenciones de la capacidad $\geq 85\%$ a lo largo del ciclado. Por ejemplo, AF/2800 proporciona capacidades reversibles de $\sim 267 \text{ mAg}^{-1}$ y $\sim 233 \text{ mAg}^{-1}$, en los ciclos n° 2 y 50, respectivamente (**Figura 4.4**). Al contrario de lo que ocurre con la capacidad reversible, el orden estructural de estos materiales grafiticos no parece influir en la ciclabilidad de la batería (**Tabla 4.4**), de lo que se deduce que después de la formación de la capa pasivante, la intercalación de los iones litio en materiales con una estructura tipo

grafito más o menos ordenada que facilita dicha intercalación/desintercalación y baja porosidad (**Tabla 4.6**) puede transcurrir de forma casi totalmente reversible. En un trabajo publicado muy recientemente, las ciclabilidades de baterías que utilizaron como electrodos de trabajo materiales gráfiticos con orden cristalino y morfología muy diferentes fueron, además de elevadas, comparables lo que está de acuerdo con los resultados de este trabajo.¹⁷²

La relación entre la intercalación electroquímica de litio en materiales gráfiticos preparados a partir tanto del mismo como de diferentes precursores y su estructura cristalina ha sido estudiada previamente por varios autores.^{13,41-42,172} De acuerdo con algunos de estos estudios, el tamaño de cristal L_c de los materiales gráfiticos empleados como electrodos de trabajo es el parámetro estructural determinante de la capacidad reversible de la batería. Al igual que en este trabajo, la capacidad reversible tendía a disminuir con el tamaño de cristal, alcanzándose valores mínimos para aquellos materiales con valores de L_c de ~ 10 nm.^{13,42} Sin embargo, no se llegó a establecer ningún tipo de correlación ni entre este parámetro estructural ni entre ningún otro de los considerados (d_{002} , L_a , I_D/I_t) y la capacidad reversible del electrodo. Además, cuando se trataba de materiales con elevado grado de orden estructural que habían sido preparados a partir de diferentes precursores, la variación de la capacidad reversible con el parámetro L_c no seguía la tendencia mencionada,^{41,172} de lo que se deduce que, además de este parámetro, otros factores de naturaleza no estructural influyen en las propiedades electroquímicas de este tipo de materiales cuando se utilizan como ánodos en baterías de ión-litio.

En cuanto al mecanismo mediante el cual transcurre la intercalación de los iones litio en estos materiales, en la **Figura 4.8** aparecen las curvas de

voltaje frente a la cantidad de iones litio intercalados durante 1^{er} ciclo de descarga/carga y la 2^a descarga de ATO/2800, AF/2800 y AL/2800. Todas ellas presentan un perfil característico de baterías de litio que emplean materiales tipo grafito como electrodos de trabajo.^{32,33}

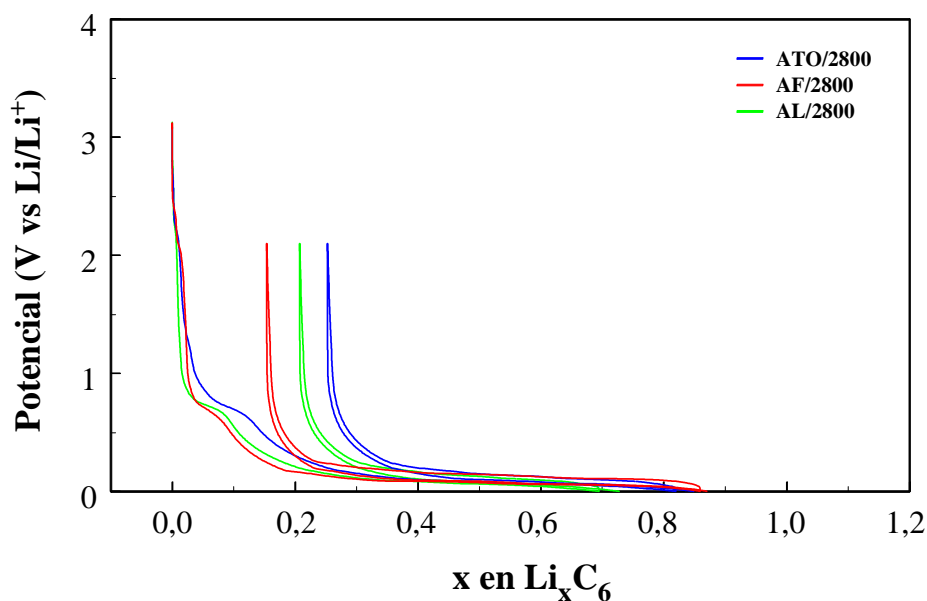


Figura 4.8 Potencial vs capacidad durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga y la 2^a descarga: materiales ATO/2800, AF/2800 y AL/2800

En un principio, la celda se descarga rápidamente hasta alcanzar un potencial de ~ 0,8 V, al cual aparece un *plateau* que corresponde a la formación de la capa pasivante (SEI), y posteriormente la descarga continúa hasta 0,2 V. En el intervalo de voltaje entre 0,2 V y 0,0 V, las curvas presentan varios *plateaus* debidos a las diferentes etapas por las que transcurre la intercalación de iones litio en las láminas aromáticas del grafito.¹⁷³ Desde un punto de vista

cualitativo, el perfil de las curvas de voltaje de los materiales ATO/2800, AF/2800 y AL/2800 es similar (**Figura 4.8**). Sin embargo, si la representación gráfica se restringe al rango 0,5 - 0,0 V, durante el 1^{er} ciclo de descarga-carga (intercalación-desintercalación de Li^+ , **Figura 4.9**) se observa claramente que los mencionados *plateaus* están mucho más definidos en el caso del material AF/2800 que posee mayor grado de orden estructural.

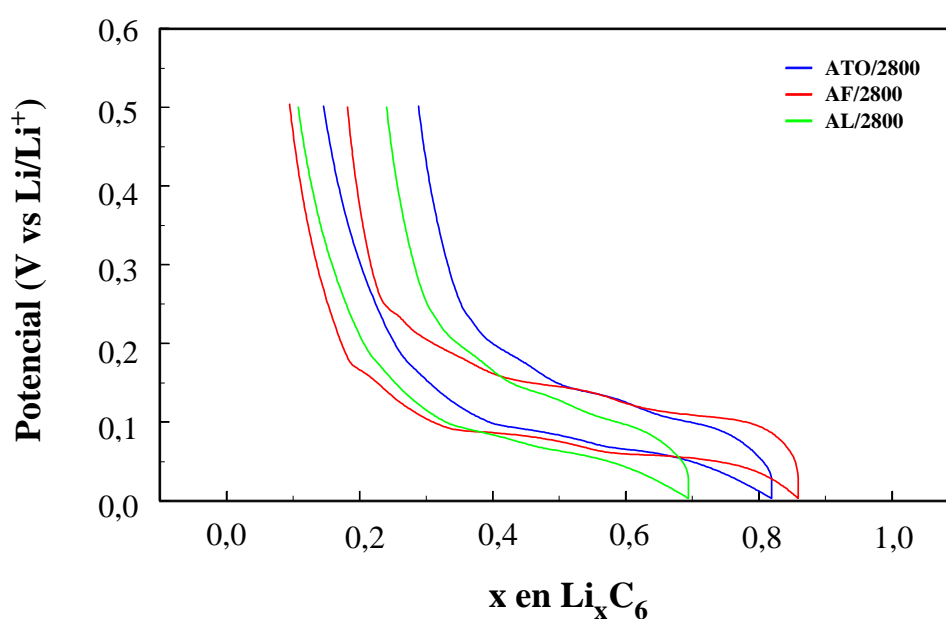


Figura 4.9 1^a intercalación-desintercalación de iones Li^+ : materiales ATO/2800, AF/2800 y AL/2800

Estas diferencias en el proceso de intercalación de iones litio en el interior de las láminas aromáticas resultan aún más evidentes al representar la capacidad diferencial (dC/dV) en valor absoluto de dichos materiales, calculada

a partir de los datos correspondientes a la primera descarga, frente al voltaje de la celda (**Figura 4.10**). Así, los tres materiales presentan picos a $\sim 0,18$ V, $\sim 0,10$ V y $\sim 0,07$ V, que en la literatura han sido asignados habitualmente a las diferentes etapas por las que transcurre la intercalación de los iones litio en las láminas gráficas.^{26,173} Sin embargo, la intensidad de estos picos es mayor a medida que aumenta el grado de orden estructural del material. Además, se puede observar un hecho adicional, a saber, la presencia de un nuevo pico en AF/2800 de mucha menor intensidad a $\sim 0,13$ V atribuido a otra etapa de intercalación del litio (coexistencia de los estados 3 y 2L) que sólo se produce en materiales gráficas con un alto grado de cristalinidad y una estructura muy homogénea en la cual prácticamente no hay presencia de fases de carbono desordenado.¹⁷⁴

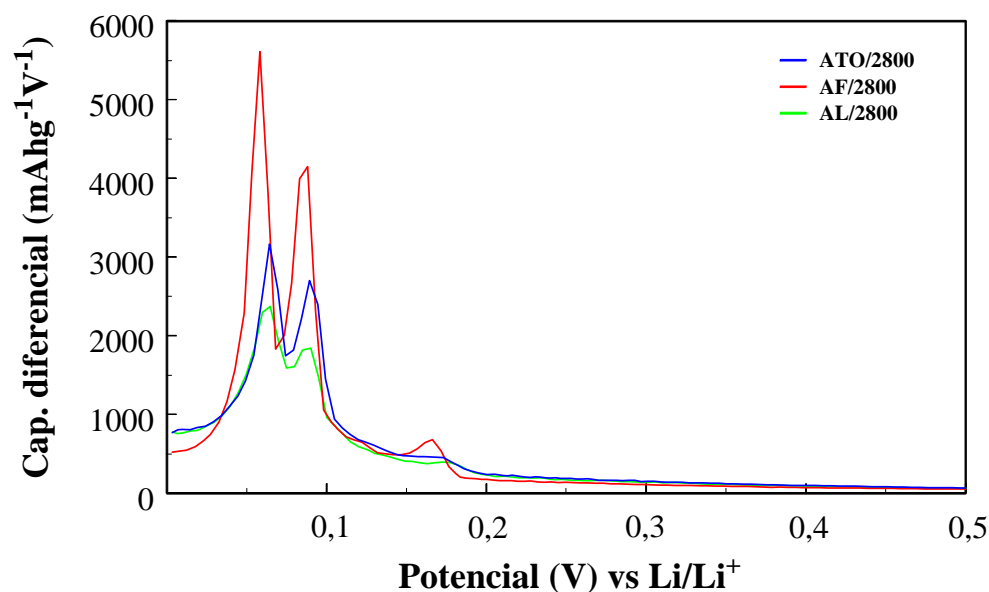


Figura 4.10 Capacidad diferencial durante el 1^{er} ciclo vs potencial: materiales ATO/2800, AF/2800 y AL/2800

4.5.2.- Capacidad irreversible

Las capacidades irreversibles (Cirr) de las baterías durante el 1^{er} ciclo con los materiales gráficos preparados a partir de las antracitas ATO, AF y AL en valor absoluto y en tanto por ciento se dan en la **Tabla 4.7**. Estos valores están comprendidos en los intervalos de 24-32 %, 16-27 % y 26-40 % para las series de materiales ATO/2400-2800, AF/2400-2800 y AL/2000-2800, respectivamente.

Tabla 4.7 Capacidad irreversible: materiales ATO/2400-2800, AF/2400-2800 y AL/2000-2800

Material	Cirr (mAhg ⁻¹)	Cirr (%)	Material	Cirr (mAhg ⁻¹)	Cirr (%)	Material	Cirr (mAhg ⁻¹)	Cirr (%)
ATO/2400	72,05	31	AF/2400	77,06	27	AL/2000	84,83	36
ATO/2500	53,15	24	AF/2500	44,15	16	AL/2200	65,21	26
ATO/2600	62,92	26	AF/2600	52,57	18	AL/2400	124,99	40
ATO/2700	86,75	32	AF/2700	64,05	20	AL/2500	65,04	27
ATO/2800	93,90	31	AF/2800	57,08	18	AL/2600	113,34	37
						AL/2800	77,06	30

$$Cirr (\%) = 100 [(cap. descarga 1^{er} ciclo) - (cap. Carga 1^{er} ciclo)] / (cap. descarga 1^{er} ciclo)$$

De manera general, está aceptado que la capacidad irreversible es esencialmente debida a la formación de la SEI sobre la superficie del electrodo de grafito³² por tanto, el consumo irreversible de Li ha sido relacionado con el área superficial del material gráfico.³⁸ Así, se han establecido relaciones directas entre la Cirr y la superficie BET de algunos materiales gráficos.^{37,175} Sin embargo, no se ha encontrado ninguna relación de este tipo para los

materiales preparados a partir de las antracitas (**Tablas 4.6 y 4.7**). En cualquier caso, hay que considerar que las diferencias entre los valores de las áreas de estos materiales son muy pequeñas. Por el contrario, si se puede apreciar una cierta tendencia de la C_{irr} de la batería a disminuir a medida que aumenta el grado de orden estructural, dentro de una misma serie, de los materiales grafiticos, específicamente, para aquellos preparados a temperaturas < 2700 °C (**Tablas 4.4 y 4.7**). Esta tendencia está de acuerdo con resultados de estudios previos en los cuales se ha encontrado una relación directa entre este parámetro electroquímico y el área superficial activa (ASA) de los materiales de carbono.^{34,35} En materiales de carbono con estructura tipo grafito, el ASA corresponde al área acumulada por diferentes tipos de defectos en la superficie del material (dislocaciones, vacantes en la red cristalina, defectos de apilamiento, etc); por tanto, su valor se puede considerar una estimación indirecta del orden estructural del material. Además, existen otros factores que pueden contribuir a esta pérdida de capacidad.³⁶ Así, los iones litio pueden interactuar con los grupos funcionales superficiales mediante fuerzas electroestáticas (por ejemplo -COO⁻Li⁺), reaccionar con moléculas de agua u oxígeno adsorbidas en la superficie del material de carbono o quedar atrapados de manera irreversible en los microporos. Sin embargo, estas posibles causas parecen inviables en este tipo de materiales con elevado grado de orden cristalino.

4.5.3.- Eficacia del ciclado

En general, la eficacia inicial del ciclado (100 – % Cirr) de la batería es ≥ 70 % con los materiales gráfiticos preparados a partir de las antracitas. Estos valores son característicos de baterías que emplean como ánodos materiales de carbono que tienen áreas superficiales muy pequeñas ($< 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).^{171,176} En los sucesivos ciclos, la eficacia aumenta hasta alcanzar ~ 100 %.

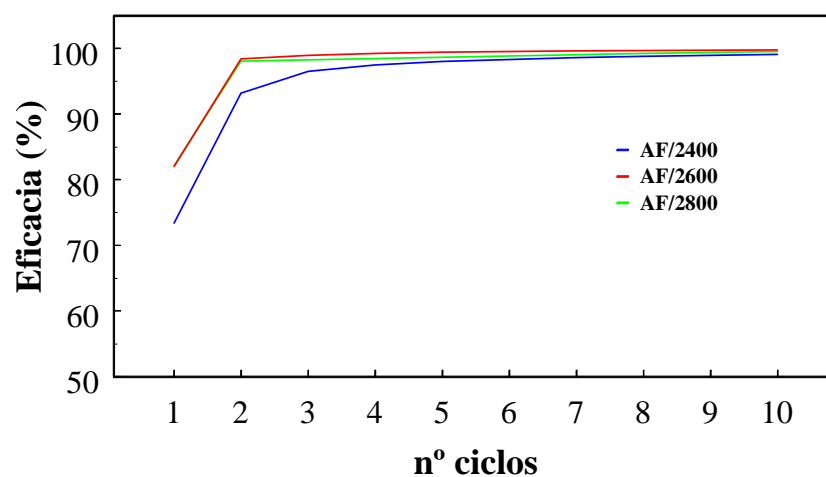


Figura 4.11 Eficacia durante los diez primeros ciclos de descarga/carga: materiales AF/2400, AF/2600 y AF/2800

La eficacia del primer ciclo es inferior ya que parte de los iones litio que se transfieren del electrodo de litio al electrodo de trabajo son consumidos durante la formación de la SEI. En cualquier caso, dicha eficacia tiende a aumentar con el grado de orden del material, tal como se observa en las **Figuras**

4.11-12 en las que se han representado los valores correspondientes al ciclado de la batería utilizando como electrodos de trabajo los materiales de una misma serie (AF/2400, AF/2600 y AF/2800) y de diferentes a series (ATO/2800, AF/2800 y AL/2800), respectivamente. En los sucesivos ciclos y una vez formada la SEI, el litio es capaz de intercalarse y desintercalarse con facilidad entre las láminas aromáticas debido a que estos materiales poseen una estructura gráfica desarrollada. Así, prácticamente la totalidad de los iones litio que se introducen en el electrodo de trabajo son capaces de salir, atravesar el electrolito y volver a formar parte del electrodo de litio.

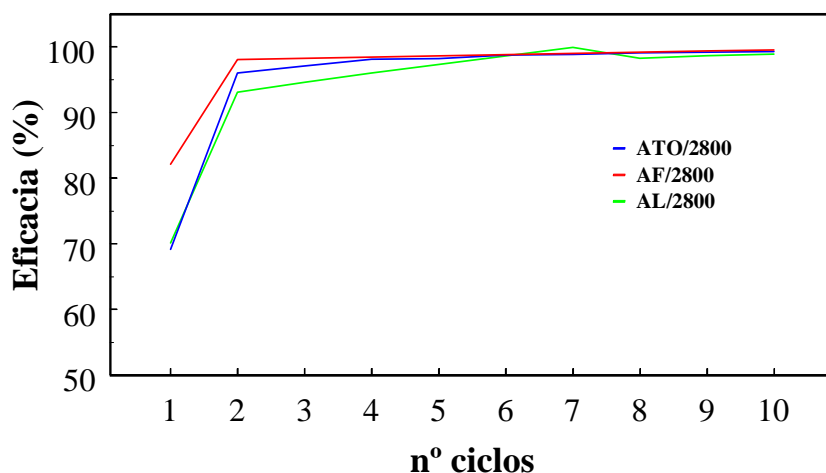


Figura 4.12 Eficacia durante los diez primeros ciclos de descarga/carga: materiales ATO/2800, AF/2800 y AL/2800

Además, de manera general, también se observa que el número del ciclo al cual la eficacia de la batería es $\sim 100\%$ disminuye a medida que aumenta el orden estructural del material gráfico. Por ejemplo, cuando se utilizan los

materiales con menor grado de orden estructural (**Tabla 4.4**), en los cuales es posible que existan *sitios activos* de diferente naturaleza donde el litio pueda quedar retenido de manera irreversible, el 100 % de eficacia no se puede alcanzar hasta el quinto o sexto ciclo.¹⁷⁷

4.6.- Conclusiones

- ✎ Algunos de los materiales gráfiticos preparados a partir de las antracitas tienen características estructurales, eléctricas y texturales adecuadas para ser utilizados como ánodos en baterías de ión-litio.
- ✎ La capacidad reversible de la batería tiende a aumentar con el grado de orden estructural del material gráfitico, de tal manera que se encontraron correlaciones lineales razonablemente buenas entre dicha capacidad y los parámetros cristalinos (d_{002} , L_c , L_a) y Raman (I_D/I_t).
- ✎ La ciclabilidad de las baterías es excelente independientemente del grado de orden estructural del material gráfitico utilizado como electrodo de trabajo, con retenciones de la capacidad de descarga ≥ 85 % a lo largo del ciclado en todos los casos.
- ✎ La eficacia del ciclado de la batería mejora al aumentar el grado de orden estructural del material gráfitico, tanto por lo que respecta al valor inicial como al número del ciclo al cual dicha eficacia alcanza ~ 100 %.

✎ Las conductividades eléctricas de los materiales gráficos preparados a partir de las antracitas son básicamente iguales; en consecuencia, no se ha podido determinar la influencia de esta propiedad del electrodo de trabajo en los parámetros electroquímicos de la batería.

CAPÍTULO 5

***MATERIALES GRAFÍTCOS PREPARADOS
A PARTIR DE LOS CONCENTRADOS
DE INQUEMADOS DE CENIZAS VOLANTES***

CAPÍTULO 5.- MATERIALES GRAFÍTICOS PREPARADOS A PARTIR DE LOS CONCENTRADOS DE INQUEMADOS DE CENIZAS VOLANTES

En este capítulo se estudian las propiedades electroquímicas de los materiales preparados a partir de los concentrados de inquemados A/CVP, B/CIQ1 y B/CIQ5 cuando se utilizan como electrodos de trabajo en las baterías. Al igual que en el caso de las antracitas (Capítulo 4), las diferencias en las propiedades electroquímicas de los distintos materiales considerados se explican/discuten en función de sus propiedades estructurales, texturales y eléctricas las cuales, a su vez, dependen de las características de los concentrados de inquemados de partida. Por tanto, en primer lugar, se describen algunas de dichas características.

5.1.- Composición de los concentrados de inquemados (CIQ)

Los contenidos en inquemados (IQ) y los porcentajes de carbono de los concentrados de inquemados A/CVP, B/CIQ1 y B/CIQ5 se dan en la **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1 Contenido en inquemados (IQ) y análisis de carbono: concentrados de inquemados A/CVP, B/CIQ1 y B/CIQ5

Concentrado	IQ (% peso, m.s.)	Carbono (% peso, m.s.c.)
A/CVP	54,64	≥ 95
B/CIQ1	78,35	≥ 98
B/CIQ5	68,02	≥ 99
<i>m.s. muestra seca</i>		<i>m.s.c. muestra seca y sin cenizas</i>

Una parte de los concentrados de inquemados que se estudian en este trabajo está formada por estructuras ricas en carbono procedentes de la fracción orgánica del carbón empleado en el proceso de combustión. Este tipo de estructuras constituyen los inquemados (IQ) de las cenizas volantes (**Apartado 1.7.2**). Al igual que en el caso de las antracitas (**Apartado 4.1**), desde el punto de vista de su utilización como precursores de materiales grafiticos, es este tipo de materia con elevado contenido en carbono la que puede alcanzar una estructura microcristalina con alto grado de orden. Por tanto, su cantidad determinará el rendimiento del proceso. En lo referente a su composición, el elemento que se encuentra en mayor proporción (≥ 95 %) es el carbono como corresponde a concentrados de inquemados de cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón.¹⁷⁸ Por otra parte, la proporción de inquemados depende, en primer término, de la eficiencia del proceso de combustión, del rango del carbón, del sistema de combustión y del tipo de caldera, todo lo cual está relacionado con la central térmica de procedencia (A o B); además, en el caso de aquellos concentrados que han sido preparados mediante aglomeración con aceite (B/CIQ1 y B/CIQ5), de la proporción de aceite empleado en dicha aglomeración. En general, la proporción de inquemados en el concentrado disminuye al aumentar la concentración de aceite puesto que, además de

aglomerar las partículas de materia orgánica de naturaleza fundamentalmente hidrófoba, la probabilidad de aglomerar partículas mixtas con asociaciones materia orgánica-materia mineral, igualmente presentes en las cenizas volantes, aumenta.⁸¹ Por tanto, el contenido en IQ del concentrado B/CIQ5 (5 % aceite) es menor que el correspondiente a B/CIQ1 (1 % aceite).

Las concentraciones de los elementos inorgánicos mayoritarios Mg, Al, Si, Fe y K presentes en la materia mineral (100 - % IQ) de los concentrados de inquemados cuyo efecto catalítico en la grafitización de materiales de carbono ya ha sido mencionada (*Apartado 1.7.1*) aparecen en la **Tabla 5.2**. Al igual que en el apartado dedicado al estudio de los materiales preparados a partir de las antracitas, y por la misma razón, estas concentraciones se han referido a material orgánica (IQ) hipotéticamente grafitizable.

Tabla 5.2 Concentraciones de los elementos Mg, Al, Si, Fe y K, en los concentrados de inquemados A/CVP, B/CIQ1 y B/CIQ5 (g elemento/100 g materia orgánica)

<i>Elemento (% peso)</i>	<i>A/CVP</i>	<i>B/CIQ1</i>	<i>B/CIQ5</i>
Mg	0,75	0,27	0,48
Al	9,13	3,26	5,89
Si	25,09	8,04	13,75
Fe	3,16	1,19	2,06
K	2,23	0,63	0,46

La mayoría de estos elementos están presentes en los concentrados de inquemados en concentraciones suficientes (≥ 1 %) para actuar como catalizadores,¹⁰⁴ especialmente en el caso de A/CVP.

5.2.- Propiedades estructurales de los materiales

El análisis de los perfiles de DRX de los materiales preparados a partir de los concentrados de inquemados A/CVP, B/CIQ1 y B/CIQ5 pone de manifiesto que a medida que aumenta la temperatura de grafitización (i) la anchura del pico (002) que aparece a $\sim 26^\circ$ disminuye y su máximo se desplaza hacia ángulos mayores, (ii) la banda (10) a $\sim 43^\circ$ se desdobra en dos picos (100) y (101) bien definidos y (iii) aparecen los picos (004), (110), (112) y (006) a ángulos 2θ de $\sim 54,5^\circ$, $\sim 77,5^\circ$, $\sim 83,7^\circ$ y $\sim 87,1^\circ$, cuya anchura, al igual que la correspondiente a la reflexión (002), disminuye. Estos efectos están relacionados con el desarrollo de una estructura cristalina tridimensional tipo grafito.⁴⁷ A modo de ejemplo en la **Figura 5.1** aparecen los perfiles de los materiales preparados a partir de B/CIQ5.

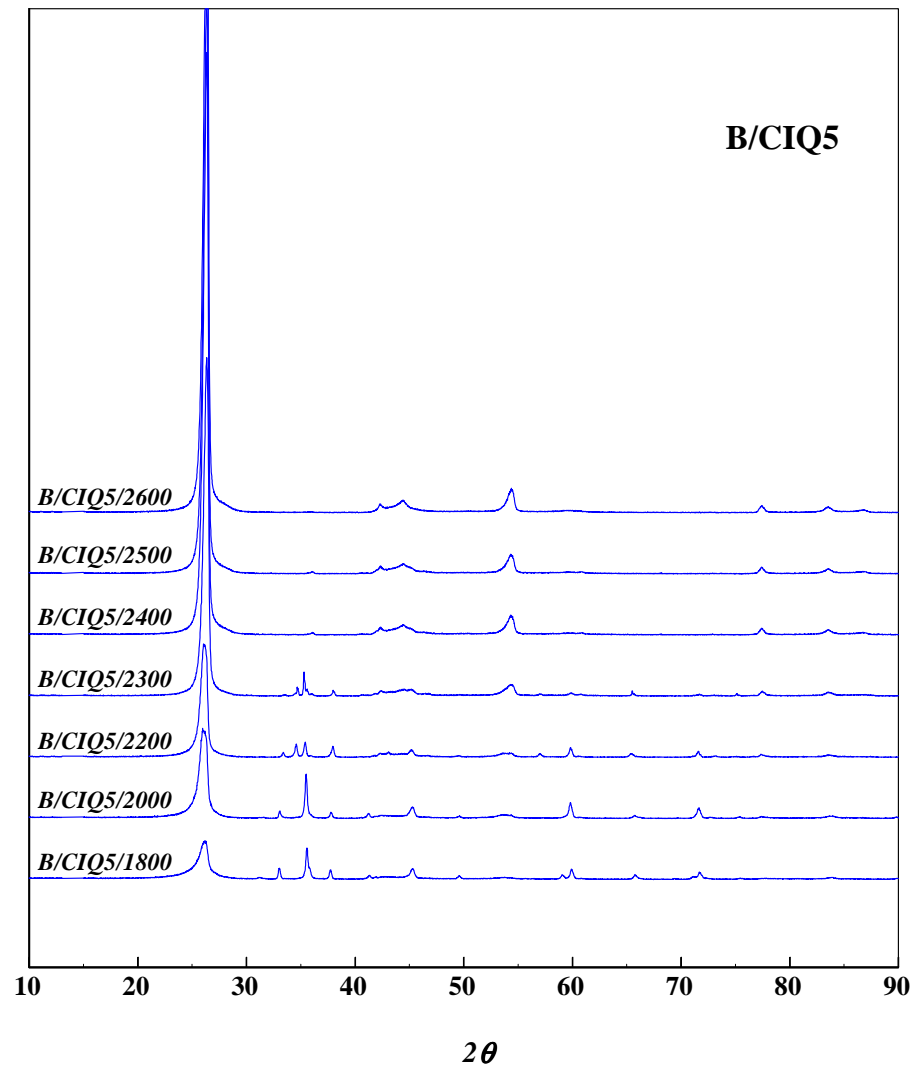


Figura 5.1 Perfiles de DRX: materiales B/CIQ5/1800-2600

Además, al igual que durante el tratamiento a alta temperatura de las antracitas (**Apartado 4.2**), desaparecen los picos correspondientes a (i) carburo

de silicio (35°, 60° y 72°) y carburo de hierro (33°) cuya presencia y posterior evolución está de acuerdo con el mecanismo propuesto para la grafitización catalítica de otros materiales de carbono parcialmente grafitizables,¹⁶¹ y a (ii) siliciuro de hierro (45°) que es un estado intermedio en la síntesis de carburo de silicio.^{162,163}

Los parámetros cristalinos, distancia entre planos, d_{002} , y tamaños medios del microcristal, L_c y L_a , y los parámetros Raman, intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t , y anchura de la banda G, W_G , de los materiales preparados a partir de los concentrados de inquemados se muestran en la **Tabla 5.3**. Los errores correspondientes al cálculo de los parámetros son: $< 1 \%$, $< 4 \%$, $< 0,01 \%$, $< 8 \%$ y $< 4 \%$ con respecto a los valores que aparecen en las tablas para L_c , L_a , d_{002} , I_D/I_t y W_G , respectivamente (ver *Apartado 3.2.3*). Los valores del parámetro L_a de algunos de los materiales no han podido ser calculados bien porque los perfiles de DRX no presentan el pico (110) a $\sim 77,5 \text{ }^\circ\text{C}$, como por ejemplo los materiales preparados a $\leq 2200 \text{ }^\circ\text{C}$, o bien porque, aunque si aparece dicho pico, está solapado con otros correspondientes a materia inorgánica residual.⁷⁹

Tabla 5.3 Distancia entre planos, d_{002} , tamaños de cristal, L_c y L_a , intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t y anchura de la banda G, W_G : materiales A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600

Material	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	I_D/I_t (%)	W_G (cm^{-1})
A/CVP/1800	0,3419	7,5	----	45,08	33,35
A/CVP/2000	0,3412	8,5	----	34,25	38,91
A/CVP/2200	0,3390	12,6	53,8	22,93	23,54
A/CVP/2300	0,3378	18,7	54,2	16,89	19,83
A/CVP/2500	0,3372	26,7	52,5	16,02	20,16
A/CVP/2600	0,3368	31,0	53,2	12,49	19,66
A/CVP/2700	0,3370	27,5	51,2	12,07	19,67
B/CIQ1/2000	0,3420	8,8	21,7	42,62	34,40
B/CIQ1/2300	0,3389	16,7	44,5	19,35	19,26
B/CIQ1/2500	0,3381	20,1	46,9	16,65	19,75
B/CIQ1/2600	0,3377	22,6	46,6	15,39	19,58
B/CIQ5/1800	0,3420	7,8	----	53,03	38,59
B/CIQ5/2000	0,3410	9,3	----	33,94	26,69
B/CIQ5/2200	0,3397	11,5	45,9	19,71	21,16
B/CIQ5/2300	0,3384	16,7	51,9	17,28	19,91
B/CIQ5/2400	0,3382	18,3	50,3	15,90	20,43
B/CIQ5/2500	0,3375	23,0	51,2	14,71	18,05
B/CIQ5/2600	0,3373	24,8	51,2	14,81	19,23

El grado de orden estructural de los materiales preparados tiende a aumentar con la temperatura de tratamiento del concentrado de inquemados correspondiente. Por ejemplo, los materiales A/CVP/1800, A/CVP/2300 y A/CVP/2700 tienen valores de d_{002} de 0,3419 nm, 0,3378 nm y 0,3370 nm,

respectivamente. Los correspondientes tamaños de cristal, L_c , son ~ 8 nm, ~ 19 nm y ~ 28 nm.

En la **Figura 5.2** se muestran los espectros Raman de 1^{er} y 2^o orden de los materiales preparados a partir de B/CIQ5 en el intervalo de temperatura 1800-2600 °C, respectivamente. Estos espectros son característicos de materiales de carbono con una estructura muy ordenada.^{106,110-119} Tanto la intensidad de la banda D como la anchura de la banda G en el espectro de 1^{er} orden de los materiales disminuyen a medida que aumenta la temperatura de tratamiento del concentrado de inquemados. En cuanto a la banda G' del espectro de 2^o orden, inicialmente experimenta un estrechamiento para posteriormente volver a ensancharse, llegando incluso a desdoblarse en dos bandas, G'₁ y G'₂. Estas tendencias, que se traducen en una disminución de los valores de los parámetros Raman, I_D/I_t y W_G , están relacionadas con el incremento del grado de orden estructural y de orientación de los cristales (**Tabla 5.3**).^{106,111-112,115,164-165}

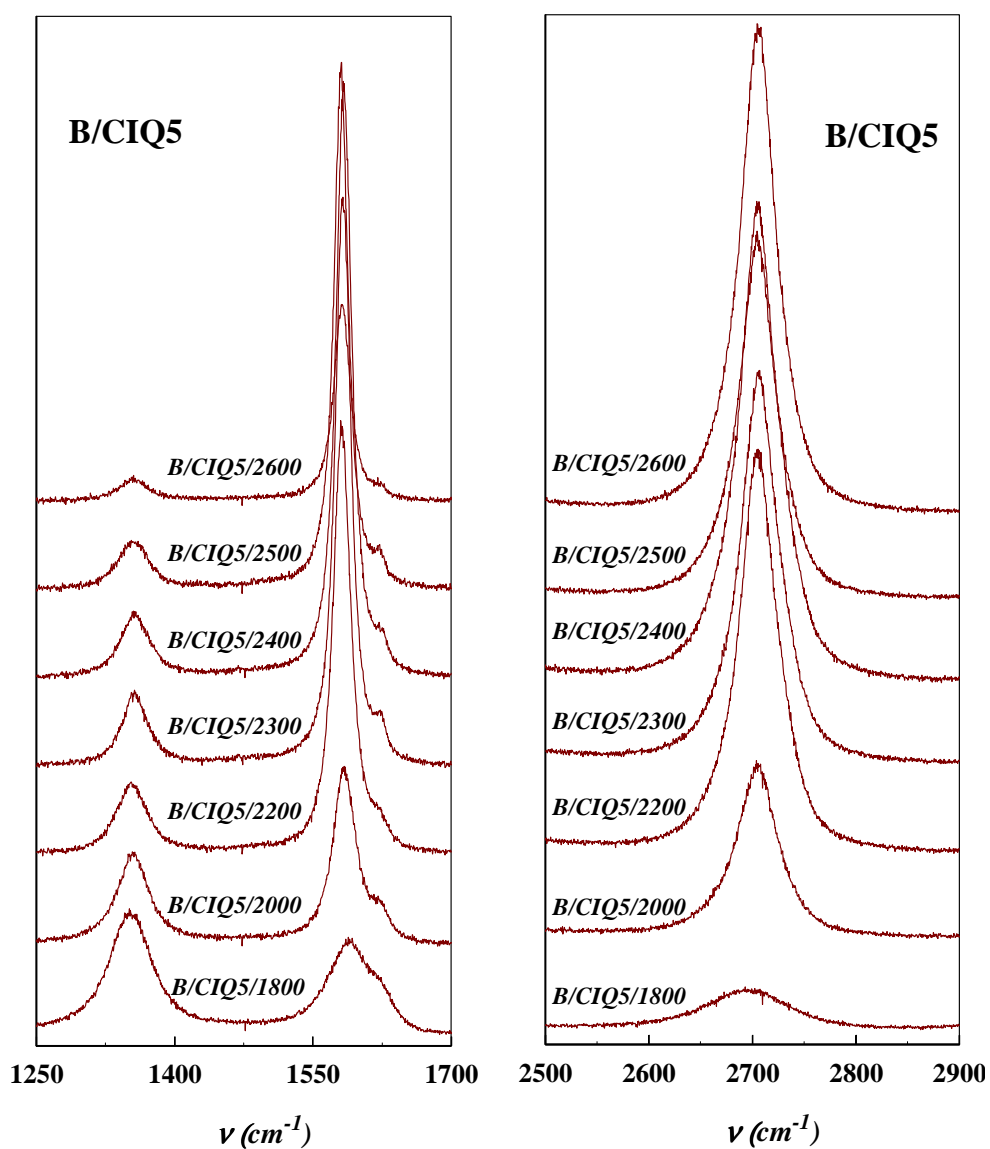


Figura 5.2 Espectros Raman de 1^{er} y 2^o orden: materiales B/CIQ5/1800-2600

Un análisis comparativo de las propiedades estructurales de los materiales preparados (**Tabla 5.3**) pone de manifiesto que el orden estructural

del material tiende a aumentar con el contenido en cenizas del precursor, lo que confirma el efecto catalítico de la materia inorgánica en el proceso de grafitización de los concentrados de inquemados de cenizas volantes. Por tanto, en base al contenido en materia mineral (cenizas), calculado como $100 - \% \text{ IQ}$ (**Tabla 5.1**), de los concentrados de inquemados estudiados cabría esperar que el grado de orden estructural de los materiales preparados a partir de ellos siguiese la secuencia $A/CVP > B/CIQ5 > B/CIQ1$. De manera general se cumple esta secuencia. Así, por ejemplo, los materiales $A/CVP/2600$, $B/CIQ5/2600$ y $B/CIQ1/2600$ tienen distancias entre planos, d_{002} , de 0,3368 nm, 0,3373 nm y 0,3377 nm y tamaños de cristal L_c de ~ 31 nm, ~ 25 nm y ~ 23 nm, respectivamente.

5.3.- Propiedades eléctricas de los materiales: conductividad

Las conductividades eléctricas medidas, a 60 MPa, de los materiales preparados a partir de los concentrados de inquemados A/CVP , $B/CIQ1$ y $B/CIQ5$ se dan en la **Tabla 5.4**.

Tabla 5.4 Conductividad eléctrica a 60 MPa: materiales A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600

Material	Conduct. eléctrica (Scm^{-1})	Material	Conduct. eléctrica (Scm^{-1})	Material	Conduct. eléctrica (Scm^{-1})
A/CVP/1800	14,3	B/CIQ1/2000	37,0	B/CIQ5/1800	29,1
A/CVP/2000	23,8	B/CIQ1/2300	48,7	B/CIQ5/2000	39,0
A/CVP/2200	45,2	B/CIQ1/2500	46,2	B/CIQ5/2200	46,1
A/CVP/2300	57,0	B/CIQ1/2600	44,1	B/CIQ5/2300	48,9
A/CVP/2500	51,0			B/CIQ5/2500	52,6
A/CVP/2600	58,9			B/CIQ5/2600	51,1
A/CVP/2700	52,0				

La conductividad eléctrica de los materiales preparados a temperaturas ≤ 2300 °C tiende a aumentar con el grado de orden estructural (**Tabla 5.3**), lo que está de acuerdo con otros resultados previamente publicados en los que se ha estudiado la influencia de la características estructurales de los materiales de carbono en su conductividad eléctrica.^{166,167} Por ejemplo, A/CVP/1800, A/CVP/2000 y A/CVP/2300 tienen conductividades eléctricas de $\sim 14 \text{ Scm}^{-1}$, $\sim 24 \text{ Scm}^{-1}$ y $\sim 57 \text{ Scm}^{-1}$. Además, si se comparan las diferentes series de materiales estudiados, se observa que, para una temperatura dada, su conductividad eléctrica sigue la misma secuencia que el orden estructural, esto es, A/CVP/1800-2700 > B/CIQ5/1800-2600 > B/CIQ1/2000-2600. Así, los materiales A/CVP/2600, B/CIQ5/2600 y B/CIQ1/2600 tienen conductividades eléctricas de $\sim 59 \text{ Scm}^{-1}$, $\sim 51 \text{ Scm}^{-1}$ y $\sim 44 \text{ Scm}^{-1}$. Por el contrario, los materiales de una misma serie preparados a temperaturas ≥ 2300 °C no siguen dicha tendencia y la conductividad eléctrica permanece prácticamente constante,

independientemente de que el grado de orden estructural del material siga aumentando, tal como se puede observar al comparar los resultados de las **Tablas 5.3 y 5.4**. La conductividad eléctrica de los materiales gráfiticos es un fenómeno ligado a los electrones deslocalizados del plano basal.^{27,179} Por tanto, sería de esperar que existiese una relación directa entre el tamaño de cristal en la dirección del plano basal, L_a , y la conductividad eléctrica de material lo que, además, explicaría la constancia del valor de esta propiedad eléctrica en los materiales preparados a temperaturas > 2200 °C en los cuales prácticamente no se ha observado crecimiento de este tamaño de cristal (**Tabla 5.3**).

5.4.- Propiedades texturales de los materiales: superficie específica (BET) y volumen de poro

Las superficies específicas (BET) y el volumen de microporo de los materiales preparados a partir de los concentrados de inquemados A/CVP, B/CIQ1 y B/CIQ5 se dan en la **Tabla 5.5**. Al igual que los materiales preparados a partir de las antracitas (**Apartado 4.4**), A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600 tienen áreas BET similares ($6-9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y comparables a las correspondientes a los grafitos sintéticos que son comercializados para su utilización como ánodos en baterías de ión litio.¹⁷⁰ Además, tampoco existe aparente relación entre estos parámetros texturales y el grado de orden estructural de los materiales (**Tabla 5.3**).

Tabla 5.5 Superficie específica (BET) y volumen de microporo: materiales A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600

<i>Material</i>	<i>Superficie BET (m²g⁻¹)</i>	<i>Volumen microporo (mm³g⁻¹)</i>
A/CVP/1800	5,9	2,2
A/CVP/2000	6,2	1,8
A/CVP/2200	6,2	2,4
A/CVP/2300	5,5	2,1
A/CVP/2500	7,1	2,7
A/CVP/2600	7,1	2,8
A/CVP/2700	7,5	2,9
B/CIQ1/2000	5,7	2,1
B/CIQ1/2300	7,4	2,8
B/CIQ1/2500	7,1	2,8
B/CIQ1/2600	8,0	3,1
B/CIQ5/1800	5,9	2,2
B/CIQ5/2000	6,2	2,4
B/CIQ5/2200	7,2	2,8
B/CIQ5/2300	7,4	2,9
B/CIQ5/2400	7,7	3,0
B/CIQ5/2500	8,7	3,4
B/CIQ5/2600	8,3	3,2

5.5.- Propiedades electroquímicas de los materiales

5.5.1.- Capacidad reversible y ciclabilidad

Las capacidades de descarga de las baterías con los materiales A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600 se representan frente al n° de ciclos en las **Figuras 5.3-5**. Los electrodos de trabajo han sido preparados por el método *esprayado*.

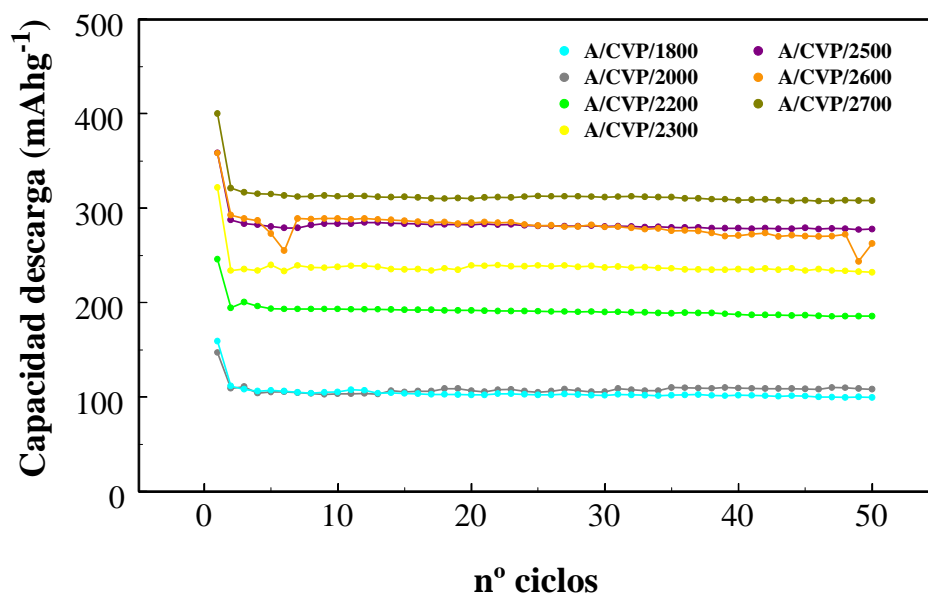


Figura 5.3 Capacidad de descarga vs n° de ciclos: materiales A/CVP/1800-2700

La capacidad reversible de la batería tiende a aumentar con el grado de orden estructural de los materiales (**Tabla 5.3**). Por ejemplo, A/CVP/1800, A/CVP/2300 y A/CVP/2700 con orden estructural creciente (**Tabla 5.3**),

proporcionan capacidades reversibles de $\sim 100 \text{ mAhg}^{-1}$, $\sim 230 \text{ mAhg}^{-1}$ y $\sim 315 \text{ mAhg}^{-1}$, respectivamente (**Figura 5.3**). En este punto es importante destacar que los valores determinados para los materiales A/CVP/2700 y B/CIQ5/2600 ($> 300 \text{ mAhg}^{-1}$) son absolutamente comparables a los correspondientes a grafitos sintéticos preparados a partir de derivados del petróleo que se utilizan en las baterías de ión-litio comerciales (ver **Apartado 1.4**).

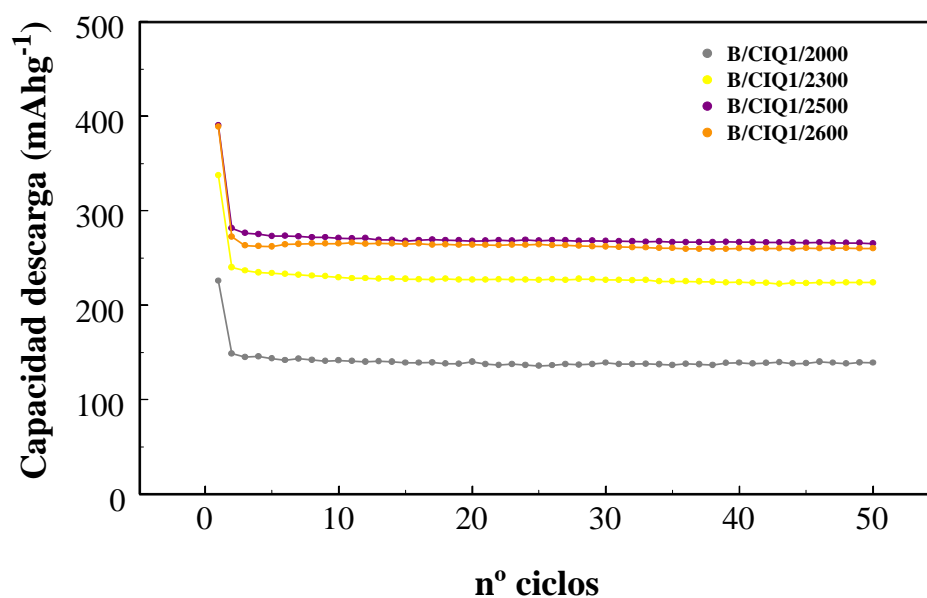


Figura 5.4 Capacidad de descarga vs nº de ciclos: materiales B/CIQ1/2000-2600

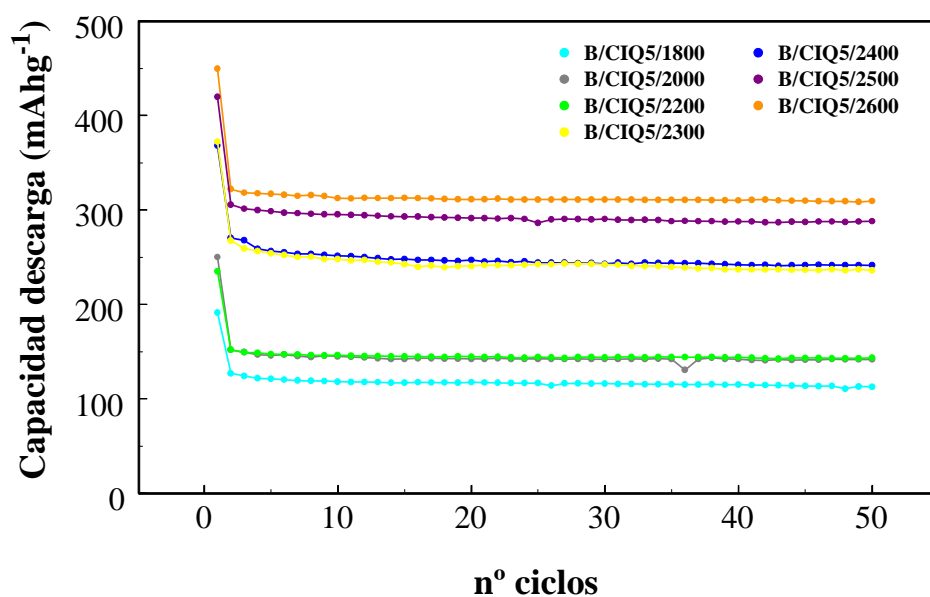


Figura 5.5 Capacidad de descarga vs nº de ciclos: materiales B/CIQ5/1800-2600

La influencia de los parámetros cristalinos, d_{002} y L_c , y Raman, I_D/I_G , de los materiales empleados como electrodos de trabajo (**Tabla 5.3**) en la capacidad reversible de la batería (**Figuras 5.3-5**) ha sido analizada mediante regresión lineal, después de 20 y 50 ciclos de descarga/carga. Para llevar a cabo este análisis se han tenido en cuenta las diferentes series de materiales, es decir, A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600, por separado y todas ellas conjuntamente. Los coeficientes de correlación (R^2) de las ecuaciones obtenidas mediante este tipo de análisis matemático para los diferentes parámetros se dan en la **Tabla 5.6**.

Tabla 5.6 Coeficientes de correlación (R^2) entre la capacidad reversible de la batería y los parámetros cristalinos, d_{002} y L_c , y Raman, I_D/I_t , de los materiales gráficos

Serie	$d_{002}^{(a)}$	$d_{002}^{(b)}$	$L_c^{(a)}$	$L_c^{(b)}$	$I_D/I_t^{(a)}$	$I_D/I_t^{(b)}$
A/CVP/1800-2700	0,969	0,948	0,913	0,882	0,908	0,895
B/CIQ1/2000-2600	0,983	0,980	0,957	0,954	0,959	0,957
B/CIQ5/1800-2600	0,911	0,914	0,980	0,982	0,614	0,622
Todos	0,916	0,901	0,896	0,869	0,760	0,757

(a) 20 ciclos

(b) 50 ciclos

En líneas generales, existen correlaciones lineales buenas o aceptables entre los parámetros cristalinos, d_{002} y L_c , y Raman, I_D/I_t , de los materiales gráficos y la capacidad reversible de las baterías, tanto después de 20 como de 50 ciclos de descarga/carga, que ponen de manifiesto que tanto el grado de orden estructural como de orientación cristalina de estos materiales son factores determinantes para la optimización de este tipo de dispositivos energéticos.

La ciclabilidad de las baterías con estos materiales gráficos (A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600, **Figuras 5.3-5**) es excelente, con retenciones de la capacidad $\geq 90\%$ a lo largo del ciclado, independientemente del orden estructural del material considerado. Así por ejemplo, cuando se utiliza el material B/CIQ5/2600 como electrodo de trabajo, las capacidades de la batería en los ciclos n° 2 y 50 son $\sim 322 \text{ mA}g^{-1}$ y $\sim 309 \text{ mA}g^{-1}$, respectivamente. Por otra parte, las ciclabilidades de las baterías con los materiales A/CVP/1800 ($L_c \sim 8 \text{ nm}$) y A/CVP/2700 ($L_c \sim 28 \text{ nm}$) son similares (**Figura 5.3**). Aparentemente, como ya se ha discutido en el **Apartado 4.5.1** para los materiales gráficos preparados a partir de las antracitas, y por las mismas razones,⁴ después de la formación de la capa pasivante, la intercalación de los iones litio en este tipo de materiales con una estructura gráfica más o

menos ordenada (**Tabla 5.3**) y baja porosidad (**Tabla 5.5**) transcurre de forma casi totalmente reversible.

No solamente la cantidad de litio intercalada (**Figuras 5.3-5**), sino también el mecanismo mediante el cual es intercalado presentan grandes diferencias dependiendo del grado de orden estructural del material grafitico, tal como se puede observar en las curvas de potencial correspondientes a los materiales A/CVP/1800, A/CVP/2300 y A/CVP/2800, anteriormente mencionados, durante el 1^{er} ciclo de la descarga/carga y la 2^a descarga en la **Figura 5.6**.

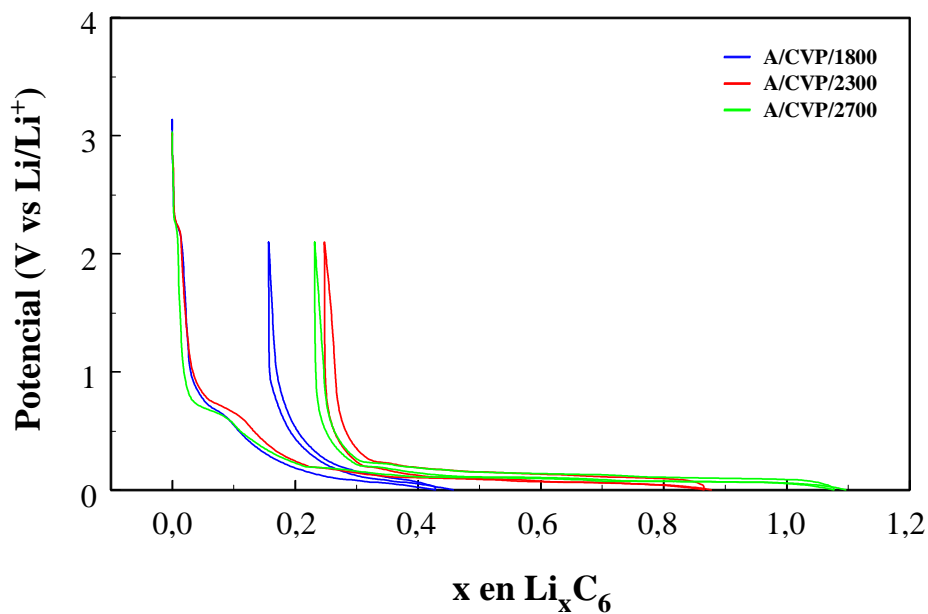


Figura 5.6 Potencial vs capacidad durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga y la 2^a descarga: materiales A/CVP/1800, A/CVP/2300 y A/CVP/2700

Así, las curvas de A/CVP/2300 y A/CVP/2700 tienen un perfil característico de baterías que emplean materiales tipo grafito como electrodos de trabajo^{32,33} en las cuales se pueden observar el *plateau* a $\sim 0,8$ V correspondiente a la formación de la SEI y otros en el intervalo 0,2 V – 0,0 V de las diferentes etapas por las que transcurre la intercalación/desintercalación del litio.¹⁷³ Por el contrario, el perfil de A/CVP/1800 es característico de materiales de carbono con menor grado de orden estructural que A/CVP/2300 y A/CVP/2700,^{36,180} en los cuales la intercalación del litio no transcurre de forma tan secuencial, y en consecuencia, apenas se observan *plateaus* a $< 0,2$ V. Estas diferencias se pueden apreciar más claramente si las curvas de potencial de los materiales considerados se limitan al intervalo 0,5 - 0,0 V (**Figura 5.7**).

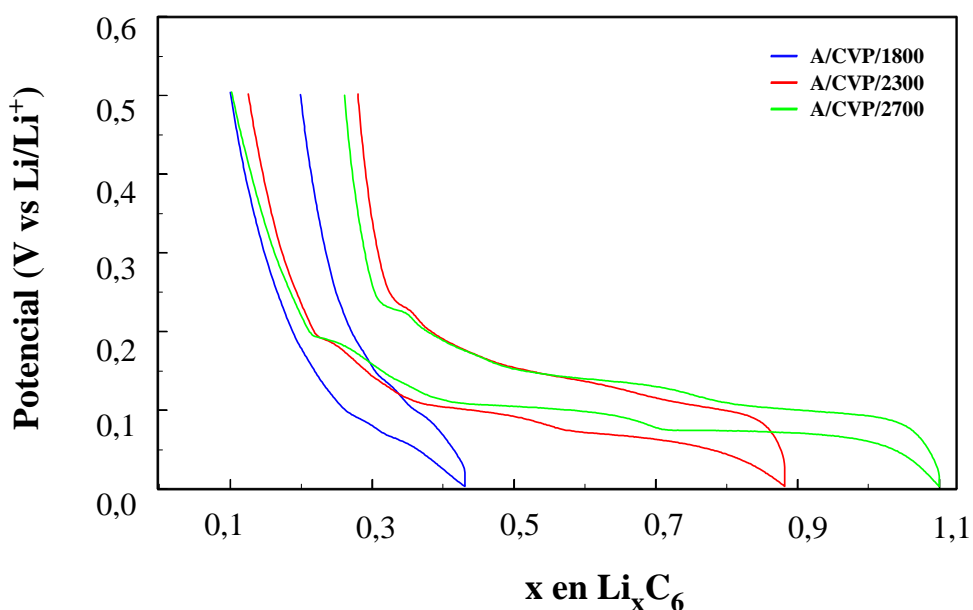


Figura 5.7 1^a intercalación-desintercalación de iones Li⁺: materiales A/CVP/1800, A/CVP/2300 y A/CVP/2700

En la **Figura 5.7** no solamente se observa la ausencia de etapas en la intercalación del litio en A/CVP/1800, sino también diferencias adicionales entre A/CVP/2300 y A/CVP/2700. Así, si bien ambos materiales presentan tres *plateaus* correspondientes a otras tantas etapas de intercalación del litio, tanto su definición como su longitud, la cual finalmente se traduce en una mayor capacidad (**Figura 5.3**), son bastante mayores en A/CVP/2700 con una estructura gráfica más desarrollada que en A/CVP/2300, específicamente, por lo que al valor L_c se refiere (**Tabla 5.3**). En relación a este punto, incluso pequeñas diferencias en el orden estructural de los materiales, particularmente debidas al tamaño de cristal L_c , influyen, no solamente en la longitud de los *plateaus* (capacidad) sino también en la definición de los mismos, como se aprecia en la **Figura 5.8** al comparar las curvas de los materiales B/CIQ1/2600, B/CIQ5/2600 y A/CVP/2700 con valores de L_c de ~ 23 nm, ~ 25 nm y ~ 28 nm.

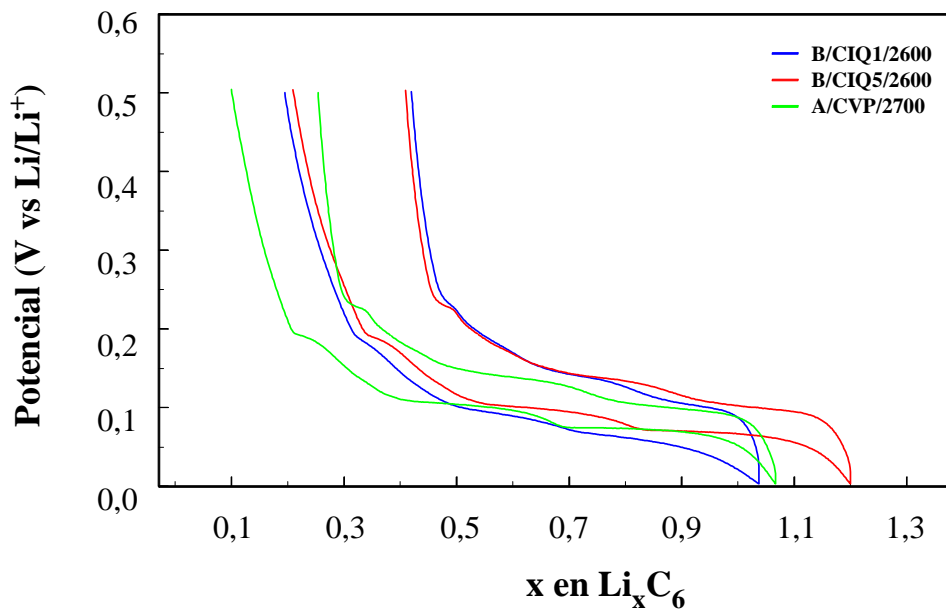


Figura 5.8 1^a intercalación-desintercalación de iones Li^+ : materiales B/CIQ1/2600, B/CIQ5/2600 y A/CVP/2700

Estas pequeñas diferencias se observan más claramente cuando se representa el valor absoluto de la capacidad diferencial (dC/dV) para dichos materiales frente al voltaje de la celda durante la 1ª descarga (**Figura 5.9**). Todos los perfiles presentan tres picos (*plateaus* **Figura 5.8**); sin embargo, su intensidad tiende a aumentar con el grado de orden estructural del material, hecho que ya se observaba en los materiales preparados a partir de las antracitas (**Figura 4.8**). De hecho, un análisis comparativo de los resultados de las **Figuras 4.10** y **5.9** evidencia, de nuevo, esta tendencia. Así, A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y AF/2800 con tamaños de cristal, L_c , de ~ 28 nm, ~ 25 nm y ~ 22 nm presentan picos de intensidad decreciente; en concreto, el valor máximo de dC/dV a ~ 0.06 V para estos materiales es ~ 9000 $\text{mAhg}^{-1}\text{V}^{-1}$, ~ 8000 $\text{mAhg}^{-1}\text{V}^{-1}$, y ~ 6000 $\text{mAhg}^{-1}\text{V}^{-1}$, respectivamente.

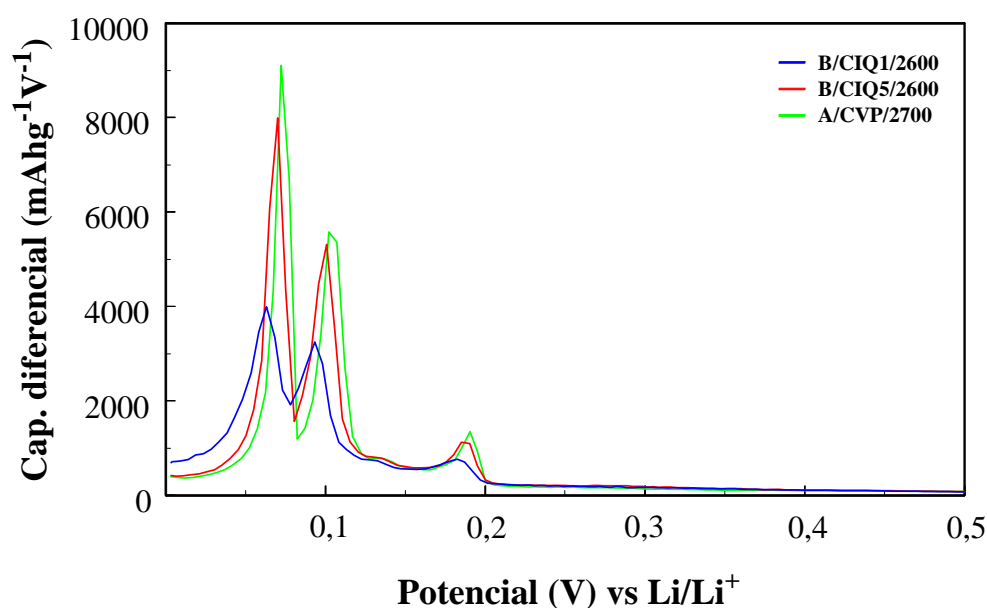


Figura 5.9 Capacidad diferencial durante el 1^{er} ciclo vs potencial: materiales B/CIQ1/2600, B/CIQ5/2600 y A/CVP/2700

Además, en los perfiles de la capacidad diferencial de los materiales A/CVP/2700, B/CIQ1/2600 y B/CIQ5/2600 en la **Figura 5.9** se pueden observar dos hechos adicionales. Por un lado, la presencia de un pico de mucha menor intensidad a $\sim 0,13$ V similar al observado en el material AF/2800 (**Figura 4.10**) y que, como en aquel caso, es atribuido a otra etapa de intercalación del litio que sólo se produce en materiales grafiticos con un alto grado de orden estructural.¹⁷⁴ Y por otro lado, el desplazamiento de los picos hacia potenciales menores al disminuir dicho grado que ya había sido previamente detectado por otros autores en materiales con diferentes niveles de grafitización preparados a partir de un mismo precursor.¹⁷⁴

5.5.2.- Capacidad irreversible

Las capacidades irreversibles (Cirr) de las baterías durante el 1^{er} ciclo con los materiales preparados a partir de los concentrados de inquemados, en valor absoluto y en tanto por ciento, se dan en la **Tabla 5.7**. Estos valores están comprendidos en los intervalos de 22-37 %, 33-39 % y 31-44 % para las series A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600, respectivamente.

Tabla 5.7 Capacidad irreversible: materiales A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600

Material	Cirr (mAhg ⁻¹)	Cirr (%)	Material	Cirr (mAhg ⁻¹)	Cirr (%)	Material	Cirr (mAhg ⁻¹)	Cirr (%)
A/CVP/1800	58,39	37	B/CIQ1/2000	88,23	39	B/CIQ5/1800	74,33	39
A/CVP/2000	46,32	31	B/CIQ1/2300	115,29	34	B/CIQ5/2000	109,88	44
A/CVP/2200	61,97	25	B/CIQ1/2500	127,26	33	B/CIQ5/2200	93,46	40
A/CVP/2300	92,17	29	B/CIQ1/2600	146,24	38	B/CIQ5/2300	139,07	37
A/CVP/2500	84,86	24				B/CIQ5/2500	128,22	31
A/CVP/2600	74,95	21				B/CIQ5/2600	141,87	32
A/CVP/2700	86,15	22						

$$\text{Cirr (\%)} = 100 [(cap. descarga 1^{er} ciclo) - (cap. Carga 1^{er} ciclo)] / (cap. descarga 1^{er} ciclo)$$

Si se comparan los resultados de la **Tabla 5.7** con los parámetros cristalinos y Raman de estos materiales en la **Tabla 5.3**, se puede apreciar que hay una cierta tendencia de la Cirr a disminuir a medida que aumenta el grado de orden estructural. Así, por ejemplo, un análisis comparativo de las tres series de materiales pone de manifiesto que la Cirr sigue la secuencia A/CVP < B/CIQ5 < B/CIQ1. Para una misma serie, específicamente, para los materiales preparados a temperaturas ≤ 2300 °C, la tendencia de la Cirr a disminuir con el desarrollo de la estructura gráfica se confirma. Esto está de acuerdo con la disminución del valor del área superficial activa (ASA) que acompaña al tratamiento térmico del material y que ha sido relacionada con este parámetro electroquímico.^{34,35} Por el contrario, los materiales preparados a temperaturas ≥ 2400 °C no siguen dicha tendencia y la pérdida de capacidad durante el primer ciclo llega, prácticamente en todos los casos, a estabilizarse, independientemente de que el grado de orden estructural del material siga aumentando; lo que hace suponer que este aumento no va acompañado de una

disminución del área superficial activa (ASA) al tratarse de materiales ya muy ordenados, o bien la disminución del ASA es muy pequeña al estar solamente asociada a defectos de apilamientos de las láminas aromáticas, puesto que, a partir de dicha temperatura, únicamente se produce el crecimiento de L_c y la disminución de d_{002} , mientras que L_a se mantiene prácticamente invariable, y por tanto, su efecto sobre la capacidad irreversible sería despreciable.

Finalmente, al igual que en el caso de los materiales preparados a partir de las antracitas (*Apartado 4.5.2*) y es de suponer que por la misma razón, la capacidad irreversible de las baterías cuando se utilizan los materiales A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600 no está relacionada con la porosidad de los mismos.

5.5.3.- Eficacia del ciclado

La eficacia inicial del ciclado ($100 - \% \text{Cirr}$) de la batería es $\geq 55 \%$ con cualquiera de los materiales de las series A/CVP/1800-2700, B/CIQ1/2000-2600 y B/CIQ5/1800-2600. Si no se consideran los materiales menos grafíticos (preparados $\leq 2300 \text{ }^\circ\text{C}$), este valor medio mejora sensiblemente ($\geq 65\%$). La eficacia del 1^{er} ciclo tiende a aumentar con el grado de orden estructural del material como se observa en las **Figuras 5.10-11** en las que se han representado los valores del ciclado de la baterías utilizando materiales de una misma (A/CVP/1800, A/CVP/2300 y A/CVP/2700) y de diferentes (B/CIQ1/2600, B/CIQ5/2600, A/CVP/2700) series, lo que está de acuerdo con la disminución del porcentaje de pérdida de carga asociada ($\% \text{Cirr}$, **Tabla 5.7**). En los sucesivos ciclos, y una vez formada la SEI, prácticamente todos los iones litio

que se introducen en el electrodo de trabajo son capaces de salir, atravesar el electrolito y volver a formar parte del electrodo de litio, de modo que en pocos ciclos se alcanza una eficacia de ~ 100 %.

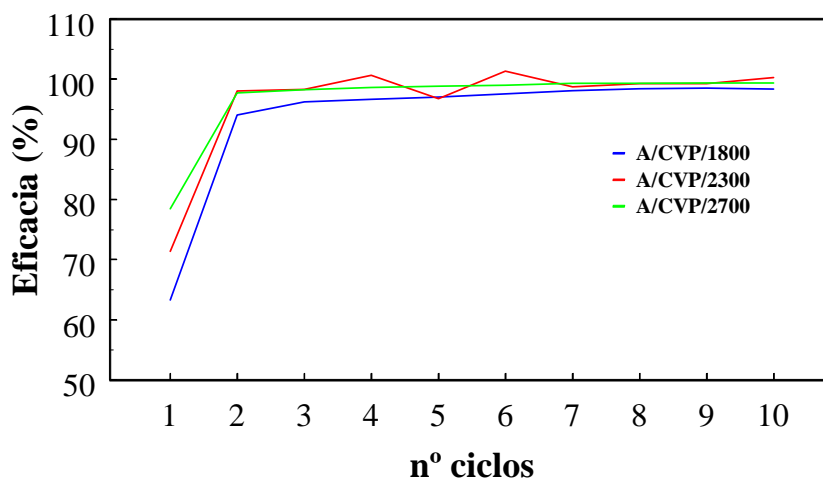


Figura 5.10 Eficacia durante los diez primeros ciclos de descarga/carga: materiales A/CVP/1800, A/CVP/2300 y A/CVP/2700

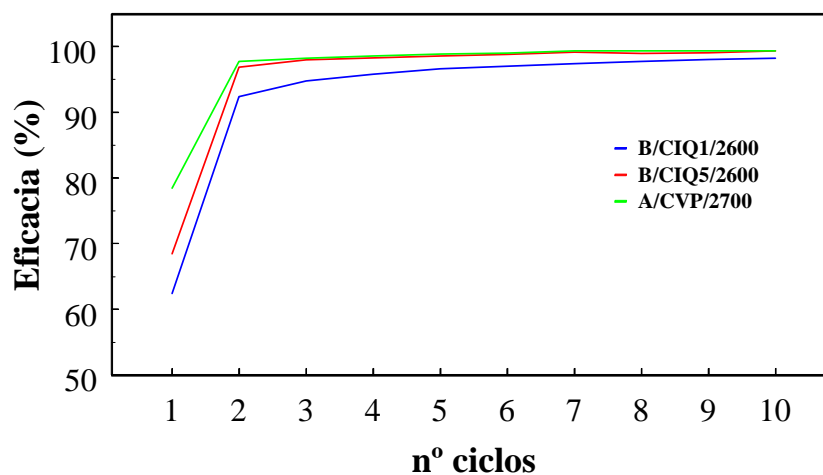


Figura 5.11 Eficacia durante los diez primeros ciclos de descarga/carga: materiales B/CIQ1/2600, B/CIQ5/2600 y A/CVP/2700

Además, en general, se observa la misma tendencia que en el caso de los materiales preparados a partir de las antracitas, de tal manera que a medida que aumenta el orden estructural del material el número del ciclo al cual el valor de eficacia es $\sim 100\%$ tiende a disminuir.

5.6.- Conclusiones

✎ Algunos de los materiales gráficos preparados a partir de los concentrados de quemados tienen características estructurales, eléctricas y texturales adecuadas para ser utilizados como ánodos en baterías de ión-litio.

✎ La capacidad reversible de la batería tiende a aumentar con el grado de orden estructural del material gráfico. En general existen correlaciones lineales entre los parámetros cristalinos, d_{002} y L_c , y Raman, I_D/I_t , de los materiales gráficos y la capacidad reversible de las baterías que ponen de manifiesto que tanto el grado de orden estructural como de orientación cristalina de estos materiales son factores determinantes para la optimización de este tipo de dispositivos energéticos

✎ La ciclabilidad de las baterías con estos materiales gráficos es excelente e independiente del grado de orden estructural de los mismos, lográndose retenciones de la capacidad de descarga $\geq 90\%$ a lo largo del ciclado en todos los casos.

- ✎ La eficacia del ciclado de la batería mejora al aumentar el grado de orden estructural del material grafitico, tanto por lo que respecta al valor inicial como al número del ciclo al cual dicha eficacia alcanza ~ 100 %.

- ✎ No se ha podido evaluar la influencia de la conductividad eléctrica de los materiales grafiticos utilizados como electrodos de trabajo en las prestaciones de la batería, entre otras razones, porque aquellos más ordenados son, al mismo tiempo, mejores conductores eléctricos. Sin embargo, si se comparan los materiales grafiticos menos ordenados procedentes de diferentes series se observa una influencia positiva de la conductividad eléctrica del material en la capacidad reversible de la batería.

- ✎ Una evaluación conjunta de las capacidades reversible e irreversible, ciclabilidad y eficacia de ciclado de la baterías con los diferentes materiales grafiticos estudiados como electrodos de trabajo, evidencia que los materiales A/CVP/2700 y B/CIQ5/2600 son los más adecuados para ser utilizados como ánodos. Además, estos materiales proporcionan capacidades reversibles comparables a los correspondientes a grafitos sintéticos preparados a partir de derivados del petróleo que se utilizan en las baterías de ión-litio comerciales.

CAPÍTULO 6

***MATERIALES GRAFÍTICOS PREPARADOS
A PARTIR DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO***

CAPÍTULO 6.- MATERIALES GRAFÍTICOS PREPARADOS A PARTIR DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO

En este capítulo, y en primer lugar, se lleva a cabo un estudio detallado de las propiedades estructurales, eléctricas y texturales de los materiales preparados a partir de las nanofibras de carbono de las series CNF01 y CNF02. La discusión de los resultados se ha centrado en la influencia en la grafitización de las nanofibras tanto de la temperatura de tratamiento como de los metales que procedentes del catalizador utilizado en su preparación se encuentran presentes en las mismas. Si bien existen algunos trabajos previos sobre la grafitización de nanofibras de carbono procedentes de la descomposición catalítica de gas natural¹⁸¹⁻¹⁸² u otros hidrocarburos,¹⁸¹⁻¹⁸² este estudio es el primero en el cual se ha considerado el efecto catalítico de los metales inherentes en su grafitización.^{169,183} Posteriormente, se seleccionaron algunos de los materiales grafiticos preparados para su utilización como electrodos de trabajo en las baterías de litio, y al igual que en los capítulos precedentes, su comportamiento electroquímico se explica/discute en función de sus propiedades.

6.1.- Propiedades estructurales, texturales y eléctricas de los materiales

6.1.1.- Influencia de la temperatura de tratamiento

Los parámetros cristalinos, distancia entre planos, d_{002} , y tamaños medios del microcristal, L_c y L_a , y los parámetros Raman, intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t , y anchura de la banda G, W_G , de los materiales CNF01-NiCuX/2400-2800 y CNF02-CuNiSiY/1800-2800 aparecen junto con los correspondientes a las nanofibras de carbono de partida en las **Tablas 6.1 y 6.2**, respectivamente. Los errores correspondientes al cálculo de los parámetros son: $< 2 \%$, $< 5 \%$, $< 0,01 \%$, $< 5 \%$ y $< 5 \%$ con respecto a los valores que aparecen en las tablas para L_c , L_a , d_{002} , I_D/I_t y W_G , respectivamente (ver **Apartado 3.2.3**). Al igual que ocurría con algunos de los materiales preparados a partir de los concentrados de quemados de cenizas volantes (**Tabla 5.3**), y por las mismas razones, los valores del parámetro L_a de algunos de los materiales no han podido ser calculados.

En general, las diferentes nanofibras de carbono de partida estudiadas (preparadas mediante descomposición de metano en presencia de un mismo catalizador de níquel dopado con cobre (i) en las mismas condiciones experimentales, serie CNF01, o (ii) en diferentes condiciones experimentales, serie CNF02, ver **Apartado 3.1.3**) presentan un significativo grado de orden estructural. Además, las correspondientes a la serie CNF01 tienen parámetros cristalinos similares de lo que se deduce que, si las condiciones experimentales de producción no varían, el orden estructural de estas nanofibras de carbono es, además de similar, independiente del promotor textural utilizado en la preparación del catalizador (**Tabla 6.1**). Sin embargo, si la producción se lleva a

cabo en diferentes condiciones (temperatura, flujo, etc.), el grado de orden estructural de las nanofibras es diferente, especialmente si, como es el caso de CNF02-NiCuSi5 (**Tabla 6.2**), tanto la temperatura como el tiempo del proceso se disminuyen de forma sensible con la finalidad de obtener nanofibras con mayor contenido en silicio.

Tabla 6.1 Distancia entre planos, d_{002} , tamaños de cristal, L_c y L_a , intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t y anchura de la banda G, W_G : materiales CNF01-NiCuX/2400-2800 (X: Al, Mg, Si o Ti) y nanofibras de carbono de partida

Material	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	I_D/I_t (%)	W_G (cm^{-1})
CNF01-NiCuAl	0,3390	7,6	21,3	57,47	46,30
CNF01-NiCuAl/2400	0,3384	12,0	32,0	34,32	31,14
CNF01-NiCuAl/2600	0,3382	12,8	32,9	35,05	30,59
CNF01-NiCuAl/2800	0,3380	13,1	34,5	32,20	30,47
CNF01-NiCuMg	0,3384	8,0	23,3	56,09	44,48
CNF01-NiCuMg/2400	0,3380	13,0	33,4	34,93	31,09
CNF01-NiCuMg/2600	0,3378	13,8	34,1	36,26	30,39
CNF01-NiCuMg/2800	0,3377	14,1	35,5	30,59	29,46
CNF01-NiCuSi	0,3384	7,6	24,0	59,59	49,19
CNF01-NiCuSi/2400	0,3375	14,5	36,6	38,94	31,03
CNF01-NiCuSi/2600	0,3373	15,5	38,4	34,02	30,77
CNF01-NiCuSi/2800	0,3372	16,1	39,3	28,70	28,86
CNF01-NiCuTi	0,3386	7,4	23,3	57,58	47,69
CNF01-NiCuTi/2400	0,3377	14,2	35,5	32,20	28,87
CNF01-NiCuTi/2600	0,3375	15,3	37,5	30,61	29,52
CNF01-NiCuTi/2800	0,3373	16,5	39,3	25,55	28,50

Tabla 6.2 Distancia entre planos, d_{002} , tamaños de cristal, L_c y L_a , intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t y anchura de la banda G, W_G : materiales CNF02-NiCuSiY/2400-2800 (Y: 1-5) y nanofibras de carbono de partida

Material	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	I_D/I_t (%)	W_G (cm^{-1})
CNF02-NiCuSi1	0,3396	7,4	22,2	60,62	49,23
CNF02-NiCuSi1/2400	0,3387	13,8	35,3	35,04	32,36
CNF02-NiCuSi1/2600	0,3386	14,0	35,5	35,81	31,67
CNF02-NiCuSi1/2800	0,3380	16,4	40,8	39,26	29,83
CNF02-NiCuSi2	0,3395	8,3	28,6	56,42	41,23
CNF02-NiCuSi2/2400	0,3388	13,7	34,7	31,38	30,51
CNF02-NiCuSi2/2600	0,3386	14,3	36,4	30,52	30,29
CNF02-NiCuSi2/2800	0,3385	14,8	37,4	28,53	28,54
CNF02-NiCuSi3	0,3393	8,2	26,6	58,36	43,59
CNF02-NiCuSi3/2400	0,3386	14,4	35,3	32,61	30,89
CNF02-NiCuSi3/2600	0,3384	14,9	36,2	32,56	30,25
CNF02-NiCuSi3/2800	0,3383	15,3	37,8	27,34	28,78
CNF02-NiCuSi4	0,3397	8,9	31,8	55,78	40,38
CNF02-NiCuSi4/2400	0,3390	13,6	35,9	30,78	29,49
CNF02-NiCuSi4/2600	0,3388	14,1	37,8	27,54	29,23
CNF02-NiCuSi4/2800	0,3387	14,5	38,2	23,08	27,73
CNF02-NiCuSi5	0,3413	5,7	----	55,72	60,75
CNF02-NiCuSi5/1800	0,3407	9,2	----	48,82	41,79
CNF02-NiCuSi5/2000	0,3402	10,3	----	42,36	36,83
CNF02-NiCuSi5/2200	0,3396	12,2	----	35,38	31,99
CNF02-NiCuSi5/2300	0,3393	12,6	35,0	34,17	32,99
CNF02-NiCuSi5/2400	0,3391	13,7	33,4	36,98	31,32
CNF02-NiCuSi5/2600	0,3387	14,8	39,2	35,21	30,86
CNF02-NiCuSi5/2800	0,3381	16,2	41,1	31,43	28,97

El tratamiento térmico de las nanofibras de carbono CNF01 y CNF02 produce materiales de naturaleza grafitica cuyo grado de orden estructural aumenta progresivamente con la temperatura, como se deduce de la disminución de la distancia entre planos y el incremento de los tamaños de cristal en ambas direcciones (**Tablas 6.1-2**). Así, tomando como ejemplo la nanofibra CNF02-NiCuSi5, los materiales CNF02-NiCuSi5/2400 y CNF02-NiCuSi5/2800 tienen valores de d_{002} de 0,3391 nm y 0,3381 nm, respectivamente, siendo los correspondientes tamaños de cristal, L_c y L_a , ~ 14 nm y ~ 33 nm, y ~ 16 nm y ~ 41 nm. De hecho, aplicando el análisis por regresión lineal a toda la serie de materiales preparados a partir de esta nanofibra en la **Tabla 6.2**, se obtuvieron correlaciones lineales con R^2 de 0,998 y 0,995 para d_{002} y L_c . Por otra parte, se observa que el crecimiento de los cristales de los materiales con la temperatura de tratamiento se produce preferentemente en la dirección del plano basal (L_a Material - L_a CNF) > (L_c Material- L_c CNF). El incremento del tamaño de cristal, L_a , con el tratamiento térmico a altas temperaturas en materiales de carbono es, de acuerdo con el trabajo de Emmerich,¹⁸⁴ consecuencia de dos procesos diferentes: (i) crecimiento vegetativo en el plano, durante el cual, los cristalitas ya formados (BSU) aumentan de tamaño mediante la incorporación de carbono amorfo o mucho menos ordenado y (ii) coalescencia *side by side* de los cristalitas a lo largo del plano basal. Generalmente, el crecimiento vegetativo empieza a temperaturas < 1000 °C y puede continuar mientras que exista carbono amorfo en el material; por el contrario, la coalescencia requiere temperaturas más altas (> 1500 °C). En consecuencia, ambos procesos pueden coexistir durante el tratamiento térmico de las CNFs en el intervalo de temperaturas 1800-2800 °C, contribuyendo al crecimiento del cristal en la dirección del plano basal. Por el contrario, el aumento de L_c solamente ocurre mediante coalescencia a lo largo del eje c, perpendicular al plano basal.

Todos los materiales obtenidos a partir de las nanofibras de carbono de las series CNF01 y CNF02 tienen espectros Raman característicos de materiales de carbono con una estructura ordenada.^{106,110-119} Como ejemplo, los espectros Raman de 1^{er} y 2^o orden de los materiales CNF02-NiCuSi5/1800-2800 y de la nanofibra de partida se muestran en la **Figura 6.1**. A medida que aumenta la temperatura de tratamiento de la nanofibra, se observa una progresiva disminución de la intensidad relativa de la banda D y un significativo estrechamiento de las bandas G, en consecuencia, se produce una disminución de los valores de los parámetros I_D/I_t y W_G (**Tablas 6.1-2**). El estrechamiento de la banda G está relacionado con el incremento del tamaño y/o orientación de los dominios gráficos y la disminución de la intensidad relativa de la banda D con el incremento tanto del grado de orden estructural como de orientación cristalina de los materiales.^{106,111-112,115,185,186} Además, la banda G' del espectro de 2^o orden experimenta inicialmente un estrechamiento para posteriormente ensancharse y llegar a desdoblarse en dos bandas, G'₁ y G'₂. La evolución con la temperatura de tratamiento de los parámetros Raman de los materiales es comparable a la observada en el caso de los parámetros DRX. Existen otros factores, tales como la presencia de carbono desordenado o dopado,¹⁸⁷⁻¹⁸⁹ y carbono sp³ o intersticial,¹⁹⁰ que pueden contribuir a la intensidad de la banda D del espectro Raman,¹⁸⁷ lo que podría explicar los valores relativamente altos de I_D/I_t de estos materiales, específicamente si se comparan con los correspondientes a aquellos preparados a partir de las antracitas (**Tabla 4.4**) o los concentrados de inquemados (**Tabla 5.3**) con valores similares de los parámetros DRX (grado de orden estructural).

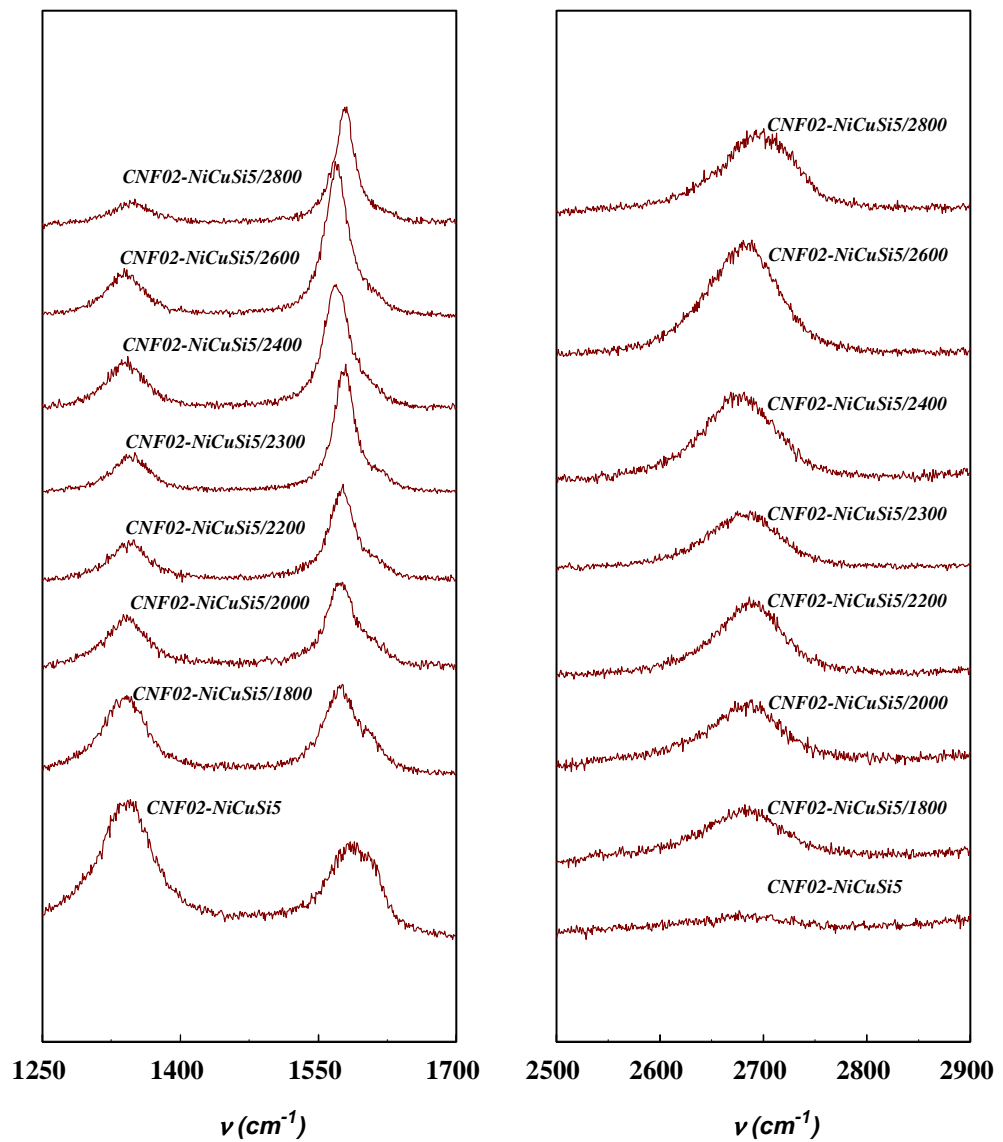


Figura 6.1 Espectros Raman de 1^{er} y 2^o orden: materiales CNF02-NiCuSi5/1800-2800 y nanofibra de carbono de partida CNF02-NiCuSi5

Las propiedades texturales de los materiales CNF01-NiCuX/2400-2800 y CNF02-CuNiSiY/1800-2800, y de las nanofibras de partida se dan en las

Tablas 6.3-4. El área BET de las nanofibras está en el rango 78-119 m^2g^{-1} y se debe principalmente a la presencia de mesoporos localizados en el interior de la fibra a lo largo del eje y en el entrecruzado, y en menor medida, a microporos asociados a defectos en las láminas gráficas. ^{169,182}

Tabla 6.3 *Propiedades texturales: materiales CNF01-NiCuX/2400-2800 (X: Al, Mg, Si o Ti) y nanofibras de carbono de partida*

<i>Material</i>	<i>Superficie BET (m^2g^{-1})</i>	<i>Superficie mesoporos (m^2g^{-1})</i>	<i>Superficie microporos (m^2g^{-1})</i>	<i>Volumen total poro (cm^3g^{-1})</i>
CNF01-NiCuAl	107,41	97,51	9,90	0,313
CNF01-NiCuAl/2400	55,49	45,73	9,76	0,141
CNF01-NiCuAl/2600	52,23	44,35	7,88	0,247
CNF01-NiCuAl/2800	50,43	42,87	7,56	0,253
CNF01-NiCuMg	91,31	82,15	9,16	0,252
CNF01-NiCuMg/2400	49,52	41,11	8,41	0,219
CNF01-NiCuMg/2600	47,63	40,07	7,56	0,174
CNF01-NiCuMg/2800	45,81	38,40	7,41	0,183
CNF01-NiCuSi	103,65	91,90	11,75	0,233
CNF01-NiCuSi/2400	48,02	40,41	7,61	0,217
CNF01-NiCuSi/2600	44,48	36,92	7,56	0,223
CNF01-NiCuSi/2800	41,49	34,97	6,52	0,263
CNF01-NiCuTi	99,91	87,83	12,08	0,283
CNF01-NiCuTi/2400	43,75	36,64	7,11	0,223
CNF01-NiCuTi/2600	39,74	32,93	6,81	0,203
CNF01-NiCuTi/2800	35,50	30,11	5,39	0,173

Tabla 6.4 Propiedades texturales: materiales CNF02-NiCuSiY/2400-2800 (Y: 1-5) y nanofibras de carbono de partida

<i>Material</i>	<i>Superficie BET (m²g⁻¹)</i>	<i>Volumen total poro (cm³g⁻¹)</i>
CNF02-NiCuSi1	88,70	0,322
CNF02-NiCuSi1/2400	52,20	0,267
CNF02-NiCuSi1/2600	52,06	0,252
CNF02-NiCuSi1/2800	37,40	0,227
CNF02-NiCuSi2	83,1	0,220
CNF02-NiCuSi2/2400	49,48	0,247
CNF02-NiCuSi2/2600	59,41	0,283
CNF02-NiCuSi2/2800	41,67	0,215
CNF02-NiCuSi3	93,17	0,263
CNF02-NiCuSi3/2400	47,92	0,223
CNF02-NiCuSi3/2600	46,79	0,237
CNF02-NiCuSi3/2800	44,23	0,211
CNF02-NiCuSi4	77,92	0,252
CNF02-NiCuSi4/2400	43,41	0,236
CNF02-NiCuSi4/2600	42,20	0,217
CNF02-NiCuSi4/2800	39,55	0,206
CNF02-NiCuSi5	119,40	0,311
CNF02-NiCuSi5/1800	44,35	0,217
CNF02-NiCuSi5/2000	39,90	0,198
CNF02-NiCuSi5/2200	36,59	0,200
CNF02-NiCuSi5/2300	38,18	0,212
CNF02-NiCuSi5/2400	38,39	0,181
CNF02-NiCuSi5/2600	39,03	0,211
CNF02-NiCuSi5/2800	35,50	0,223

El tratamiento térmico de las CNFs provoca una disminución significativa de la superficie BET (**Tablas 6.3-4**), tanto por lo que se refiere a la superficie de mesoporos como de microporos (**Tablas 6.3**). Por ejemplo, el área BET de la nanofibra CNF01-CuNiTi disminuye ~ 2,8 veces (2,9 mesoporosidad, 2,2 microporosidad) después del tratamiento térmico a 2800 °C para preparar el material grafitico CNF01-NiCuTi/2800. Además, dicha disminución, al igual que ocurre con el orden estructural de los materiales preparados (**Tablas 6.1-2**), tiende a aumentar con la temperatura de tratamiento de las nanofibras. En base a esta evolución paralela de las propiedades estructurales y texturales de las CNFs durante el tratamiento térmico, la disminución del área BET puede ser asociada con el incremento del orden estructural como consecuencia de la eliminación de defectos estructurales/superficiales y el crecimiento de los cristales. En este sentido, disminuciones importantes del área BET de nanofibras de carbono durante el tratamiento térmico a alta temperatura han sido previamente observadas por otros autores que concluyeron que eran debidas a la recristalización parcial del material de carbono que conlleva la eliminación de defectos superficiales y, por tanto, la formación de fibras más estrechas.^{169,182} En cualquier caso, y al igual que la relación I_D/I_t , el área superficial de los materiales preparados a partir de las nanofibras de carbono es sensiblemente superior que aquellos procedentes del tratamiento térmico de las antracitas (**Tabla 4.6**) y los quemados de cenizas volantes (**Tabla 5.5**), y por tanto, mayor que la correspondiente a grafitos sintéticos que son comercializados para su utilización como ánodos en baterías de ión-litio,¹⁷⁰ lo cual, como se verá más adelante, influye en su comportamiento electroquímico.

Las conductividades eléctricas de los materiales CNF01-NiCuX/2800 se muestran en la **Tabla 6.5**. Como se puede observar, no existen grandes diferencias entre los valores de estos materiales que han sido preparados a partir de diferentes nanofibras de la serie CNF01 a una misma temperatura; si bien, el valor determinado para CNF01-NiCuTi/2800 con una estructura gráfica más desarrollada (**Tabla 6.1**) es un poco más alto. Este efecto se aprecia mucho más claramente en las conductividades eléctricas determinadas para la serie de materiales CNF02-NiCuSiY/2400-2800 (**Tabla 6.6**).

Tabla 6.5 Conductividad eléctrica a 100 MPa: materiales CNF01-NiCuX/2800 (X Al, Mg, Si o Ti; $h \sim 1,5$ cm)

<i>Material</i>	<i>Conductividad eléctrica ($S\text{cm}^{-1}$)</i>
CNF01-NiCuAl/2800	20,8
CNF01-NiCuMg/2800	23,3
CNF01-NiCuSi/2800	23,2
CNF01-NiCuTi/2800	26,0

Tabla 6.6 Conductividad eléctrica a 100 Mpa: materiales CNF02-NiCuSiY/2400-2800 (Y:1-5; $h \sim 1,5\text{cm}$)

<i>Material</i>	<i>Conductividad eléctrica</i> (Scm^{-1})
CNF02-NiCuSi1/2400	17,82
CNF02-NiCuSi1/2600	20,04
CNF02-NiCuSi1/2800	25,02
CNF02-NiCuSi2/2400	23,45
CNF02-NiCuSi2/2600	23,08
CNF02-NiCuSi2/2800	24,98
CNF02-NiCuSi3/2400	21,52
CNF02-NiCuSi3/2600	22,67
CNF02-NiCuSi3/2800	25,05
CNF02-NiCuSi4/2400	22,28
CNF02-NiCuSi4/2600	26,26
CNF02-NiCuSi4/2800	29,03
CNF02-NiCuSi5/2400	20,92
CNF02-NiCuSi5/2600	24,16
CNF02-NiCuSi5/2800	17,57

La conductividad eléctrica de estos materiales tiende a aumentar con el grado de orden estructural y de orientación cristalina (**Tablas 6.1-2**). Así, CNF02-NiCuSi1/2400, CNF02-NiCuSi1/2600 y CNF02-NiCuSi1/2800 tienen conductividades eléctricas de $\sim 18 \text{ Scm}^{-1}$, $\sim 20 \text{ Scm}^{-1}$ y $\sim 25 \text{ Scm}^{-1}$, respectivamente. Esta relación resulta especialmente evidente al comparar la conductividad eléctrica con la anchura de la banda G del espectro Raman, W_G ,

cuyo estrechamiento está relacionado con el incremento del tamaño y/o orientación de los dominios gráfiticos (**Figura 6.2**).

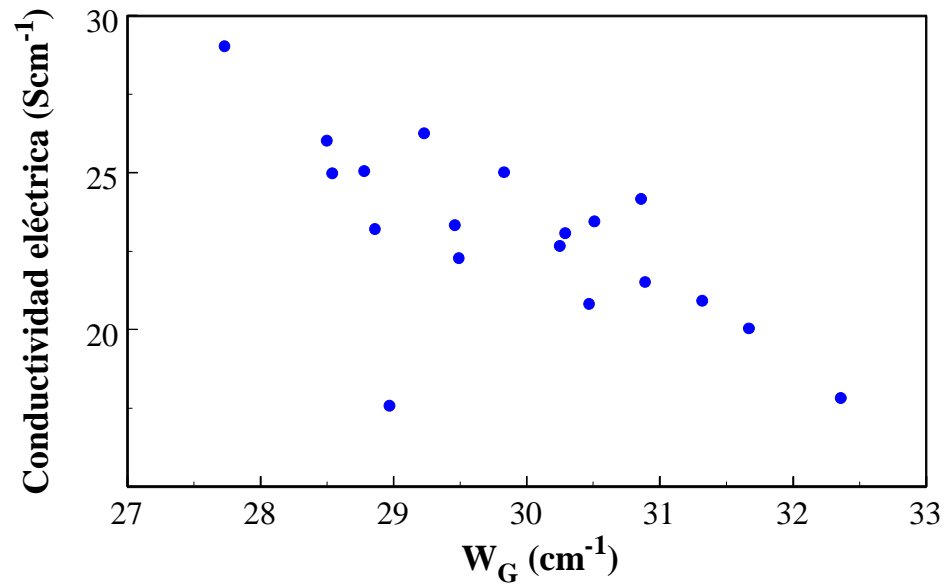


Figura 6.2 Relación entre la conductividad eléctrica y la anchura de la banda G, W_G , de los materiales gráfiticos preparados a partir de las nanofibras de carbono en el intervalo de temperaturas 2400-2800 °C

6.1.2.- Influencia de los metales presentes en las nanofibras de carbono

Un análisis comparativo de los datos estructurales que aparecen en la **Tabla 6.1** pone de manifiesto que, para una temperatura de tratamiento dada, los materiales con mayor grado de orden estructural son aquellos preparados a partir de las nanofibras de carbono CNF01-NiCuSi y CNF01-NiCuTi. Así, por ejemplo, los materiales CNF01-NiCuAl/2800 y CNF01-NiCuTi/2800 tienen distancias entre planos, d_{002} , de 0,3380 nm y 0,3373 nm, y relaciones I_D/I_t de 32 % y 26 %, respectivamente. Además, la disminución del área BET durante el tratamiento térmico es mayor en el caso de dichas nanofibras (CNF01-NiCuSi y CNF01-NiCuTi) (**Tabla 6.3**). Considerando que las características estructurales y texturales de las nanofibras de partida de la serie CNF01 son comparables, dichas diferencias están evidentemente relacionadas con su composición (**Tabla 6.7**), y más concretamente, con los diferentes metales (Cu, Ni, Al, Mg, Ti, Si) que procedentes del catalizador utilizado en la descomposición catalítica del metano (ver **Apartado 3.1.3**) se encuentran presentes en las mismas, y cuyo efecto catalítico en la grafitización de otros materiales de carbono ha sido, tal como se ha mencionado en la introducción, ampliamente estudiado.^{104-105,191-192}

Tabla 6.7 Composición elemental: nanofibras de carbono de las series CNF01 y CNF02

<i>Material</i>	<i>Ni</i> (% peso)	<i>Cu</i> (% peso)	<i>X o Si</i> (% peso)	<i>Total metal</i> (% peso)	<i>C</i> (% peso)
CNF01-NiCuAl	4,55	0,37	0,43	5,36	94,65
CNF01-NiCuMg	7,10	0,58	0,61	8,28	91,72
CNF01-NiCuSi	8,66	0,71	1,44	10,28	89,18
CNF01-NiCuTi	7,10	0,58	0,69	8,33	91,60
CNF02-NiCuSi1	4,70	0,36	0,96	6,02	93,98
CNF02-NiCuSi2	9,83	0,76	2,02	12,61	87,40
CNF02-NiCuSi3	7,19	0,55	1,48	9,22	90,78
CNF02-NiCuSi4	11,54	0,89	2,37	14,80	85,21
CNF02-NiCuSi5	19,60	1,62	3,92	25,14	74,86
CNF02-NiCuSi6	n.d.	n.d.	6,00	18,17	81,83
CNF02-NiCuSi10	n.d.	n.d.	10,00	30,86	69,14
CNF02-NiCuSi15	n.d.	n.d.	15,00	49,13	50,87
CNF02-NiCuSiA	n.d.	n.d.	0,00	0,69	99,31
CNF02-NiCuSiA15	n.d.	n.d.	15,00	15,69	84,31

El tratamiento térmico de las nanofibras de carbono de la serie CNF01 con porcentajes en peso de los diferentes metales (Ni, Cu, Mg ó Ti) comparables, como por ejemplo CNF01-NiCuMg y CNF01-NiCuTi, produce materiales con diferente grado de orden estructural (**Tabla 6.1**). Por tanto, a priori, parece que, entre las diversas especies metálicas presentes, aquellas procedentes del promotor textural (SiO₂, TiO₂, MgO, Al₂O₃, ver **Apartado 3.1.3**) actúan como catalizadores durante el proceso de grafitización y, específicamente, Ti y Si son lo más activos. Por otra parte, una comparación de

las características estructurales (**Tabla 6.2**) y texturales (**Tabla 6.4**) de los materiales preparados a partir de la serie denominada CNF02, con diferentes contenidos en silicio, níquel y cobre (**Tabla 6.7**), si bien confirma el efecto catalítico de la especies metálicas en su conjunto, puesto que el orden estructural de los materiales tiende a aumentar con su contenido en la nanofibra, no aclara cual es el papel de los diferentes metales, ni tampoco si su actividad es individual o existe algún tipo de sinergia.

El análisis de los perfiles de DRX de los materiales CNF01-NiCuTi/2400-2800 que, a modo de ejemplo, se muestran en la **Figura 6.3** pone de manifiesto la presencia de reflexiones a ángulos 2θ de $\sim 35^\circ$, $\sim 41^\circ$, $\sim 60^\circ$ y $\sim 72^\circ$ que pueden ser asignadas a carburo de titanio (temperatura de descomposición $> 2700^\circ\text{C}$), y cuya intensidad decrece a medida que aumenta la temperatura de tratamiento de la nanofibra; de modo que, únicamente las reflexiones (111) a $\sim 35^\circ$ y (200) a $\sim 41^\circ$ de este carburo son apreciables en el perfil del material CNF01-NiCuTi/2800 (contenido metálico = 0,44 % en peso) en el cual también se observa, tal como era de esperar a la vista de sus parámetros estructurales (**Tabla 6.1**), la presencia de una serie de picos asociados con el desarrollo de una estructura tridimensional tipo grafito,⁴⁷ incluyendo (i) el pico (002) muy intenso, simétrico y estrecho a $2\theta \sim 26^\circ$, (ii) los picos (101) y (110) bien definidos en el rango 2θ 42-45° que proceden del desdoblamiento de la banda (10) y (iii) las reflexiones (004), (110) y (112) a $\sim 54,5^\circ$, $\sim 77,5^\circ$, y $\sim 83,7^\circ$, esta última relacionada con el orden triperiódico del grafito.

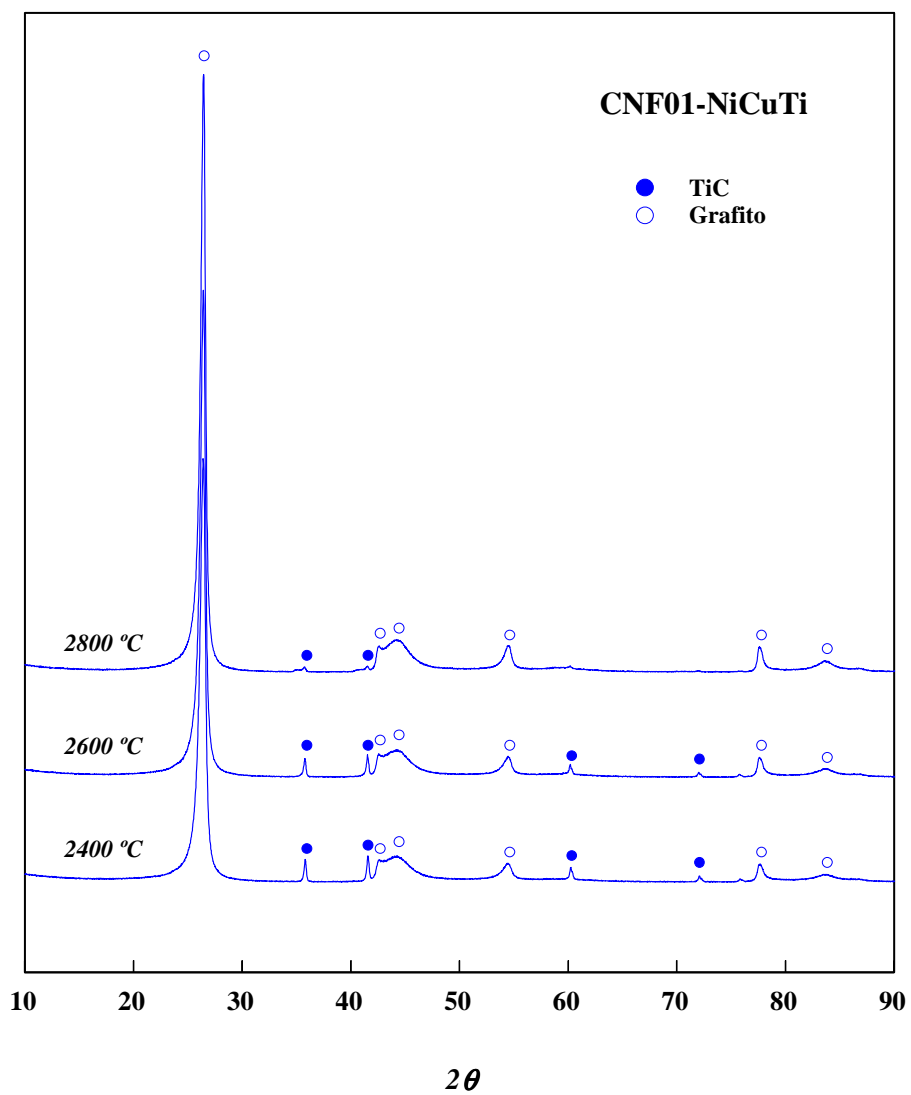


Figura 6.3 Perfiles de DRX: materiales CNF01-NiCuTi/2400-2800

Con la finalidad de conocer más a fondo el efecto catalítico de las diferentes especies metálicas presentes en las nanofibras de carbono en su grafitización, se prepararon tomando como base CNF02-NiCuSi5, cuatro nuevas nanofibras de partida (ver **Apartado 3.1.3**), tres de ellas con mayor contenido en silicio (añadiendo SiO₂), CNF02-NiCuSi6, CNF02-NiCuSi10 y CNF02-NiCuSi15, y una cuarta, CNF02-NiCuSiA, prácticamente sin contenido metálico (tratamiento ácido); además, a partir de la nanofibra sin metales (CNF02-NiCuSiA) se obtuvo otra más, mediante adición de SiO₂, denominada CNF02-NiCuSiA15. Las composiciones elementales de estas nuevas nanofibras de partida se dan en la **Tabla 6.7** y los parámetros estructurales de los materiales preparados a partir de ellas, en el intervalo de temperaturas 2400-2900 °C, en la **Tabla 6.8**. Para una mejor comparación, en la misma tabla, se han incluido los correspondientes a los materiales preparados a partir de la nanofibra CNF02-NiCuSi5 en el mismo intervalo de temperatura que ya habían sido discutidos en el **Apartado 6.1.1**.

Tabla 6.8 Distancia entre planos, d_{002} , tamaños de cristal, L_c y L_a , intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t y anchura de la banda G, W_G : materiales CNF02-NiCuSi5/2400-2800, CNF02-NiCuSiZ/2400-2900 (Z: 6, 10 o 15)/2400-2800, CNF02-NiCuSiA/2400 y CNF02-NiCuSiA15/2400-2800, y nanofibras de carbono de partida CNF02-NiCuSi5 y CNF02-NiCuSiA

Material	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	I_D/I_t (%)	W_G (cm^{-1})
CNF02-NiCuSi5/2400	0,3391	13,7	33,4	36,98	31,32
CNF02-NiCuSi5/2600	0,3387	14,8	39,2	35,21	30,86
CNF02-NiCuSi5/2800	0,3381	16,2	41,1	31,43	28,97
CNF02-NiCuSi6/2400	0,3384	14,9	41,0	35,08	31,99
CNF02-NiCuSi6/2600	0,3381	15,9	42,6	28,98	29,32
CNF02-NiCuSi6/2800	0,3377	18,0	43,8	32,17	29,20
CNF02-NiCuSi10/2400	0,3375	20,5	39,0	31,74	30,82
CNF02-NiCuSi10/2600	0,3374	20,3	45,5	32,79	28,03
CNF02-NiCuSi10/2800	0,3373	21,4	47,1	25,16	27,11
CNF02-NiCuSi15/2400	0,3367	31,9	48,4	30,31	29,67
CNF02-NiCuSi15/2600	0,3366	33,4	50,6	27,01	28,05
CNF02-NiCuSi15/2800	0,3364	35,9	50,6	25,49	26,68
CNF02-NiCuSi15/2900	0,3364	39,6	52,2		
CNF02-NiCuSiA	0,3414	5,7	11,4	59,17	56,71
CNF02-NiCuSiA/2400	0,3401	11,5	29,8	36,08	33,09
CNF02-NiCuSi5A15/2400	0,3389	14,1	35,8		
CNF02-NiCuSi5A15/2800	0,3382	16,2	39,9		

De acuerdo con los resultados de la **Tabla 6.8**, para una temperatura de tratamiento dada, el orden estructural del material aumenta con el contenido total en metales en la nanofibra de partida (ver por ejemplo L_c de

CNF02-NiCuSiA/2400, CNF02-NiCuSi5/2400, CNF02-NiCuSi6/2400, CNF02-NiCuSi10/2400 y CNF02-NiCuSi15/2400), de lo que se puede concluir que tanto la especies metálicas inherentes (Ni, Cu, Si) como las añadidas (Si) son capaces de catalizar su grafitización; permitiendo así, la producción a partir de estos precursores de materiales con una estructura tridimensional muy desarrollada y cuyas características estructurales son totalmente comparables a grafitos sintéticos derivados de subproductos del petróleo (coque de petróleo) que son actualmente utilizados en diversas aplicaciones industriales.⁴³ Específicamente, aquellos preparados a partir de la nanofibra CNF02-NiCuSi15 en el intervalo de temperaturas 2400-2900 °C tienen parámetros cristalinos en el rango de los grafitos sintéticos comerciales que se emplean como ánodos en baterías de ión-litio recargables.⁷⁹

En los difractogramas de rayos X de los materiales preparados a temperaturas ≥ 2400 °C (**Figuras 6.4 y 6.5**) aparecen picos a ángulos 2θ de $\sim 34^\circ$ y $\sim 38^\circ$ que corresponden a carburo de silicio y cuya intensidad decrece con la temperatura, llegando a desaparecer en aquellos procedentes de las nanofibras con menores contenidos en silicio (CNF02-NiCuSi5) en los que únicamente se pueden observar picos de carbono grafitico. Además, hay una serie de reflexiones asignadas a diferentes fases de siliciuro de níquel, principalmente Ni_2Si en el intervalo de temperaturas 2200-2600 °C, pero también Ni_3Si y $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ que aparecen a menores temperaturas. Estas reflexiones son más intensas en los materiales preparados a partir de la nanofibra CNF02-NiCuSi15 con mucho mayor contenido en silicio que en CNF02-NiCuSi5 (**Tabla 6.7**). Por último, los picos del níquel metal a $\sim 45^\circ$, $\sim 52^\circ$ y $\sim 77^\circ$ desaparecen a temperaturas ≥ 2200 °C.

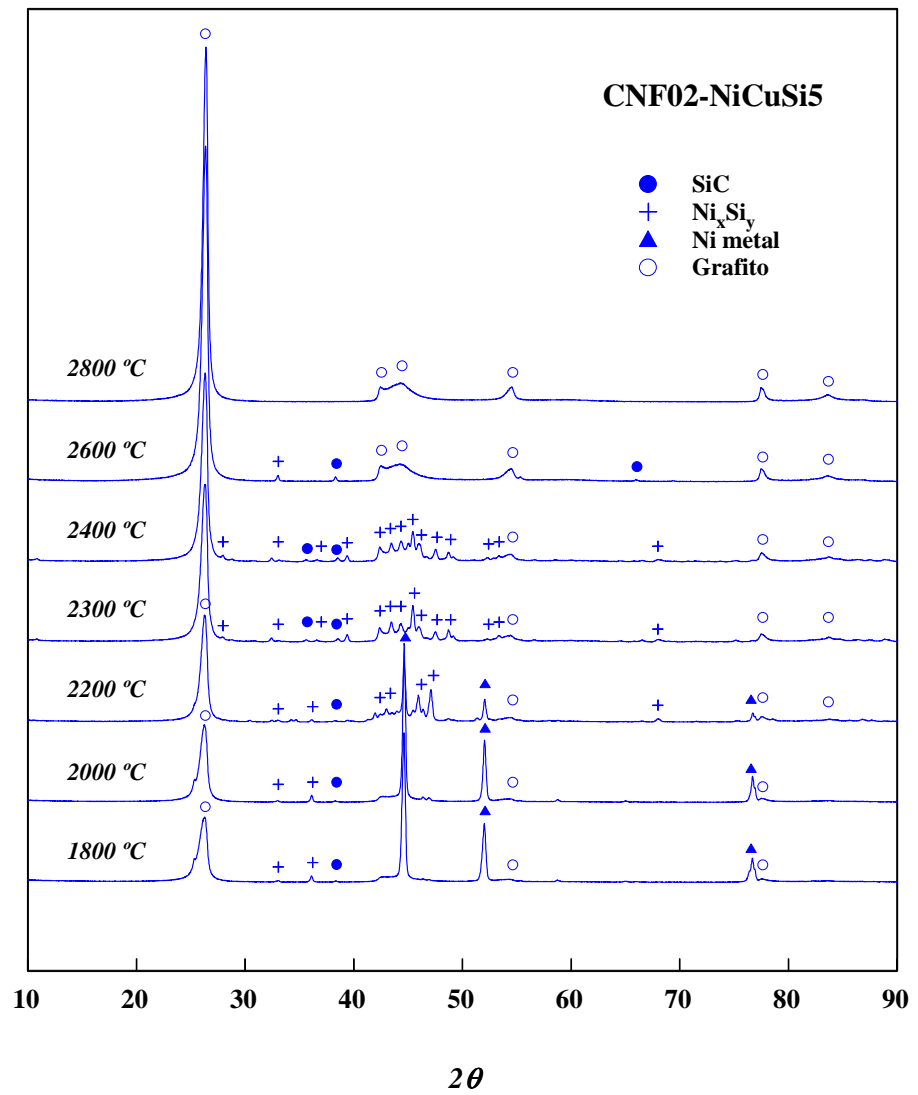


Figura 6.4 Perfiles de DRX: materiales CNF02-NiCuSi5/1800-2800

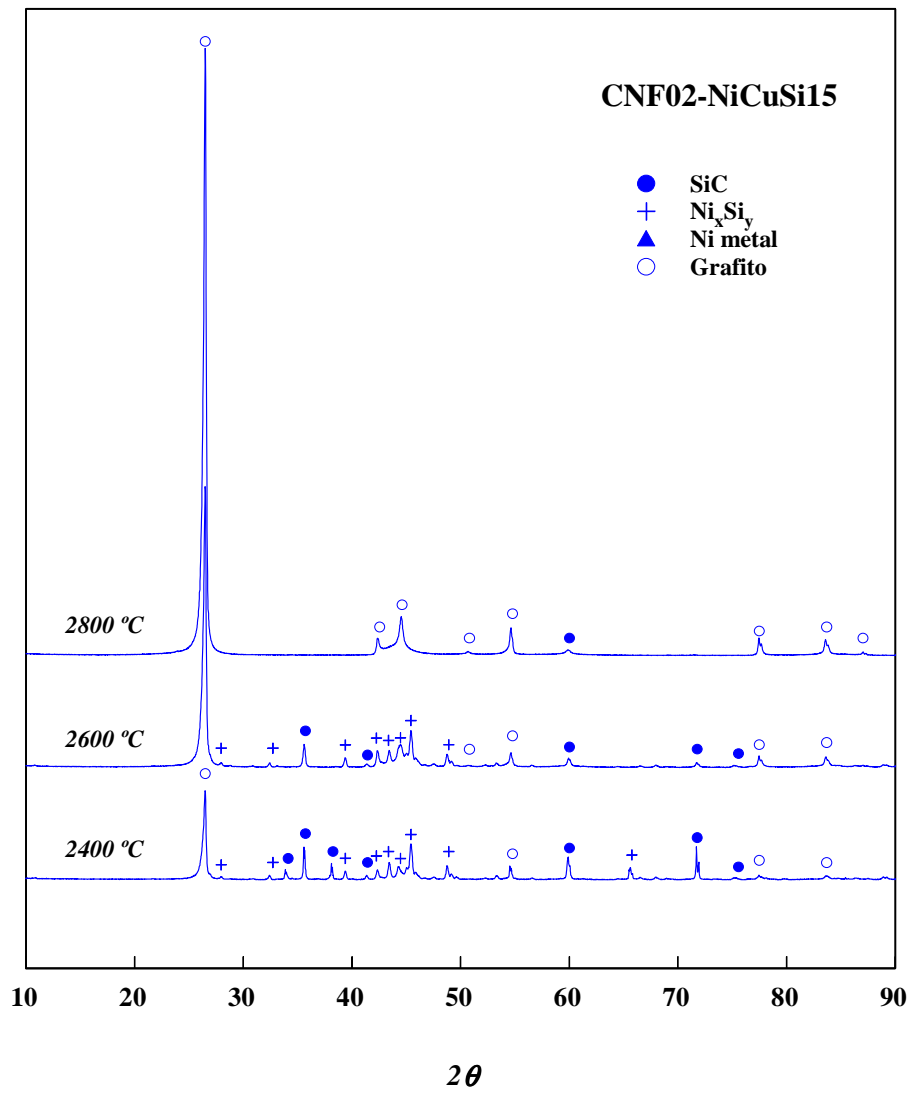


Figura 6.5 Perfiles de DRX: materiales CNF02-NiCuSi15/2400-2800

La presencia en los materiales preparados a partir de las nanofibras de carbono de carburos de titanio y silicio, así como su casi total desaparición al aumentar la temperatura de tratamiento, es consistente con el mecanismo propuesto para la grafitización catalítica de materiales de carbono *parcialmente grafitizables*.¹⁶¹ El crecimiento de las láminas aromáticas que se produce como consecuencia de la descomposición de estos carburos (crecimiento vegetativo, **Apartado 6.1.1**) favorece la coalescencia lateral de los microcristales, lo que explica que en los materiales preparados, el crecimiento del cristal en la dirección del plano basal, L_a , sea mayor que en la dirección perpendicular, L_c (**Tablas 6.1-2 y 6.8**).

La adicción de silicio a la nanofibra CNF02-NiCuSiA sin contenido metálico mejora sensiblemente el orden estructural de los materiales preparados como consecuencia del efecto catalítico de este metal, ya comentado, tal como se puede observar si se comparan los parámetros estructurales de los materiales CNF02-NiCuSiA/2400 y CNF02-NiCuSiA15/2400 en la **Tabla 6.8**; de modo que, por ejemplo, L_c crece de 11,5 nm a 14,1 nm. Sin embargo, el desarrollo de la estructura tridimensional de estos materiales no se puede comparar con aquellos preparados a partir de nanofibras con similar e incluso menor proporción de silicio, pero que contienen níquel (CNF02-NiCuSi15, CNF02-NiCuSi10, CNF02-NiCuSi6 **Tabla 6.7**). De hecho, dicha nanofibra (CNF02-NiCuSiA15) y la de partida CNF02-NiCuSi5 dan lugar a materiales con orden estructural similar.

Por tanto, al igual que el silicio, el níquel presente en las nanofibras de carbono actúa como catalizador durante su grafitización, y lo hace a través de la formación de un siliciuro de níquel, tal como se ha puesto de manifiesto a partir

del análisis de los perfiles de DRX (**Figuras 6.4-5**). Sin embargo, al contrario que el carburo de silicio que se descompone con la temperatura dando lugar a la formación de grafito, el papel de este compuesto durante el proceso no está del todo claro. En cualquier caso, considerando que a la temperatura de tratamiento de las nanofibras el siliciuro de níquel se encuentra en fase líquida, en la cual se puede disolver el carbono para formar una disolución supersaturada y a partir de ella segregar la fase sólida carburo de silicio,^{163,193} y que, además, es un intermediario en la síntesis, catalizada por níquel, de carburo de silicio a partir de sílice y materiales celulósicos,¹⁶³ todo parece indicar que este compuesto facilita la formación del carburo de silicio durante la grafitización de las nanofibras.

Las propiedades texturales de los materiales CNF02-NiCuSiZ/2400-2800 y CNF02-NiCuSiA/2400 aparecen, junto con las correspondientes a los materiales preparados a partir de la nanofibra CNF02-NiCuSi5 en el mismo intervalo de temperaturas, en la **Tabla 6.9**.

Tabla 6.9 Propiedades texturales y contenido en especies metálicas: materiales CNF02-NiCuSi5/2400-2800, CNF02-NiCuSiZ/2400-2800 (Z: 6,10 o 15) y CNF02-NiCuSiA/2400

Material	Superficie BET ($m^2 g^{-1}$)	Volumen total poro ($cm^3 g^{-1}$)	Especies metálicas (% peso)
CNF02-NiCuSi5/2400	38,39	0,181	9,4
CNF02-NiCuSi5/2600	39,03	0,211	0,1
CNF02-NiCuSi5/2800	35,50	0,223	0,0
CNF02-NiCuSi6/2400	33,03	0,187	18,2
CNF02-NiCuSi6/2600	36,61	0,201	0,4
CNF02-NiCuSi6/2800	34,20	0,190	0,1
CNF02-NiCuSi10/2400	26,29	0,138	30,9
CNF02-NiCuSi10/2600	33,19	0,160	7,6
CNF02-NiCuSi10/2800	34,00	0,165	0,0
CNF02-NiCuSi15/2400	15,39	0,068	49,3
CNF02-NiCuSi15/2600	24,10	0,108	16,0
CNF02-NiCuSi15/2800	24,93	0,108	0,0
CNF02-NiCuSiA/2400	51,11	0,268	0,0

Lo primero que llama la atención de estos resultados es que para una serie dada, el incremento del orden estructural no lleva asociada una disminución del área superficial. Por ejemplo, se han medido áreas superficiales de $15 m^2 g^{-1}$, $24 m^2 g^{-1}$ y $24 m^2 g^{-1}$ para los materiales de la serie CNF02-NiCuSi15/2400-2800 con tamaños de cristal L_c de ~ 32 nm, ~ 33 nm y ~ 36 nm. Estos resultados, aparentemente anómalos, son debidos a la presencia de *especies metálicas* que se encuentran alojadas en los poros de las nanofibras

grafitizadas¹⁹⁴ en cantidades apreciables como consecuencia de su alto contenido en la nanofibra de partida (**Tabla 6.7**), dando lugar a una disminución aparente del área superficial de la materia carbonosa. La eliminación total de las *especies metálicas* requiere, dependiendo de la cantidad, temperaturas de tratamiento de la nanofibra ≥ 2600 °C (ver **Tabla 6.9**). Por tanto, la comparación de los resultados entre los materiales preparados a partir de estas nanofibras con elevados contenidos en silicio y níquel, debe resumirse a los materiales preparados a 2800 °C. Partiendo de esta premisa, queda claro que el incremento del orden estructural del material como consecuencia del efecto catalítico de los metales conlleva una disminución de la superficie específica, especialmente, si se comparan los materiales CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSi15/2800.

Por la misma razón, y a fin de evitar el efecto de las especies metálicas, la discusión de la conductividad eléctrica de estos materiales se centra exclusivamente en aquellos preparados a 2800 °C cuyos resultados aparecen en la **Tabla 6.10**.

Tabla 6.10 Conductividad eléctrica a 100 Mpa: materiales CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800 (Z: 6,10 o 15)

<i>Material</i>	<i>Conductividad eléctrica (Scm⁻¹)</i>
CNF02-NiCuSi5/2800	17,57
CNF02-NiCuSi6/2800	26,03
CNF02-NiCuSi10/2800	32,09
CNF02-NiCuSi15/2800	42,80

El incremento del orden estructural de los materiales (**Tabla 6.8**) va acompañado de un aumento de su conductividad eléctrica. Además, en este caso, existe una relación directa entre la conductividad y el tamaño de cristal en la dirección del plano basal L_a con un coeficiente de correlación de R^2 de 0,990.

6.2.- Propiedades electroquímicas de los materiales CNF01-NiCuX/2800 CNF02-NiCuSiY/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900

En estos materiales preparados a partir de CNFs, y debido a la presencia, en algunos de ellos, de *especies metálicas* que podrían interferir en sus propiedades electroquímicas, el estudio se ha centrado en aquellos preparados a 2800 °C y 2900 °C.

6.2.1.- Capacidad reversible y ciclabilidad

Las capacidades de descarga de la batería utilizando los materiales CNF01-NiCuX/2800 (X: Al, Mg, Si o Ti) y CNF02-NiCuSiY/2800 (Y:1-5) se representan frente al n° de ciclos en las **Figuras 6.6-7**. Los electrodos de trabajo han sido preparados mediante el método *esprayado*.

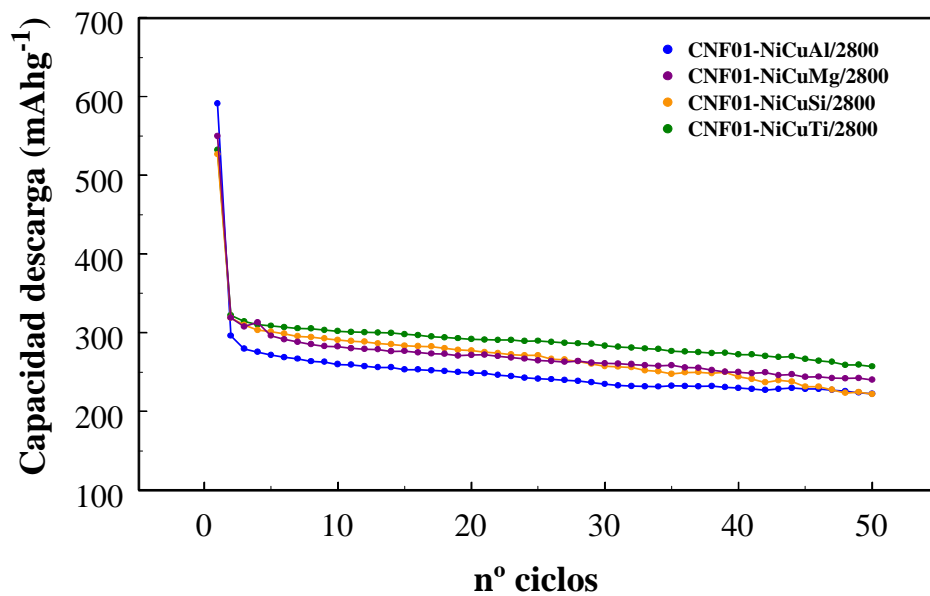


Figura 6.6 Capacidad de descarga vs n° de ciclos: materiales CNF01-NiCuX/2800 (X: Al, Mg, Si o Ti)

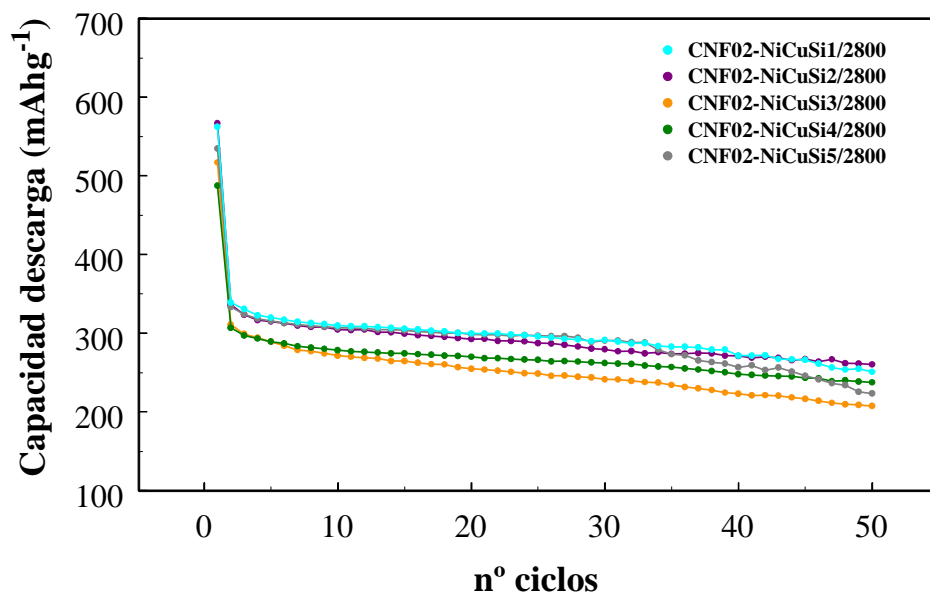


Figura 6.7 Capacidad de descarga vs n° de ciclos: materiales CNF02-NiCuSiY/2800 (Y: 1-5)

Al igual que ocurría con los materiales preparados a partir de las antracitas (*Apartado 4.5.1*) y los concentrados de inquemados (*Apartado 5.5.1*), la capacidad reversible de la batería está relacionada con el grado de orden estructural de estos materiales (**Tablas 6.1-2**). Así, CNF01-NiCuAl/2800, CNF01-NiCuMg/2800 y CNF01-NiCuTi/2800 con orden estructural creciente (**Tabla 6.1**) proporcionan, después de 50 ciclos, capacidades reversibles de $\sim 220 \text{ mAhg}^{-1}$, $\sim 240 \text{ mAhg}^{-1}$ y $\sim 260 \text{ mAhg}^{-1}$, respectivamente (**Figura 6.6**). Una tendencia similar se puede observar en los materiales CNF02-NiCuSiX/2800; si bien, en este caso, las diferencias entre las capacidades son, al igual que entre los parámetros estructurales (**Tabla 6.2**), poco significativas (**Figura 6.7**).

Las capacidades de descarga de la batería a lo largo del ciclado utilizando como electrodos de trabajo los materiales de la serie CNF02-NiCuSiZ/2800-2900 (Z: 6, 10 o 15) aparecen en la **Figura 6.8**. En la misma figura, y con la finalidad de comparar los resultados se han representado los valores correspondientes al material CNF02-NiCuSi5/2800.

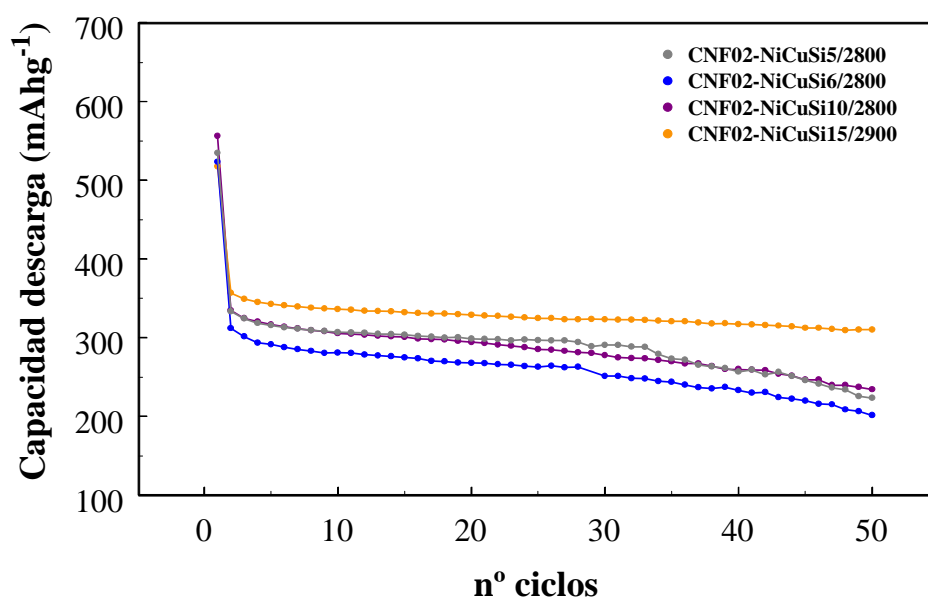


Figura 6.8 Capacidad de descarga vs nº de ciclos: materiales CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900 (Z: 6, 10 o 15)

Una comparación de la capacidad reversible de la batería y el orden estructural de estos materiales grafiticos (ver **Tabla 6.8**) evidencia de nuevo la estrecha relación entre ellos. De modo que, una vez formada la SEI, la capacidad de descarga de la batería después de 50 ciclos cuando se emplea el material CNF02-NiCuSi15/2900 (d_{002} 0,3364 nm, L_c 40 nm) con parámetros cristalinos característicos de grafitos con una estructura tridimensional muy desarrollada es $\sim 315 \text{ mAhg}^{-1}$ (en general, las baterías comerciales que utilizan grafitos sintéticos preparados a partir de derivados del petróleo tienen capacidades reversibles en torno a 310 mAhg^{-1} , ver **Apartado 1.11**), y además se mantiene prácticamente constante a lo largo del ciclado. Sin embargo, la capacidad reversible disminuye cuando se utilizan el resto de materiales considerados, todos ellos con estructura grafitica, pero con menor grado de orden estructural,

específicamente, si se considera el tamaño de cristal L_c , el cual, de acuerdo con algunos de los trabajos publicados sobre la relación entre la intercalación electroquímica de litio en materiales grafiticos y su estructura cristalina,^{13,41-42,172} es el factor determinante de la capacidad reversible. Esta disminución es especialmente significativa en el caso del material CNF02-NiCuSi10/2800 ($\sim 230 \text{ mAhg}^{-1}$ después de 50 ciclos) que tiene un valor de $L_c \sim 14$ unidades menor que CNF02-NiCuSi15/2800. Además, la retención de la capacidad a lo largo del ciclado también disminuye (**Figura 6.8**).

En general, la ciclabilidad de las baterías con estos materiales anódicos (**Figuras 6.6-8**) es aceptable, con retenciones de la capacidad de 65-80 % a lo largo del ciclado. Sin embargo, este valor es sensiblemente inferior que en el caso de los materiales grafiticos procedentes de las antracitas (**Apartado 4.5.1**) y los concentrados de quemados (**Apartado 5.5.1**) cuya ciclabilidad, además de excelente, con retenciones de la capacidad ≥ 85 %, no experimentaba variaciones con el orden estructural del material. A la vista de los resultados ya discutidos, esta diferencia en la ciclabilidad de la batería únicamente puede ser debida a las propiedades texturales de los materiales grafiticos preparados a partir de las nanofibras de carbono. Estos materiales tienen área superficial y volumen de poro (**Tabla 6.3-4 y 6.9**) mucho mayores no solamente que los otros materiales grafiticos estudiados en este trabajo (**Tablas 4.6 y 5.5**), sino también que los grafitos sintéticos comerciales que son comercializados para su utilización como ánodos en baterías de ión-litio,¹⁷⁰ lo que incrementa las posibilidades de la co-intercalación del disolvente junto con los iones Li^+ provocando la exfoliación de las láminas aromáticas y, por tanto, el deterioro de las baterías a lo largo del ciclado.^{16,28} Además, los microporos (sitios activos) puedan atrapar iones litio de forma irreversible, afectando igualmente a la

ciclabilidad.⁴ Por tanto, la ciclabilidad de la batería mejora de forma sensible cuando disminuye la porosidad del material anódico. Así, se obtuvieron retenciones de la capacidad de $\sim 87\%$ y $\sim 70\%$ utilizando los materiales CNF02-NiCuSi15/2900 y CNF02-NiCuSi10/2800 con volúmenes de poro de $0,108\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y $0,165\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, y áreas superficiales de $25\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $34\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Las curvas de voltaje frente cantidad de litio intercalado durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga y la 2^a descarga utilizando los materiales CNF01-NiCuX/2800 (**Figura 6.9**), CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900 (**Figura 6.10**) como electrodos de trabajo tienen, como era de esperar, perfiles similares a baterías de litio que utilizan grafitos.^{32,33}

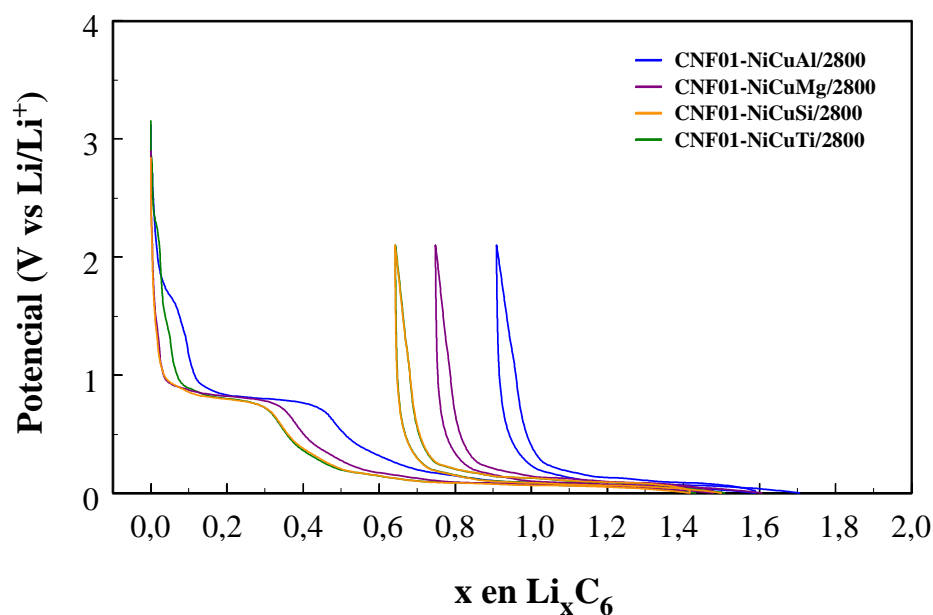


Figura 6.9 Potencial vs capacidad durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga y la 2^a descarga: materiales CNF01-NiCuX/2800 (X: Al, Mg, Si o Ti)

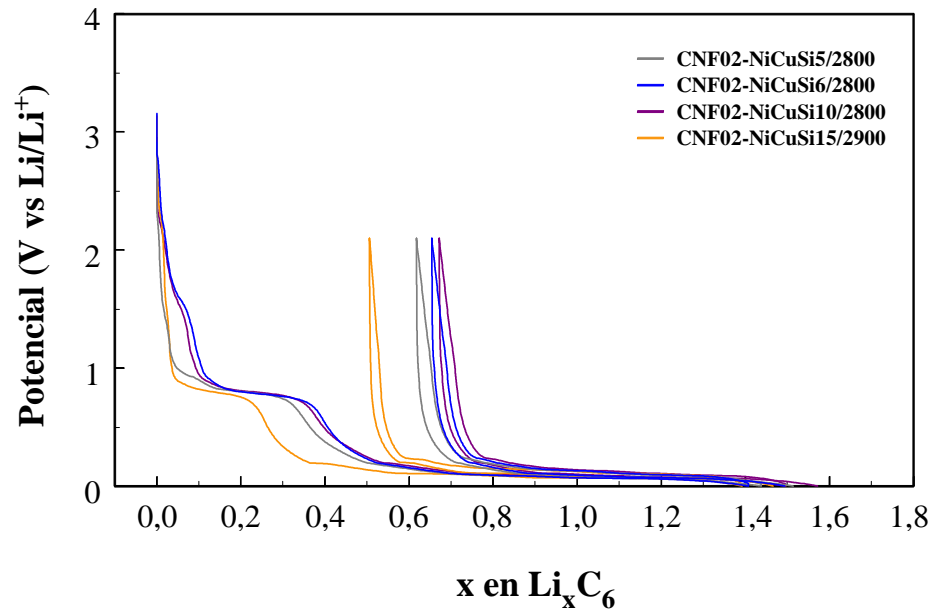


Figura 6.10 Potencial vs capacidad durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga y la 2^a descarga: materiales CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900 (Z: 6, 10 o 15)

Además del mencionado *plateau* a $\sim 0,8$ V, aparecen otros en el intervalo 0,2 V - 0,0 V debidos a las diferentes etapas por las que transcurre la intercalación/desintercalación de los iones litio en este tipo de materiales,¹⁷³ que se pueden observar mucho más claramente si las curvas se restringen al intervalo de potencial 0,5 V - 0,0 V (**Figuras 6.11-13**).

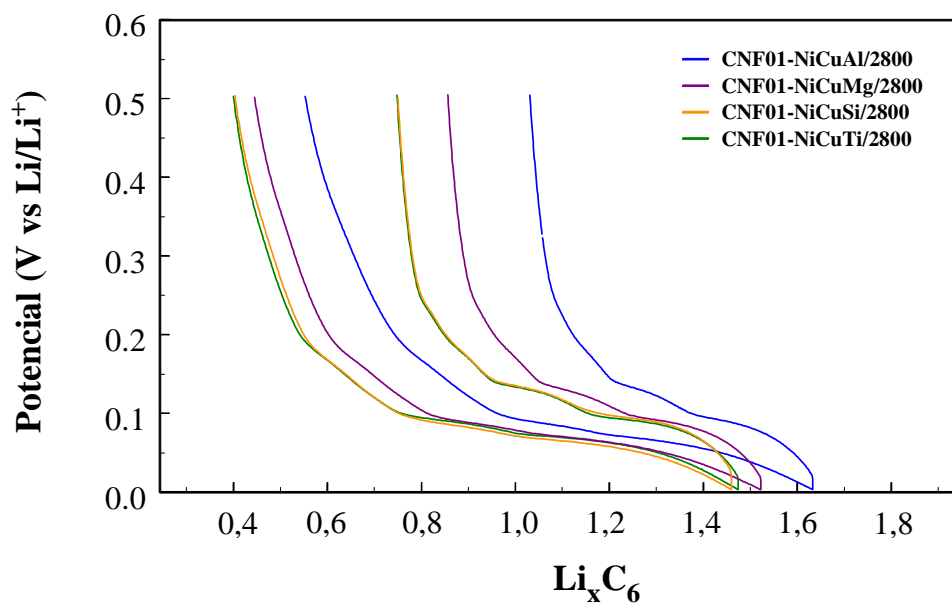


Figura 6.11 1ª intercalación-desintercalación de iones Li^+ : materiales CNF01-NiCuX/2800 (X: Al, Mg, Si o Ti)

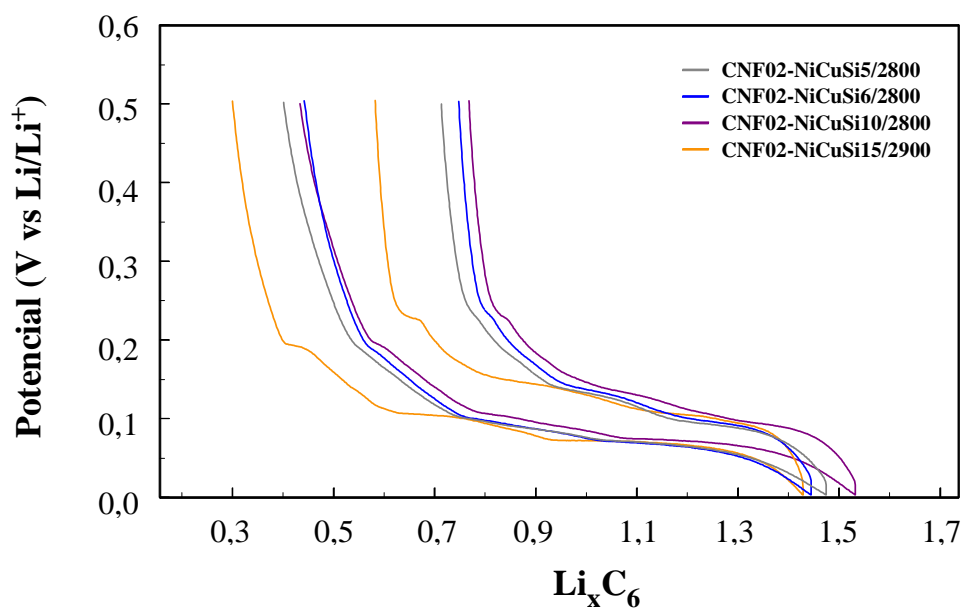


Figura 6.12 1ª intercalación-desintercalación de iones Li^+ : materiales CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900 (Z: 6, 10 ó 15)

En principio, todos los materiales muestran tres *plateaus* en el intervalo de potencial mencionado. Sin embargo, dependiendo del grado de orden estructural del material se pueden apreciar ciertas diferencias tanto en la definición como en la longitud de los mismos (**Figuras 6.11-12**). Por ejemplo, en cuanto a los materiales de la serie CNF01 en la **Figura 6.11**, las etapas de intercalación/desintercalación de los iones Li^+ están bastante más definidas en el material CNF01-NiCuTi/2800 que en CNF01-NiCuAl/2800 con menor desarrollo de la estructura gráfica (**Tabla 6.1**). Por otra parte, en la **Figura 6.12** se observa que la longitud de los *plateaus* del material CNF02-NiCuSi15/2900 ($L_c \sim 36$ nm) es mayor que la correspondiente a CNF02-NiCuSi10/2800 ($L_c \sim 21$ nm), lo que se traduce, tal como se ha discutido, en una mayor capacidad de la batería (**Figura 6.8**). Estas diferencias son más evidentes en las gráficas de la capacidad diferencial (dC/dV) frente al voltaje de la celda durante la primera descarga (**Figura 6.13**). En ellas se puede observar que la intensidad de los picos es mucho mayor en el perfil correspondiente al material CNF02-NiCuSi15/2900.

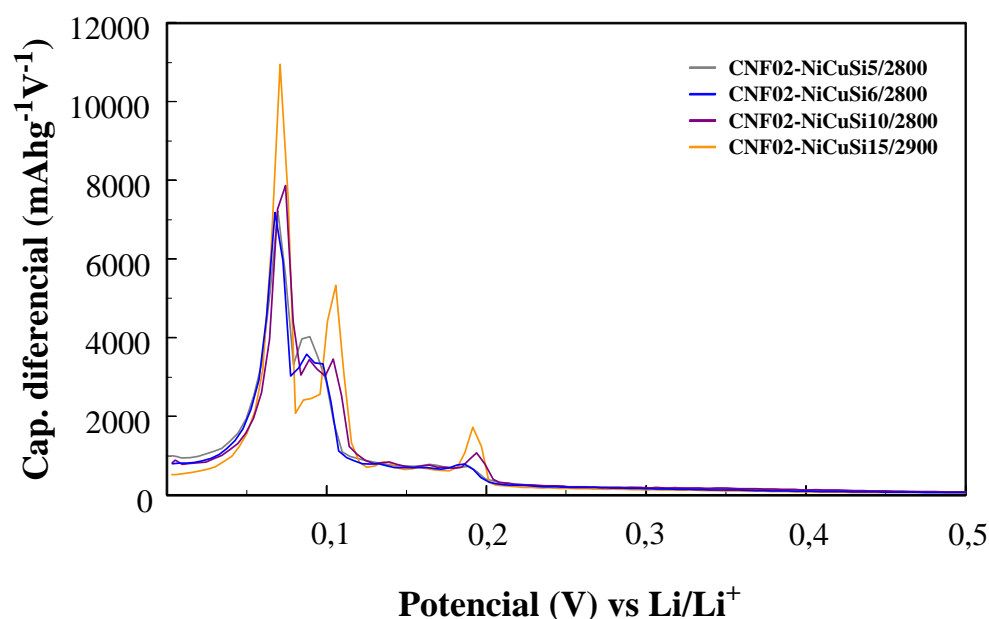


Figura 6.13 Capacidad diferencial durante el 1^{er} ciclo vs potencial: materiales CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900 (Z: 6, 10 o 15)

En todos los casos se observan los tres picos correspondientes a los plateaus que aparecen en la **Figura 6.12** además de otro a $\sim 0,13$ V atribuido a la etapa de intercalación de litio (coexistencia de los estados 3 y 2L) que sólo se produce en materiales grafiticos con un alto grado de orden estructural¹⁷⁴ y que, igualmente, es más intenso en el material CNF02-NiCuSi15/2900. Sin embargo, en los perfiles correspondientes a los materiales CNF02-NiCuSi6/2800 y CNF02-NiCuSi10/2800 se observan dos picos en el intervalo de potencial 0,08 V – 0,10 V que es una situación intermedia entre los materiales CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSi15/2900 que sólo muestran un pico de mayor intensidad a $\sim 0,08$ V y $\sim 0,10$ V, respectivamente. Es posible que a

medida que aumenta el grado de orden estructural de estos materiales coexistan dos etapas de intercalación de litio en el intervalo de potencial 0,08 – 0,1 V.

6.2.2.- Capacidad irreversible

Las capacidades irreversibles (C_{irr}) de las baterías durante el primer ciclo empleando como electrodos de trabajo los materiales preparados a partir de las nanofibras de carbono de las series CNF01 y CNF02 a 2800 °C y 2900 °C, en valor absoluto y en tanto por ciento, se dan en la **Tabla 6.11**. Estos valores, además de elevados, son mucho mayores que los correspondientes a los materiales preparados a partir de las antracitas (**Tabla 4.7**) y los inquemados (**Tabla 5.7**) con orden estructural similar e incluso inferior. Por ejemplo, el material CNF02-NiCuSi15/2900, con un tamaño de cristal L_c de ~ 40 nm, provoca una pérdida de capacidad de ~ 36 % (**Tabla 6.11**) frente a un valor de ~ 22 % (**Tabla 5.7**) cuando se utiliza A/CVP/2700 cuyo valor de L_c es ~ 27 nm. Estas diferencias son evidentemente debidas al área superficial del material CNF02-NiCuSi15/2900 ($< 25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) que es mucho mayor que la correspondiente a A/CVP/2700 ($7,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Tabla 6.11 Capacidad irreversible: materiales CNF01-NiCuX/2800, CNF02-NiCuSiY/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800

<i>Material</i>	<i>Cirr</i> (mAhg ⁻¹)	<i>Cirr</i> (%)
CNF01-NiCuAl/2800	338,19	57
CNF01-NiCuMg/2800	278,47	51
CNF01-NiCuSi/2800	238,84	45
CNF01-NiCuTi/2800	239,19	45
CNF02-NiCuSi1/2800	256,07	45
CNF02-NiCuSi2/2800	266,53	47
CNF02-NiCuSi3/2800	231,80	45
CNF02-NiCuSi4/2800	209,49	43
CNF02-NiCuSi5/2800	229,63	43
CNF02-NiCuSi6/2800	288,60	46
CNF02-NiCuSi10/2800	243,29	45
CNF02-NiCuSi15/2900	188,20	36

$$Cirr (\%) = 100 [(cap. descarga 1^{er} ciclo) - (cap. Carga 1^{er} ciclo)] / (cap. descarga 1^{er} ciclo)$$

En general, la capacidad irreversible de la batería es menor cuando se utilizan materiales preparados a partir de las nanofibras con menor área BET; sin embargo, con los datos de los que se disponen no se ha podido establecer ningún tipo de relación directa entre ambos parámetros. En general, para este tipo de materiales, son necesarias diferencias significativas entre los valores de superficie BET para que se aprecien sus efectos en las capacidades irreversibles. Así, por ejemplo, las capacidades irreversibles de las baterías son 57 % y 36 % cuando se utilizan como electrodos de trabajo los materiales CNF01-NiCuAl/2800 y CNF02-NiCuSi15/2900 con superficies BET de

$\sim 50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $\sim 25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. Además, hay que tener en cuenta que estos materiales tienen cierta microporosidad (**Tabla 6.3**) que afecta, tal como se ha mencionada, a la capacidad irreversible.^{34,36}

6.2.3.- Eficacia del ciclado

La eficacia inicial del ciclado (100 – % Cirr) de la batería con los materiales gráfiticos preparados a partir de las nanofibras de carbono de las series CNF01 y CNF02 es $\leq 65 \%$ (**Figura 6.14**). Estos valores son propios de materiales de carbono de bajo grado de orden estructural que, por tanto, suelen tener mayor área superficial que los grafitos sintéticos usados comúnmente como ánodos en batería de ión-litio

La eficacia del primer ciclo (100 - % Cirr) tiende a aumentar con el grado de orden estructural del material, o lo que es comparable, con la disminución del área BET (**Figura 6.14**). En los sucesivos ciclos, una vez formada la capa pasivante, la intercalación y desintercalación del litio sólo se debería producir entre las láminas gráfiticas. Por tanto, todo el litio intercalado sería posteriormente desintercalado (100 % de eficacia). Sin embargo, en general, esto no es así, y únicamente el material CNF02-NiCuSi15/2900 (mayor orden estructural, menor superficie BET) proporciona eficacia cercanas al 100 %. Por tanto, parece claro que la pérdida de eficacia esta relacionada con las propiedades texturales de estos materiales, o más concretamente con su elevada área superficial en comparación con otros materiales gráfiticos que incrementa la posibilidad de que los iones litio puedan quedar atrapados de manera irreversible.^{34,36} Además, puede inducir la exfoliación de las láminas aromáticas

por la co-intercalación de Li^+ -disolvente provocando que, en cada descarga, se genere más superficie en sus extremos capaz de reaccionar con el electrolito para dar lugar a más capa pasivante con el consiguiente consumo irreversible de iones litio y deterioro de la batería.^{35,171}

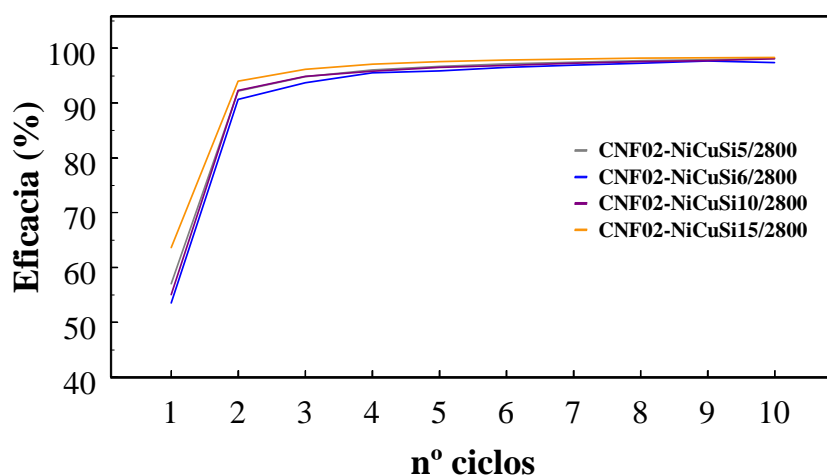


Figura 6.14 Eficacia durante los diez primeros ciclos de descarga/carga: materiales CNF02-NiCuSi5/2800 y CNF02-NiCuSiZ/2800-2900 (Z: 6, 10 o 15)

6.3.- Conclusiones

Se han preparado, a partir de las nanofibras de carbono (CNFs) y mediante tratamiento térmico a temperaturas ≥ 2400 °C, materiales grafiticos con elevado grado de desarrollo de la estructura cristalina. Por tanto, atendiendo a los resultados obtenidos, la utilización de estos materiales de carbono como precursores para la preparación de grafito sintético es factible, lo que podría facilitar la implementación del proceso de descomposición catalítica de metano

(CDM) para la producción de hidrógeno que es uno de los combustibles alternativos más prometedores.

➤ Las especies metálicas que procedentes del catalizador utilizado en la CDM se encuentran presentes en las nanofibras de carbono, actúan, a su vez, como catalizadores durante el proceso de grafitización de estos materiales. En el caso concreto del silicio, el mecanismo de la grafitización catalítica transcurre a través de la formación de carburo de silicio que después se descompone para producir carbono grafitico. El níquel, por su parte, actúa como co-catalizador del silicio favoreciendo la producción del carburo mediante la formación de siliciuros de níquel posiblemente como un estado intermedio.

➤ Debido al efecto catalítico de las especies metálicas se ha logrado obtener a partir de las CNFs, materiales grafiticos con características estructurales (d_{002} , L_c , L_a) comparables a grafitos sintéticos derivados del petróleo que actualmente se comercializan para su utilización como ánodos en baterías de ión-litio.

➤ La capacidad reversible de las baterías está relacionada con el ordenamiento estructural del material utilizado como electrodo de trabajo, lográndose valores $\geq 300 \text{ mAhg}^{-1}$ con la mayor parte de los materiales durante los diez primeros ciclos de descarga/carga. Sin embargo, las propiedades texturales de algunos de estos materiales que, a pesar de su estructura grafitica, tienen áreas superficiales y volúmenes de poro relativamente altos han condicionado tanto la ciclabilidad como la eficacia del ciclado, obteniéndose valores de estos parámetros electroquímicos menores de lo esperado para este tipo de materiales. La disminución de área superficial del material asociada al incremento del orden estructural provoca una mejora notable de la ciclabilidad ($\sim 90 \%$) y de la

eficacia del ciclado (~ 100 %), así como una disminución significativa de la capacidad irreversible de la batería.

✎ Una evaluación conjunta de la capacidades reversible e irreversible, ciclabilidad y eficacia de ciclado de la baterías con los diferentes materiales grafiticos estudiados como electrodos de trabajo, evidencia que el material CNF02-NiCuSi15/2900 es el más adecuado para ser utilizado como ánodo. Además, este material proporciona capacidades reversibles comparables a grafitos sintéticos preparados a partir de derivados del petróleo que se utilizan como ánodos en las baterías de ión-litio comerciales.

CAPÍTULO 7

***MATERIALES GRAFÍTICOS PREPARADOS Y
GRAFITOS SINTÉTICOS: ESTUDIO COMPARATIVO***

CAPÍTULO 7.- MATERIALES GRAFÍTICOS PREPARADOS Y GRAFITOS SINTÉTICOS: ESTUDIO COMPARATIVO

En este capítulo, y con la finalidad de evaluar las posibilidades de utilización como ánodos en baterías de ión-litio de los materiales grafiticos preparados a partir de los diferentes precursores, lo cual constituye el objetivo final de este trabajo, las propiedades electroquímicas de aquellos que, a la vista de los resultados discutidos en los **Capítulos 4, 5 y 6**, son más adecuados, esto es, A/CVP/2700, B/CQI5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, se comparan con las correspondientes a dos grafitos sintéticos de referencia, preparados a partir de coque de petróleo y denominados GS1 y GS2, que están siendo comercializados para dicha aplicación. Al igual que en los capítulos precedentes, las diferencias en las propiedades electroquímicas entre los grafitos y los materiales preparados se explican en función de sus propiedades estructurales, texturales y eléctricas.

7.1.- Capacidad reversible y ciclabilidad: estudio comparativo

Las capacidades de descarga de las baterías utilizando como electrodos de trabajo los materiales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, y los grafitos sintéticos comerciales, GS1 y GS2, se representan frente al n° de ciclos en la **Figura 7.1**.

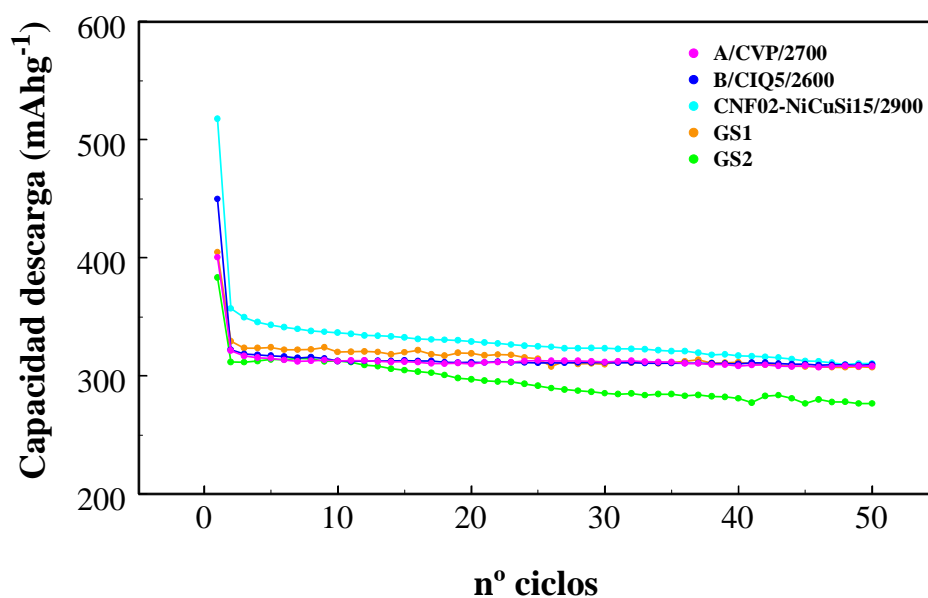


Figura 7.1 Capacidad de descarga vs n° de ciclos: materiales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, y grafitos sintéticos GS1 y GS2

Un análisis comparativo de los resultados que aparecen en la **Figura 7.1**, pone de manifiesto que tanto las capacidades reversibles como las ciclabilidades de la batería con los materiales A/CVP/2700 y B/CIQ5/2600, y el grafito GS1 son similares. Así, todos ellos proporcionan, después de 50 ciclos, capacidades

reversibles de $\sim 315 \text{ mAhg}^{-1}$ con retenciones de la capacidad $> 93 \%$ a lo largo del ciclado. Por lo que respecta al material CNF02-NiCuSi15/2900 (preparado a partir de las nanofibras), si bien, durante los primeros ciclos, da lugar a capacidades de descarga más elevadas que los materiales gráfiticos mencionados, posteriormente disminuye, llegando al mismo valor final de $\sim 315 \text{ mAhg}^{-1}$. Sin embargo, la ciclabilidad de este material, a pesar de ser buena, con retenciones de la capacidad de $\sim 87 \%$ después de 50 ciclos, no llega a alcanzar el excelente nivel mostrado por A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y GS1 debido, entre otras razones, a su mayor área superficial, tal como se ha discutido en el *Apartado 6.2.1*. Si la comparación se hace con el grafito sintético comercial GS2, los tres materiales preparados considerados tienen capacidades reversibles superiores y retenciones de la capacidad a lo largo del ciclado iguales e incluso mayores.

La capacidad reversible de las baterías cuando se emplean como electrodos de trabajo materiales gráfiticos preparados a partir de un mismo precursor está, tal como se ha visto en capítulos previos, directamente relacionada con el ordenamiento estructural de los mismos, especialmente con el tamaño de cristal L_c (*Apartados 4.5.1, 5.5.1 y 6.1.1*). Sin embargo, esta tendencia no siempre se cumple cuando se comparan materiales gráfiticos con elevado ordenamiento estructural que han sido preparados, como los que aparecen en la **Figura 7.1**, a partir de diferentes precursores.^{41,172} De modo que, por ejemplo, los materiales A/CVP/2700 y B/CIQ5/2600 proporcionan capacidades reversibles similares al grafito sintético de referencia GS1 con una estructura tridimensional más desarrollada como se deduce de los parámetros cristalinos, específicamente del tamaño de cristal L_c (**Tablas 5.3 y 7.1**). Por otra parte, el material CNF02-NiCuSi15/2900 suministra capacidades mayores que

A/CVP/2700 y B/CIQ5/2600, con menor grado de orden estructural (**Tabla 5.3**), al menos durante los primeros ciclos. En cualquier caso, hay que considerar que la relación entre el ordenamiento estructural del material grafitico utilizado como electrodo de trabajo y la capacidad reversible suministrada por la batería va a estar, en principio, limitado por el valor teórico de 372 mAhg^{-1} correspondiente al compuesto de intercalación LiC_6 .

Tabla 7.1 Distancia entre planos, d_{002} , tamaños de cristal, L_c y L_a , intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t , superficie BET y conductividad eléctrica: grafitos sintéticos GS1 y GS2

Grafito	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	I_D/I_t (%)	W_G (cm^{-1})	$S.BET$ (m^2g^{-1})	$Vol.mic$ (mm^3g^{-1})	σ (Scm^{-1})
GS1	0,3361	50,4	61,1	9,98	16,28	3,1	1,2	50,0
GS2	0,3360	47,0	61,1	19,03	17,01	5,0	1,9	47,9

A la vista de los resultados discutidos, y teniendo en cuenta además que las conductividades eléctricas de los materiales A/CVP/2700 y B/CIQ5/2600 (ver **Tabla 5.4**) son similares a los grafitos GS1 y GS2 (**Tabla 7.1**), las excelentes prestaciones como ánodos de estos materiales grafiticos preparados a partir de los concentrados de inquemados de cenizas volantes solamente se pueden explicar si se considera que la capacidad de la batería está relacionada, además, de con el orden estructural del material grafitico,^{13,41-42,174} con otras características del mismo, tales como el tamaño y la morfología de las partículas cuya influencia ha sido previamente estudiada por diferentes autores.^{4,13,172,195-199}

La morfología de las partículas del grafito de referencia GS1 y de los materiales grafiticos A/CVP/2700 y B/CIQ5/2600 es totalmente diferente, tal como se observa en las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de la **Figura 7.2**. Así, mientras que en el grafito tienen forma de *flakes* o escamas, las correspondientes a los materiales preparados en este trabajo presentan una forma totalmente irregular. De acuerdo con estudios previos,¹⁹⁶ este último tipo de morfología mejora las prestaciones de los ánodos de las baterías porque favorece la formación de huecos entre las partículas compactadas del electrodo, lo que facilita la percolación del electrolito para alcanzar la masa activa, es decir, la superficie a través de la cual transcurre la intercalación del litio. Por lo que respecta al tamaño de partícula de los materiales considerados, el análisis Coulter ha puesto de manifiesto que existen algunas diferencias entre ellos. En concreto, se han determinado valores de d_{90} (tamaño por debajo del cual se encuentran el 90 % en número de las partículas analizadas) de 8,3 μm para el grafito GS1 y de 6,3 μm y 5,5 μm para los materiales A/CVP/2700 y B/CIQ5/2600. Si bien estas diferencias no son muy significativas, hay que señalar que la disminución del tamaño de partícula del material grafitico parece que favorece la difusión de los iones litio.^{4,196,200-201}

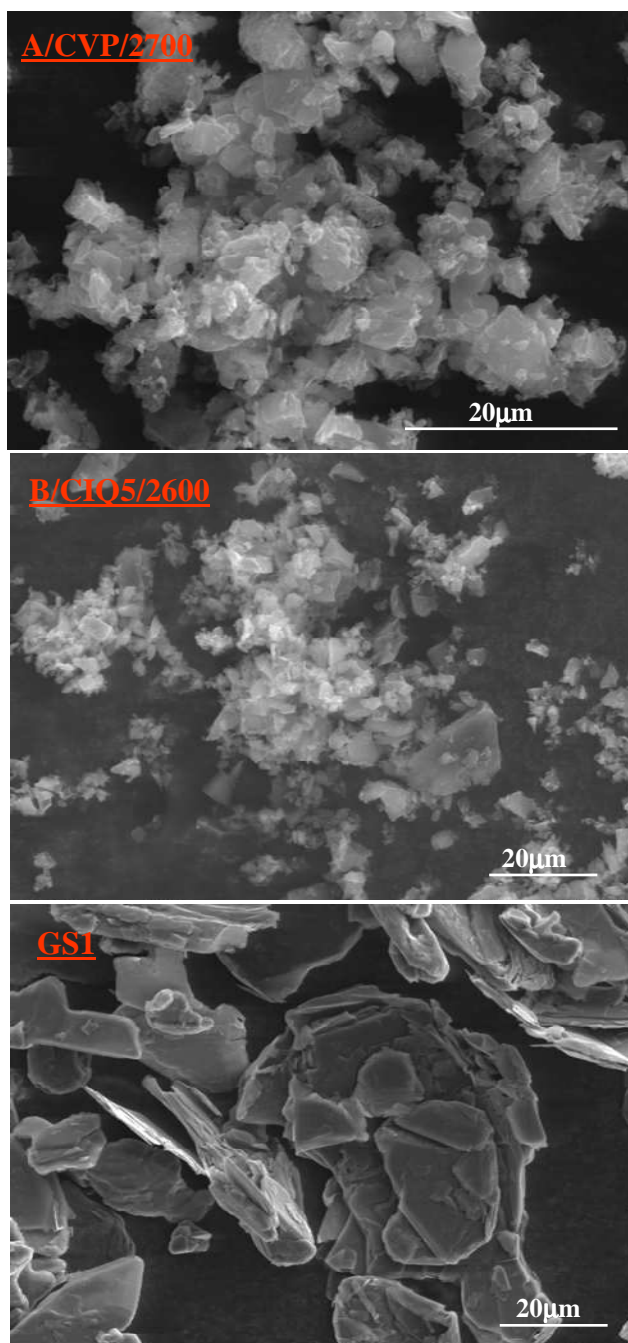


Figura 7.2 Imágenes SEM: materiales A/CVP/2700 y B/CIQ5/2600, y grafito sintético GSI

Las curvas de voltaje frente a la cantidad de litio intercalado durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga y la 2^a descarga de la batería con los materiales considerados en este estudio comparativo y los grafitos de referencia GS1 y GS2 son básicamente iguales (**Figura 7.3**).

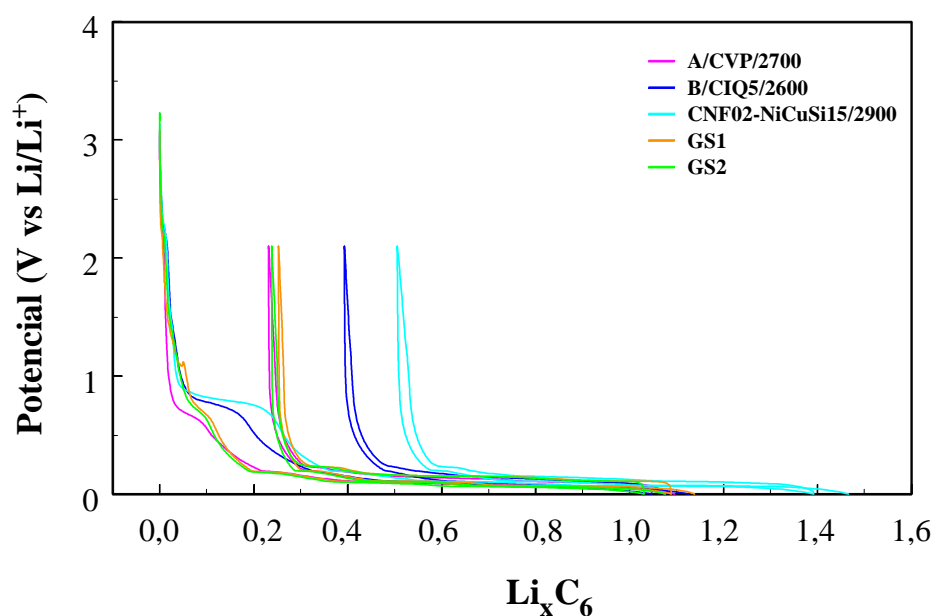


Figura 7.3 Potencial vs capacidad durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga y la 2^a descarga: materiales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, y grafitos sintéticos GS1 y GS2

En todos las curvas aparecen los *plateaus* correspondientes a la formación de la SEI (~ 0,8 V), y otros en el intervalo 0,2 V – 0,0 V debidos a las diferentes etapas de intercalación de los iones litio cuya longitud difiere de unos materiales a otros, siendo, tal como era de esperar, el correspondiente al material

CNF02-NiCuSi15/2900 el de mayor longitud (**Figura 7.1**), todo lo cual se observa más claramente en el intervalo de potencial a 0,5 V – 0,0 V (**Figura 7.4**)

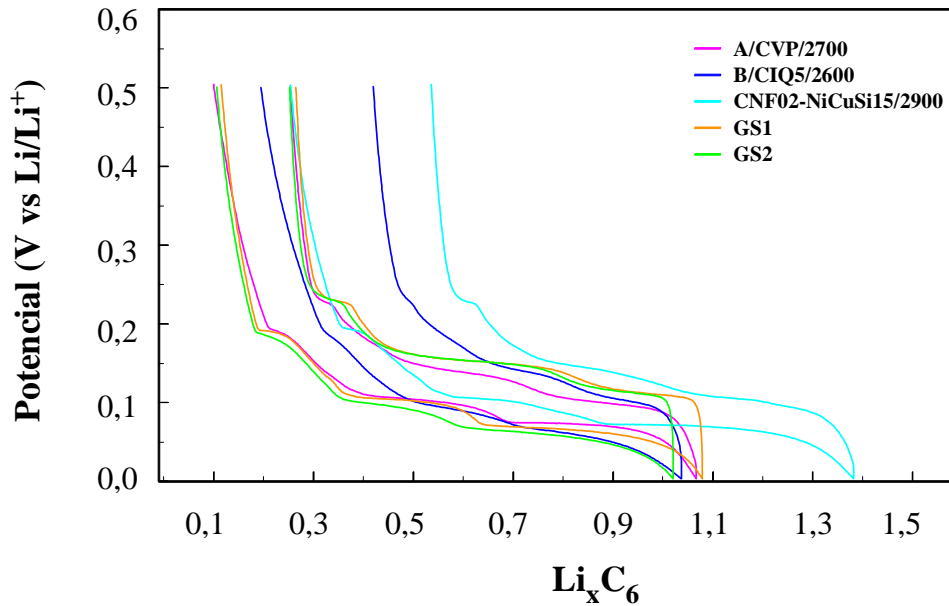


Figura 7.4 1ª intercalación-desintercalación de iones Li^+ : materiales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, y grafitos sintéticos GS1 y GS2

Las similitudes en cuanto al mecanismo de intercalación del litio en el seno de los materiales preparados y los grafitos sintéticos de referencia GS1 y GS2 resulta más evidente cuando se representa el valor absoluto de la capacidad diferencial (dC/dV) de todos ellos frente al voltaje de la celda durante la 1ª descarga (**Figura 7.5**).

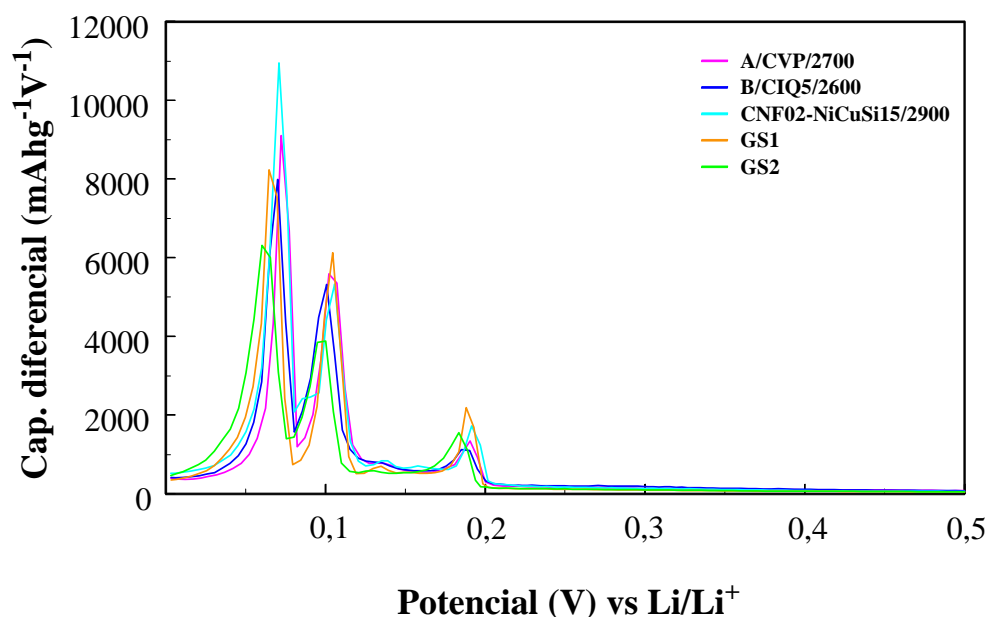


Figura 7.5 Capacidad diferencial durante el 1^{er} ciclo vs potencial: materiales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, y grafitos sintéticos GS1 y GS2

En todos los perfiles se aprecian tres picos a $\sim 0,06$ V, $\sim 0,10$ V y $\sim 0,18$ V que corresponden a los *plateaus* observados en la **Figura 7.4**. Además, excepto en el grafito GS2, aparece otro pico a $\sim 0,13$ V que, como ya se comentó en los capítulos anteriores, sólo aparece en materiales gráfiticos con un alto grado de orden estructural.¹⁷⁴ Sin embargo, una comparación entre los perfiles de los materiales gráfiticos preparados y el grafito GS1 pone de manifiesto pequeñas diferencias en la intensidad de los picos mencionados. Así, la correspondiente al pico a $\sim 0,06$ V es menor en el grafito GS1 que en los materiales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900; mientras que por el contrario, los otros tres picos tienen mayor intensidad en el perfil del

grafito GS1. Por tanto, parece que la cantidad de iones litio que se intercalan durante las primeras etapas ($\sim 0,10$ V, $\sim 0,13$ V y $\sim 0,18$ V) está directamente relacionada con el orden estructural del material gráfitico, lo que explicaría la segunda de las diferencias mencionadas (orden estructural GS1 > CNF02-NiCuSi15/2900 > A/CVP/2700 > B/CIQ5/2600). Sin embargo, en la etapa final ($\sim 0,06$ V), la disminución del tamaño de partícula del material gráfitico favorece la difusión de los iones litio^{4,196,200-201} y en consecuencia, aumenta la cantidad de litio intercalada; este efecto, es especialmente notorio en la nanofibra grafitizada CNF02-NiCuSi15/2900.

7.2.- Capacidad irreversible: estudio comparativo

Las capacidades irreversibles (Cirr) durante el 1^{er} ciclo de las baterías empleando como electrodos de trabajo los grafitos sintéticos de referencia y los materiales seleccionados para el análisis comparativo, en valor absoluto y en tanto por ciento, se dan en la **Tabla 7.2**.

Tabla 7.2 Capacidad irreversible: materiales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, y grafitos sintéticos GS1 y GS2

Material	Cirr (mAhg ⁻¹)	Cirr (%)
A/CVP/2700	86,15	22
B/CIQ5/2600	141,87	32
CNF02-NiCuSi15/2600	188,20	36
GS1	94,10	23
GS2	88,54	23

$$Cirr (\%) = 100 [(cap. descarga I^{er} ciclo) - (cap. Carga I^{er} ciclo)] / (cap. descarga I^{er} ciclo)$$

En primer lugar, y como resultado más destacable, el material A/CVP/2700 tiene una pérdida de capacidad comparable e incluso menor que los grafitos de referencia GS1 y GS2, lo que era de esperar en función de la similitud de sus propiedades texturales (Superficie BET, **Tablas 5.5** y **7.1**). Sin embargo, el material gráfico B/CIQ5/2600 con una superficie BET (8,3 m²g⁻¹) similar a los grafitos sintéticos, da lugar a una pérdida de capacidad sensiblemente mayor (32 % frente a 23 %, **Tabla 7.2**). El grado de orden estructural del este material es ligeramente inferior al correspondiente a los grafitos de referencia y al material A/CVP/2700, lo que finalmente se traduce, como ya se comentó previamente, en una mayor área superficial activa y en consecuencia, mayor Cirr.^{34,35} Evidentemente, el material gráfico CNF02-NiCuSi15/2900 con mucha mayor área BET que los grafitos GS1 y GS2 tiene una capacidad irreversible, igualmente, mucho mayor.

7.3.- Eficacia del ciclado: estudio comparativo

La eficacia del ciclado ($100 - \% \text{Cirr}$) durante los diez primeros ciclos de descarga/carga de los materiales y los grafitos de referencia se muestra en la **Figura 7.6**. En primer lugar, hay que destacar que las eficacias iniciales del ciclado de la batería con el material A/CVP/2700 y los grafitos sintéticos GS1 y GS2 son similares (75-80 %). Además, empleando tanto A/CVP/2700 como B/CIQ5/2600, el $\sim 100\%$ de eficacia se alcanza en el tercer ciclo de descarga/carga, mientras que cuando se utilizan los grafitos sintéticos como electrodos de trabajo son necesarios cuatro ciclos para llegar a dicho valor. En los sucesivos ciclos, la eficacia de la batería es similar ($\sim 100\%$) con todos los materiales, exceptuando el material CNF02-NiCuSi15/2900 que debido a su elevada área superficial y presencia de microporos (**Apartado 6.2.3**) no llega a alcanzar exactamente el 100 %.

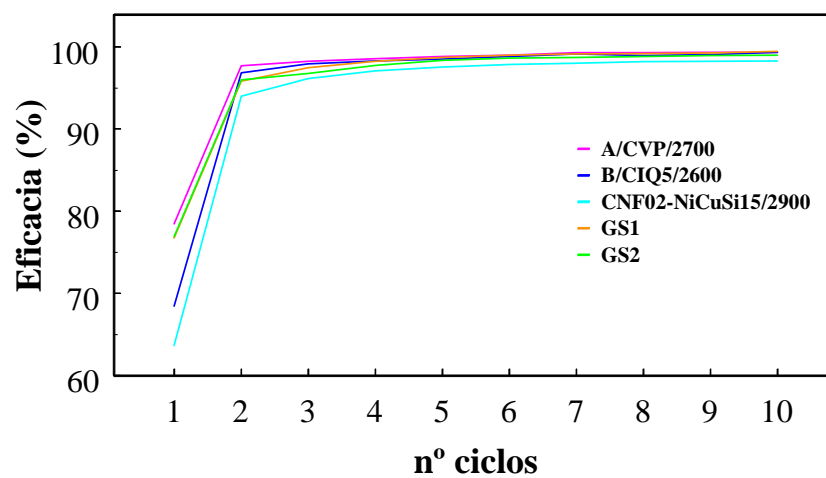


Figura 7.6 Eficacia durante los diez primeros ciclos de descarga/carga: materiales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 y CNF02-NiCuSi15/2900, y grafitos sintéticos GS1 y GS2

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES GENERALES

CAPÍTULO 8.- CONCLUSIONES GENERALES

- Las prestaciones de las baterías, en cuanto a capacidad reversible, ciclabilidad, capacidad irreversible y eficacia del ciclado, empleando como electrodos de trabajo materiales grafiticos preparados a partir de los concentrados de inquemados de cenizas volantes y de las nanofibras de carbono, y grafitos sintéticos de referencia que se usan en la manufactura de las baterías de ión-litio comerciales son totalmente comparables. Por tanto, la utilización de estos materiales grafiticos como ánodos en las baterías de ión-litio comerciales es, en principio, viable.

- La capacidad reversible de la batería tiende a aumentar con el ordenamiento estructural del material grafitico utilizado como electrodo de trabajo, siendo por tanto un factor determinante para la optimización de estos sistemas de almacenamiento de energía eléctrica. Sin embargo, cuando se emplean materiales grafiticos con elevado grado de desarrollo de la estructura cristalina, otros factores no estructurales, tales como la morfología y el tamaño de partícula también influyen en la capacidad reversible finalmente suministrada por la batería.

- En general, la ciclabilidad de las baterías con los materiales grafiticos preparados a partir de los diferentes precursores es excelente, con independencia del grado de orden estructural del material considerado. Una vez formada la capa pasivante, la intercalación/desintercalación de los iones litio en este tipo de materiales grafiticos transcurre de forma casi totalmente reversible, siempre que la porosidad se mantengan por debajo de unos límites.

- La eficacia del ciclado de la batería mejora al aumentar el grado de orden estructural del material grafitico empleado como electrodo de trabajo, tanto por lo que respecta al valor inicial como al número de ciclo al cual dicha eficacia alcanza ~ 100 %, lo cual está directamente relacionado con la disminución de la porosidad y el ASA del material.

- La intercalación de los iones Li^+ en los materiales grafiticos preparados en este trabajo ocurre a potenciales $< 0,2 \text{ V}$ como es habitual en materiales tipo grafito. En cuanto al mecanismo, de manera general, el proceso de intercalación de los iones litio transcurre de manera secuencial mediante las tres etapas características de este tipo de materiales de carbono. La extensión de dichas etapas que equivale a la cantidad de iones Li^+ intercalados, aumenta con el desarrollo de la estructura cristalina del material. Además, en algunos aparece una etapa adicional que sólo se produce en materiales grafiticos con un alto grado de cristalinidad. La extensión de las primeras etapas de intercalación de los iones Li^+ está directamente relacionada con el nivel de desarrollo de la estructura cristalina del material. Sin embargo, en la etapa final, adquiere mayor importancia el tamaño de partícula, de tal manera que su disminución favorece la difusión de los iones litio y, por tanto, aumenta la cantidad de litio intercalado.

CAPÍTULO 9

BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO 9.- BIBLIOGRAFÍA

- 1 Lavela Cabello P, Tirado Coello JL. Baterías de ión-litio en *Baterías Avanzadas*, Ed. P. Lavela, J.L. Tirado, Universidad de Córdoba: Servicio de Publicaciones, 213-246, 1999.
- 2 Zhang L. Batteries, Rechargeable en *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Ed. Buschow KHJ, Cahn RW, Flemings MC, Ilshner B, Kramer EJ, Mahajan S, Veysière P, Elsevier Science Ltd, 463-484, 2001.
- 3 Flipsen SFJ. *Power sources compared: The ultimate truth?*. **Journal of Power Sources** 162, 927-934, 2006.
- 4 Bruce PG, Scrosati B, Tarascon JM. *Nanomaterials for rechargeable lithium batteries*. **Angewandte Chemie International Edition** 47, 2930-2946, 2008.
- 5 Scrosati B. *Recent advances in lithium ion battery materials*. **Electrochimica Acta** 45, 2461-2466, 2000.

- 6 Stura E, Nicolini C. *New nanomaterials for light weight lithium batteries*. **Analytica Chimica Acta** 568, 57-64, 2006.
- 7 Bruce PG. *Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries*. **Solid State Ionics** 179, 752-760, 2008.
- 8 Galinski M, Lewandowski A, Stepniak I. *Ionic liquids as electrolytes*. **Electrochimica Acta** 51, 5567-5580, 2006.
- 9 Balakrishnan P, Ramesh R, Prem Kumar T. *Safety mechanisms in lithium-ion batteries*. **Journal of Power Sources** 155, 401-414, 2006.
- 10 Ishikawa M, Sugimoto T, Kikuta M, Ishiko E, Kono M. *Pure ionic liquid electrolytes compatible with a graphitized carbon negative electrode in rechargeable lithium-ion batteries*. **Journal of Power Sources** 162, 658-662, 2006.
- 11 Borgel V, Markevich E, Aurbach D, Semrau G, Schmidt M. *On the application of ionic liquids for rechargeable batteries: High voltage systems*. **Journal of Power Sources** 189, 331-336, 2009.
- 12 Wakihara M. *Recent developments in lithium ion batteries*. **Materials Science and Engineering** R33, 109-134, 2001.
- 13 Endo M, Kim C, Nishimura K, Fujino T, Miyashita K. *Recent development of carbon materials for Li ion batteries*. **Carbon** 38, 183-197, 2000.

- 14 Takeshita H. *Proceedings of the Power Conference 2000*, San Diego, USA, 2000.
- 15 ZDNet News. *Mitsubishi to build lithium ion car batteries*. January 2007.
- 16 Fontaine PJ. *Shortening the path to energy independence: A policy agenda to commercialize battery-electric vehicles*. **The Electricity Journal** 21(6), 22-42, 2008.
- 17 Kim YJ, Yang H, Yoon SH, Korai Y, Mochida I, Ku CH. *Anthracite as a candidate for lithium ion battery anode*. **Journal of Power Sources** 113, 157-165, 2003.
- 18 Qiu W, Zhang G, Lu S, Liu Q. *Correlation between the structure and electrochemical properties of carbon materials*. **Solid State Ionics** 121, 73-77, 1999.
- 19 Coutinho AR, Rocha JD, Luengo CA. *Preparing and characterizing biocarbon electrodes*. **Fuel Processing Technology** 67, 93-102, 2000.
- 20 Aurbach D. *A review on new solutions, new measurements procedures and new materials for rechargeable Li batteries*. **Journal of Power Sources** 146, 71-78, 2005.
- 21 Zhengl T, Xing W, Dahn JR. *Carbons prepared from coals for anodes of Lithium-ions cells*. **Carbon** 34, 1501-1507, 1996.

- 22 Concheso A, Santamaría R, Menéndez R, Jiménez-Mateos JM, Alcántara, R, Lavela, P, Tirado, JL. *Iron-carbon composites as electrode materials in Lithium batteries*. **Carbon** 44, 1762-1772, 2006.
- 23 Wang Y, Lee JY. *Microwave-assisted synthesis of SnO₂-graphite nanocomposites for Li-ion battery applications*. **Journal of Power Sources** 144, 220-225, 2005.
- 24 Data MK, Kumtta PN. *Silicon and carbon based composite anodes for lithium ion batteries*. **Journal of Power Sources** 158, 557-563, 2006.
- 25 Zhang Y, Zhang XG, Zhang DL, Zhao ZG, Li F, Liu C, Cheng HM. *Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries*. **Electrochimica Acta** 51, 4994-5000, 2006.
- 26 Yoon SH, Park CW, Yang H, Korai Y, Mochida I, Baker RTK, Rodriguez NM. *Novel carbon nanofibers of high graphitization as anodic materials for lithium ion secondary*. **Carbon** 42, 21-32, 2003.
- 27 Kaskhedikar NA, Maier J. *Lithium storage in carbon nanostructures*. **Advanced Materials** 21, 2664-2680, 2009.
- 28 Fu LJ, Liu H, Li C, Wu YP, Rahm E, Holze R, Wu HQ. *Surface modifications of electrode materials for Lithium ion batteries*. **Solid State Sciences**, 8, 113-128, 2006.

- 29 Dahn JR, Zheng T, Liu Y, Xue JS. *Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Material*. **Science** 270, 590-593, 1995.
- 30 Spahr ME, Buqa H, Würsig A, Goers D, Hardwick L, Novák P, Krumeich F, Dentzer J, Vix-Guterl C. *Surface reactivity of graphite materials and their surface passivation during the first electrochemical lithium insertion*. **Journal of Power Sources** 153, 300-311, 2006.
- 31 Edström K, Herstedt M, Abraham DP. *A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries*. **Journal of Power Sources** 153, 380-384, 2006.
- 32 Guerin F, Fevrier-Bouvier A, Flandris S, Couzi M, Simon B, Biensan P. *Effect of graphite cristal structure on lithium electrochemical intercalation*. **Journal of the Electrochemical Society** 146, 3660-3665, 1999.
- 33 Spahr ME, Wilhelm H, Palladino T, Dupont-Pavlovsky N, Goers D, Joho F, Novák P. *The role of graphite surface group on graphite exfoliation during electrochemical lithium insertion*. **Journal of Power Sources** 119-121, 543-549, 2003.
- 34 Beguin F, Chevalier F, Vix-Guterl C, Saadallah S, Bertagna V, Rouzaud JN, Frackowiak E. *Correlation of irreversible lithium capacity with the active surface area of modified carbons*. **Carbon** 43, 2160-2167, 2005.

- 35 Novák P, Ufheil J, Buqa H, Krumeich F, Spahr ME, Goers D, Wilhelm H, Dentzer J, Gadiou R, Vix-Guterl C. *The importance of the active surface area of the graphite materials in the first lithium intercalation.* **Journal of Power Sources** 174, 1082-1085, 2007.
- 36 Béguin F, Chevallier C, Vix S, Saadallah S, Rouzaud JN, Frackowiak E. *A better understanding of the irreversible lithium insertion mechanisms in disordered carbons.* **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 65, 211-217, 2004.
- 37 Fong R, von Sacken U, Dahn JR. *Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical-cells.* **Journal of the Electrochemical Society** 137, 2009-2013, 1990.
- 38 Winter M, Novak P, Monnier J. *Graphites for lithium ion cells: the correlation of the first cycle charge loss with the BET surface area.* **Journal of Electrochemical Society** 145, 428-436, 1998.
- 39 Pierson HO, Graphite structure and properties en *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Publications, New Jersey, 43-68, 1993.
- 40 Olson DW, Graphite en *US Geological Survey Minerals Yearbook*, US Department of Interior, Washington, USA, 2003.

- 41 Dahn JR, Sleigh H, Shi H, Reimers JN, Zhong Q, Way BM. *Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon*. **Electrochimica Acta** 38, 1179-1191, 1993.
- 42 Endo M, Nishimura T, Takahashi T, Takeuchi K, Dresselhaus MS. *Lithium storage behaviour for various kinds of carbon anodes in Li ion secondary battery*. **Journal of Physical Chemistry of Solids** 57, 725-728, 1996.
- 43 Olson DW. Graphite en *US Geological Survey Minerals Yearbook*, US Department of Interior, Washington, USA, 2008.
- 44 Biscoe J, Warren, BE. *An X-ray study of carbon black*. **Journal of Applied Physics** 13, 364-372, 1942.
- 45 Fischbach DB, The kinetics and mechanism of graphitization en *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. P.L. Walker Jr., Marcel Dekker Inc., New York, 7, 83-95, 1971.
- 46 Marsh H, Griffiths J. New processes and new technologies. *Proceeding of International Symposium on Carbon*, Tokyo, Japan, 81, 1982.
- 47 Franklin RE. *The Structure of graphitic carbons*. **Acta Crystallographica** 4, 253-260, 1951.

- 48 Franklin RE. *Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons*. **Proceedings of the Royal Society of London** 209, 196-218, 1951.
- 49 Cowlard F, Lewis J. *Vitreous carbon- a new form of carbon*. **Journal of Material Science** 2, 507-512, 1967.
- 50 Pierson HO, Synthetic carbon and graphite: Carbonization and graphitization en *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Publication, New Jersey, 70-86, 1993.
- 51 Van Krevelen DW. *Coal*, Elsevier, Amsterdam, 8, 235-240, 1993.
- 52 Bourrat X. Structure in carbons and carbon artefacts en *Sciences of Carbon Materials*, Eds. H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Universidad de Alicante, Alicante, 1-99, 2000.
- 53 Brooks JD, Taylor GH. The formation of some graphitizing carbons en *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. P.L. Walker Jr., Marcel Dekker Inc., New York, 4, 243-285, 1968.
- 54 Rodríguez-Reinoso F. *Comité Internacional para la caracterización y la terminología del carbon*. **Carbon** 27, 305-312, 1989.
- 55 Pierson HO. Molded graphite: processing, properties and applications en *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Publication, New Jersey, 87-121, 1993.

- 56 Schober HH, Song C. *Chemicals and materials from coal in the 21st century*. **Fuel** 81, 15-32, 2002.
- 57 Delhaès P. *Graphite and Precursors*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 2001.
- 58 Evans EL, Jenkins JL, Thomas JM. *Direct electron microscopic studies of graphitic regions in heat-treated coals and coal extracts*. **Carbon** 10, 637-642, 1972.
- 59 Oberlin A, Terriere G. *Graphitization studies of anthracites by high resolution electron microscopy*. **Carbon** 13, 367-376, 1975.
- 60 Atria JV, Rusinko FJr, Schobert HH. *Structural ordering of Pennsylvania anthracites on heat treatment to 2000-2900 °C*. **Energy & Fuels** 16, 1343-1347, 2002.
- 61 Bustin RM, Rouzaud JN, Rosss JV. *Natural graphitization of anthracite: experimental considerations*. **Carbon** 33, 679-691, 1995.
- 62 Zeng SM, Rusinko F, Schobert HH, Graphitization of anthracites with the addition of transition metal organic compound. *Proceedings of 22nd Biennial on Carbon*, American Carbon Society, San Diego, USA, 692-693, 1995.

- 63 Atria J, Zeng SM, Schobert HH, Rusinko FD. A novel approach to production of graphite from anthracite. *Proceedings of 21st Biennial on Carbon*, American Carbon Society, Buffalo, USA, 342-343, 1993.
- 64 Deurbergue A, Oberlin A, Oh JH, Rouzaud JN. *Graphitization of Korean anthracites as studied by transmission electron microscopy and X-ray diffraction*. **International Journal of Coal Geology** 8, 375-393, 1987.
- 65 González D, Altin O, Eser S, García AB. *Temperature-programmed oxidation studies of carbon materials prepared from anthracites by high temperature treatment*. **Materials Chemistry & Physics** 101, 137-141, 2007.
- 66 González D, Montes-Morán MA, García AB. *Influence of inherent coal mineral matter on the structural characteristics of graphite materials prepared from anthracites*. **Energy & Fuels** 19, 263-269, 2004.
- 67 González D, Montes-Morán MA, Suárez-Ruiz I, García AB. *Structural characterization of graphite materials prepared from anthracites of different characteristics: comparative analysis*. **Energy & Fuels** 18, 365-370, 2004.
- 68 González D, Montes-Morán MA, Young RJ, García AB. *Effect of temperature on the graphitization process of semianthracite*. **Fuel Processing Technology** 79, 245-250, 2002.

- 69 American Coal Ash Association (ACAA). Coal Combustion Product (CCP): Production and Use Survey. Aurora, USA, 2008.
- 70 European Coal Combustion Products Association Production (ECOBA). 2008 Production and Utilization. Essen, Alemania, 2008.
- 71 Manz, OE. *Coal fly ash: a retrospective and future look*. **Fuel** 78, 133-136, 1999.
- 72 Clarke LB. *Legislation for the management of coal-use residues*. IEA Coal Research, London IEACR/68, 1994.
- 73 Hower JC, Robl TL, Thomas GA. *Changes in the quality of coal combustion by products produced by Kentucky power plants, 1978 to 1997: consequences of Clean Air Act directives*. **Fuel** 78, 701-712, 1999.
- 74 Gray ML, Champagne KJ, Soong Y, Killmeyer RP, Maroto-Valer MM, Andresen JM, Ciocco MV, Zandhuis PH. *Physical cleaning of high carbon fly ash*. **Fuel Processing Technology** 76, 11-21, 2002.
- 75 Soong Y, Schoffstall MR, Gray MY, Knoer JP, Champagne KJ, Jones RJ, Fauth DJ. *Dry beneficiation of high loss-on-ignition fly ash*. **Separation and Purification Technology** 26, 177-184, 2002.
- 76 Gray MJ, Champagne KL, Soong Y, Finseth D. *Parametric study of the column oil agglomeration of fly ash*. **Fuel** 80, 867-871, 2001.

- 77 Hurt RH, Davis KA, Yang NYC, Headley TJ, Mitchell GD. *Residual carbon from pulverized coal fired boilers: 1. Size distribution and combustion reactivity*. **Fuel** 74, 1297-1306, 1995.
- 78 Cabielles M, González D, García-Suarez E, García AB. Unburned carbon from coal combustion fly ashes as precursor for graphite materials, *CD-ROM Carbon '03* (ISBN 84-607-8305-7), Spanish Carbon Group, Spain, 2003.
- 79 Cabielles M, Montes-Morán MA, García AB. *Structural study of graphite materials prepared by HTT of unburned carbon concentrates from coal combustion fly ashes*. **Energy & Fuels** 22, 1239-1243, 2008.
- 80 Cabielles M, Rouzaud JN, García AB. *High-Resolution Transmission Electron Microscope studies of graphite materials prepared by High-Temperature Treatment of unburned carbon concentrates from combustion fly ashes*. **Energy & Fuels** 23, 942-950, 2009.
- 81 Valdés A, García AB. *On the utilization of waste vegetable oils (WVO) as agglomerants to recover coal from coal fines cleaning wastes (CFCW)*. **Fuel** 85, 607-614, 2006.
- 82 Marella M, Tomaselli M. *Synthesis of carbon nanofibers and measurements of hydrogen storage*. **Carbon** 44, 1404-1413, 2006.
- 83 Ströbel R, Garche J, Moseley PT, Jörissen L, Wolf GJ. *Hydrogen storage by carbon materials*. **Journal of Power Sources** 159, 781-801, 2006.

- 84 Howe JY, Tibbetts GG, Kwag C, Lake ML. *Heat treatment of carbon nanofibers for optimal composite performance*. **Journal of Materials Research** 21, 2646-2652, 2006.
- 85 Tibbetts GG, Lake ML, Strong KL, Rice BP. *A review of the fabrication and properties of vapour-grown carbon nanofiber/polymer composites*. **Composites Science and Technology** 67, 1709-1718, 2007.
- 86 Al-Saleh MH, Sundararaj U. *A review of vapour grown carbon nanofiber/polymer conductive composites*. **Carbon** 47, 2-22, 2009.
- 87 Toebes ML, Zhang YH, Hajek J, Nijhuis TA, Bitter JH, van Dillen, AJ, Murzin DY, Koningsberger DC, de Jong KP. *Support effects in hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts: characterization and catalysis*. **Journal of Catalysis** 226, 215-225, 2004.
- 88 Calvillo L, Gangeri M, Perathoner S, Centi G, Moliner R, Lázaro MJ. *Effect of the support properties on the preparation and performance of platinum catalysts supported on carbon nanofibers*. **Journal of Power Sources** 192, 144-150, 2009.
- 89 Park C, Engel ES, Crowe A, Gilbert TR, Rodríguez NM. *Use of carbon nanofibers on removal organic solvents from water*. **Langmuir** 16, 8050-8056, 2000.

- 90 Kannan AM, Munukutla LJ. *Carbon nano-chain and carbon nanofibres based gas diffusion layers for proton exchange fuel cells*. **Journal of Power Sources** 167, 330-335, 2007.
- 91 Zhou JH, Sui ZJ, Li P, Chen D, Dai YC, Yuan WK. *Structural characterization of carbon nanofibers formed from different carbon-containing gases*. **Carbon** 44, 3255-3262, 2006.
- 92 Martin-Gullón I, Vera J, Conesa JA, Gonzalez JL, Merino C. *Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor*. **Carbon** 44, 1572-1580, 2006.
- 93 Lawrence JG, Berhan LM, Nadarajah A. *Structural transformation of vapor grown carbon nanofibers studied by HRTEM*. **Journal of Nanoparticle Research** 10,1155-1167, 2008.
- 94 Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Echegoyen Y, Palacios JM. *Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane*. **Catalysis Today** 116, 271-280, 2006.
- 95 Echegoyen Y, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios MJ. *Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts: effect of calcination temperature*. **Journal of Power Sources** 169, 150-157, 2007.

- 96 Lázaro MJ, Echegoyen Y, Suelves I, Palacios JM, Moliner R. *Decomposition of methane over Ni-SiO₂ and Ni-Cu-SiO₂ catalysts: effect of catalyst preparation method.* **Applied Catalysis A: General** 329, 22-29, 2007.
- 97 Echegoyen Y, Suelves I, Lázaro MJ, Sanjuán ML, Moliner, R. *Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts-Effect of catalyst preparation method.* **Applied Catalysis A: General** 333, 229-237, 2007.
- 98 Lázaro MJ, Echegoyen Y, Alegre C, Suelves I, Moliner R, Palacios JM. *TiO₂ as textural promoter on high loaded Ni catalysts for methane decomposition.* **International Journal of Hydrogen Energy** 33, 3320-3329, 2008.
- 99 Pinilla JL, Moliner R, Suelves I, Lázaro MJ, Echegoyen Y, Palacios JM. *Hydrogen production by methane decarbonization: carbonaceous catalysts.* **International Journal of Hydrogen Energy** 32, 4821-4829, 2007.
- 100 Takenaka S, Serizawa M, Otsuka K. *Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition.* **Journal of Catalysis** 222, 520-531, 2004.
- 101 Takehira K, Ohi T, Ahishido T, Kawabata T, Takaki K. *Catalytic growth on carbon fibers from methane and ethylene on carbon-supported Ni catalysts.* **Applied Catalysis A: General** 283, 137-145, 2005.

- 102 Dussault L, Dupin JC, Guimon C, Monthieux M, Latorre N, Ubieta T, Romeo E, Royo C, Monzón A. *Development of Ni-Cu-Mg-Al catalysts for the synthesis of carbon nanofibers by catalytic decomposition of methane.* **Journal of Catalysis** 251, 223-232, 2007.
- 103 Li Y, Zhang B, Xie X, Liu J, Xu Y, Shen W. *Novel catalysts for methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers.* **Journal of Catalysis** 238, 412-424, 2006.
- 104 Marsh H, Warburton AP. *Catalysis of graphitisation.* **Journal of Applied Chemistry** 20, 133-142, 1970.
- 105 Oya A, Marsh H. *Phenomena of catalytic graphitization.* **Journal of Materials Science** 17, 309-322, 1982.
- 106 Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. *Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials.* **Journal of Material Chemistry** 8, 2875-2879, 1998.
- 107 Warren BE, Bodenstein P. *The diffraction pattern of fine particle carbon blacks.* **Acta Crystallography** 18, 282-286, 1965.
- 108 Franklin RE. *The Interpretation of diffuse X-Ray Diagrams of Carbon.* **Acta Crystallography** 3, 107-121, 1950.
- 109 Oberlin A. *Carbonization and graphitization.* **Carbon** 22, 521-541, 1984.

- 110 Lespade P, Marchand A, Couzi M, Cruege F. *Caracterisation de matériaux carbonés par microspectrométrie raman*. **Carbon** 22, 375-385, 1984.
- 111 Tuinstra F, Koenig JL. *Raman spectrum of graphite*. **The Journal of Chemical Physics** 53, 1126-1130, 1970.
- 112 Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. *Raman microprobe studies on carbon materials*. **Carbon** 32, 1523-1532, 1994.
- 113 Zerda WT, Andrzej J, Chmura K. *Raman studies of coal*. **Fuel** 60, 375-378, 1981.
- 114 Wopenka B, Pasteris JD. *Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy*. **American Mineralogist** 78, 533-557, 1993.
- 115 Montes-Morán MA, Young RJ. *Raman spectroscopy study of HM carbon fibres: effect of plasma treatment on the interfacial properties of single fibre/epoxy composites*. **Carbon** 40, 845-855, 2002.
- 116 Tuinstra F, Koenig JL. *Characterization of graphite fiber surfaces with Raman spectroscopy*. **Journal of Composite Materials** 4, 492-499, 1970.
- 117 Vidano R, Fischbach DB. *New lines in the Raman spectra of carbons and graphite*. **Journal of the American Ceramic Society** 61, 14-17, 1978.

- 118 Angoni K. *Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra.* **Carbon** 31, 537-547, 1993.
- 119 Angoni K. *A study of highly ordered carbons by use of macroscopic and microscopic Raman spectroscopy.* **Journal of Materials Science** 33, 3693-3698, 1998.
- 120 Hammersley JM, Welsh DJA. *Percolation theory and its ramifications.* **Contemporary physics** 21, 593-605, 1980.
- 121 McLaughlan DS. *Equations for the conductivity of macroscopic mixtures.* **Journal of Physics C: Solid State Physics** 19, 1339-1354, 1986.
- 122 Celzard A, Marêché JF, Payot F. *Simple method for characterizing synthetic graphite powders.* **Journal of Physics D: Applied Physics** 33, 1556-1563, 2000.
- 123 Celzard A, Marêché JF, Payot F, Furdin G. *Electrical conductivity of carbonaceous powders.* **Carbon** 40, 2801-2815, 2002.
- 124 Pronst N, Grivei E. *Structure and electrical properties of carbon blacks.* **Carbon** 40, 201-205, 2002.
- 125 Espinola A, Miguel PM, Salles MR, Pinto AR. *Electrical properties of carbons-resistance of powder materials.* **Carbon** 24, 337-341, 1986.

- 126 Pantea D, Darmstadt H, Kaliaguine S, Sümchen L, Roy C. *Electrical conductivity of thermal carbon blacks. Influence of surface chemistry.* **Carbon** 39, 1147-1158, 2001.
- 127 Pappano PJ, Rusinko Jr F, Schobert HH, Struble DP. *Dependence of physical properties of isostatically molded graphites on crystallite height.* **Carbon** 42, 3007-3009, 2004.
- 128 Decruppe JP, Dujardin F, Charlier MF, Charlier A. *Etude de la resistivité de corps pulvérulents à base de carbone en fonction de la compression.* **Carbon** 17, 237-241, 1979.
- 129 Pantea D, Darmstadt H, Kaliaguine S, Roy C. *Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology.* **Applied Surface Science** 217, 181-193, 2003.
- 130 Sánchez-González J, Macías-García A, Alexandre-Franco MF, Gómez-Serrano V. *Electrical conductivity of carbon blacks under compression.* **Carbon** 43, 741-747, 2005.
- 131 Rozploch F, Skowróński JM, Nowak L, Patyk J, Szatkowski J. *New point of view on anisotropy of electrical properties in graphite and some graphite intercalation compounds.* **Journal of physics and chemistry of solids** 65, 195-197, 2004.

- 132 Nakazawa T, Oshida K, Ono N, Ohsawa K, Endo M, Bonnamy S. *Structure and electrical resistivity of nano-carbon materials*. **Thin Solid Films** 464-465, 360-363, 2004.
- 133 Yao J, Wang GX, Ahn Jh, Liu HK, Dou SX. *Electrochemical studies of graphitized mesocarbon microbeads as an anode in lithium-ion cells*. **Journal of Power Sources** 114, 292-297, 2003.
- 134 Yang S, Song H, Chen X. *Expansion of mesocarbon microbeads*. **Carbon** 44, 730-733, 2006.
- 135 Yang S, Song H, Chen X. *Electrochemical performance of expanded mesocarbon microbeads as anode material for lithium-ion batteries*. **Electrochemistry Communications** 8, 137-142, 2006.
- 136 Wang G, Shen X, Yao J, Park J. *Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries*. **Carbon** 47, 2049-2053, 2009.
- 137 Skowronski JM, Knofczynski K, Inagaki M. *Changes in electrochemical insertion of lithium into glass-like carbon affected by catalytic graphitization at 1000 °C*. **Solid State Ionics** 178, 137-144, 2007.
- 138 Alias M, Crosnier O, Sandu I, Jestin G, Papadimopoulos A, Le Cras F, Schleich DM, Brousse T. *Silicon/graphite nanocomposite electrodes prepared by low pressure chemical vapour deposition*. **Journal of Power Sources** 174, 900-904, 2007.

- 139 Wu Y, Jiang C, Wan C, Tsuchida E. *A green method for the preparation of anode materials for lithium ion batteries*. **Journal of Materials Chemistry** 11, 1233-1236, 2001.
- 140 Wu YP, Jiang C, Wan C, Holze R. *Modified natural graphite as anode material for lithium ion batteries*. **Journal of Power Sources** 111, 329-334, 2002.
- 141 Wu YP, Jian C, Wan C, Holze R. *Effects of pretreatment of natural graphite by oxidative solutions on its electrochemical performance as anode material*. **Electrochimica Acta** 48, 867-874, 2003.
- 142 Wu YP, Rahm E, Holze R. *Carbon anode materials for lithium ion batteries*. **Journal of Power Sources** 114, 228-236, 2003.
- 143 Shim J, Striebel KA. *Electrochemical characterization of thermally oxidized natural graphite anodes in lithium-ion batteries*. **Journal of Power Sources** 164, 862-867, 2007.
- 144 Peled E, Menachem C, Bar-Tow D, Melman A. *Improved graphite anode for lithium-ion batteries chemically*. **Journal of Electrochemical Society** 143, L4-L7, 1996.
- 145 Buqa H, Golob P, Winter M, Besenhard JO. *Modified carbons for improved anodes in lithium ion cells*. **Journal of Power Sources** 97-98, 122-125, 2001.

- 146 Tanaka H, Osawa T, Moriyoshi Y, Kurihara M, Maruyama S, Ishigaki T. *Improvement of the anode performance of graphite particles through surface modification in RF thermal plasma*. **Thin Solid Films** 457, 209-216, 2004.
- 147 Tanaka H, Xu JY, Kurihara M, Maruyama S, Ohashi N, Moriyoshi Y, Ishigaki T. *Anomalous improvement of the electrochemical properties of mesocarbon microbeads by Ar-H₂-SF₆ thermal plasma treatment*. **Carbon** 42, 3229-3235, 2004.
- 148 Xu JY, Tanaka H, Kurihara M, Maruyama S, Moriyoshi Y, Ishigaki T. *Influence of Ar-H₂-SF₆ plasma on the surface structure and electrochemical properties of mesocarbon microbeads*. **Solid State Ionics** 172, 231-233, 2004.
- 149 Shi L, Wang Q, Li H, Wang Z, Huang X, Chen L. *Electrochemical performance of Ni-deposited graphite anodes for lithium secondary batteries*. **Journal of Power Sources** 102, 60-67, 2001.
- 150 Kuwabata S, Tsumura N, Goda S, Martin CR, Yoneyama H. *Charge-Discharge properties of composite of synthetic graphite and Poly(3-n-hexylthiophene) as an anode active material in rechargeable lithium-ion batteries*. **Journal of the Electrochemical Society** 145, 1415-1420, 1998.
- 151 Baek JK, Lee HY, Jang SW, Lee SM. *Electrochemical performance of modified synthetic graphite for Lithium ion batteries*. **Journal of Material Science** 40, 347-353, 2005.

- 152 Vetter J, Novák P. *Novel alkyl methyl carbonate solvents for lithium-ion batteries*. **Journal of Power Sources** 119-121, 338-342, 2003.
- 153 Vetter J, Buqa H, Holzapfel M, Novak P. *Impact of co-solvent chain branching on lithium-ion battery performance*. **Journal of Power Sources** 146, 355-359, 2005.
- 154 Li MQ, Qu MZ, He XY, Yu ZL. *Effects of electrolytes on the electrochemical performance of Si/graphite/disordered carbon composite anode for lithium-ion batteries*. **Electrochimica Acta** 54, 4506-4513, 2009.
- 155 Van Krevelen DW. *Coal*, Elsevier, Amsterdam, 8, 777-808, 1993.
- 156 Mochida I, Ohtsubo R, Takeshita K. *Catalytic graphitization of non-graphitizable carbon by chromium and manganese oxides*. **Carbon** 18, 117-123, 1980.
- 157 Oya A, Otani S. *Catalytic graphitization of carbons by various metals*. **Carbon** 17, 131-137, 1979.
- 158 Dhakate SR, Mathur RB, Bahl OP. *Catalytic effect of iron oxide on carbon/carbon composites during graphitization*. **Carbon** 35, 1753-1756, 1997.

- 159 Yu JK, Ueno S, Li HX, Hiragushi K. *Improvement of graphitization of isotropic carbon by Al_2O_3 formed from Aluminium chelate compound.* **Journal of the European Ceramic Society** 19, 2843-2848, 1999.
- 160 Wang Y, Korai Y, Mochida I, Nagayama K, Hatano H, Fukuda N. *Modification of synthetic mesophase pitch with iron oxide, Fe_2O_3 .* **Carbon** 39, 1627-1634, 2001.
- 161 Oberlin A, Rouchy JP. *Transformation des carbones non graphitables par traitement thermique en presence de Fe.* **Carbon** 9, 39-46, 1971.
- 162 Narciso-Romero FJ, Rodríguez Reinoso F, Díez MA. *Influence of the carbon material on the syntesis of silicon carbide.* **Carbon** 37, 1771-1778, 1999.
- 163 Narciso-Romero FJ, Rodríguez Reinoso F. *Synthesis of SiC from rice husks catalysed by iron, cobalt or nickel.* **Journal of Materials Science** 31, 779-784, 1996.
- 164 Zerda W, Gruber T. *Raman studies of kinetic of graphitization of carbon blacks.* **Rubber Chemistry and Technology** 73, 289-292, 2000.
- 165 Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. *Effect of various treatments on carbon fiber surfaces studied by Raman microprobe spectrometry.* **Applied Spectroscopy** 52, 356-360, 1998.

- 166 Cabielles M. *Reutilización de inquemados de cenizas volantes como precursores para la preparación de materiales graníticos*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2006.
- 167 Cabielles M, García AB, Montes-Morán MA. *Conductividad eléctrica de materiales grafíticos preparados a partir de inquemados de cenizas volantes*. Libro de Resúmenes de la VIII Reunión del Grupo Español del Carbón, Eds. C Moreno, MV López, F Carrasco, MA Álvarez, I Bautista, MA Ferro, FJ Maldonado y J Rivera, Universidad Internacional de Andalucía y Grupo de Investigación en Materiales de Carbón de las Universidades de Granada y Jaén, Baeza (Jaén), 129-130, 2005.
- 168 Celzard A, Mareché JF, Payot F, Bégin D, Furdim G. *Electrical conductivity of anthracites as a function of heat treatment temperature*. **Carbon** 38, 1207-1215, 2000.
- 169 García AB, Cameán I, Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Palacios JM, Moliner R. *The graphitization of carbon nanofibers produced by catalytic decomposition of natural gas*. **Carbon** 47, 2563-2570, 2009.
- 170 www.timcal.com
- 171 Ng SH, Vix-Guterl C, Bernardo Ph, Tran, N, Ufheil J, Buqa H, Dentzer J, Gadiou R, Spahr ME, Goers D, Novák P. *Correlation between surface properties of graphite and the first cycle specific charge loss in lithium-ion batteries*. **Carbon** 47, 705-712, 2009.

- 172 Arrebola JC, Caballero A, Hernán L, Morales J. *Graphitized carbons of variable morphology and cristallinity: a comparative study of their performance in lithium cells.* **Journal of the Electrochemical Society** 156, A986-A992, 2009.
- 173 Balasooriya NWB, Touzain Ph, Bandaranayake PWSK. *Lithium electrochemical intercalation into mechanically and chemically trated Sri Lanka natural graphite.* **Journal of Physics and Chemistry** 67, 1213-1217, 2006.
- 174 Zheng T, Dahn JR. *The effect of turbostratic disorder on the staging transitions in lithium intercalated graphite.* **Synthetic Metals** 73, 1-7, 1995.
- 175 Joho F, Rykart B, Blome A, NÓvak P, Wilhelm H, Spahr ME. *Relation between surface properties, pore structure and first-cycle charge loss of graphite as negative electrode in lithium-ion batteries.* **Journal of Power Sources** 97-98, 78-82, 2001.
- 176 Zhao H, Ren J, He X, Li J, Jiang Ch, Wan Ch. *Modification of natural graphite for lithium ion batteries.* **Solid State Sciences** 10, 612-617, 2008.
- 177 Mochida I, Ku CH, Korai Y. *Anodic performance and insertion mechanism of hard carbons prepared from synthetic isotropic pitches.* **Carbon** 39, 339-410, 2001.

- 178 Zhang Y, Lu Z, Maroto-Valer MM, Andresen JM, Schobert HH. *Comparison of high-unburned-carbon fly ash from different combustor types and their steam activated products.* **Energy & Fuels** 17, 369-377, 2003.
- 179 Sano M, Sato N, Inokuchi H, Tamura S. *The electrical conductivity of graphite filaments and their alkali-metal intercalation compounds.* **The Chemical Society of Japan** 54, 2610-2612, 1981.
- 180 Flandrois S, Simon B. *Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries.* **Carbon** 37, 165-180, 1999.
- 181 Endo M, Kim YA, Hayashi T, Yanagisawa T, Muramatsu H, Ezaka M. *Microstructural changes induced in “stacked cup” carbon nanofibers by heat treatment.* **Carbon** 41, 1941-1947, 2003.
- 182 Kuvshinov GG, Chukanov IS, Krutsky YL, Ochkov VV, Zaikovskii VI, Kuvshinov DG. *Changes in the properties of fibrous nanocarbons during high temperature heat treatment.* **Carbon** 47, 215-225, 2009.
- 183 García AB, Cameán I, Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R. *The graphitization of carbon nanofibers produced by catalytic decomposition of methane: Synergetic effect of inherent Ni and Si.* **Fuel** 89, 2160-2162, 2010.
- 184 Emmerich FG, *Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons.* **Carbon** 33, 1709-1715, 1995.

- 185 Zerda W, Gruber T. *Raman studies of kinetic of graphitization of carbon blacks*. **Rubber Chemistry and Technology** 73, 289-292, 2000.
- 186 Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. *Effect of various treatments on carbon fiber surfaces studied by Raman microprobe spectrometry*. **Applied Spectroscopy** 52, 356-360, 1998.
- 187 Katagiri G, Ishida H, Ashitani A. *Raman spectra of graphite edge planes*. **Carbon** 26, 565-571, 1998.
- 188 Afanasyeva NI, Jawhari T, Klimenko IV, Shuravleva TS. *Micro-Raman spectroscopy measurements on carbon fibers*. **Vibrational Spectroscopy** 11, 79-83, 1996.
- 189 Nistor LC, Van Landuyt J, Ralchenko VG, Kononenko TV, Obraztsova ED, Strelnitsky VE. *Direct observation of laser-induced crystallization of A-C-H films*. **Applied Physics** A58, 137-144, 1994.
- 190 Beny C, Rouzaud JN. *Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectroscopy*. **Scanning Electron Microscopy**, 119-132, 1985.
- 191 Maldonado-Hödar FJ, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J, Hanzawa Y, Yamada Y. *Catalytic graphitization of carbon aerogels by transition metals*. **Langmuir** 2000, 4367-4373, 2000.

- 192 Zhou H, Yu Q, Peng Q, Wang H, Chen J, Luang Y. *Catalytic graphitization of carbon fibers with electrodeposited Ni-B alloy coating. **Materials Chemistry and Physics** 110, 434-439, 2008.*
- 193 Milewski JV, Gac FD, Petrovic JJ, Skaggs SR. *Growth of beta-silicon carbide whiskers by the VLS process. **Journal of Materials Science** 20, 1160-1166, 1985.*
- 194 Cameán I, García AB, Rouzaud JN, Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R. *HRTEM studies of materials prepared by HTT of carbon nanofibers from catalytic decomposition of methane. **Carbon**, 2011 (enviada).*
- 195 Aurbach D, Teller H, Levi E. *Morphology/behaviour relationship in reversible electrochemical lithium insertion into graphitic materials. **Journal of the Electrochemical Society** 149, A1255-A1266, 2002.*
- 196 Wang X, Gai GS, Yang YF, Shen WC. *Preparation of natural microcrystalline graphite with sphericity and narrow size distribution. **Powder Technology** 181, 51-56, 2008.*
- 197 Wu XL, Liu Q, Guo YG, Song WG. *Superior performance of carbon nanospring as anode materials for lithium-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, 1468-1471, 2008.*

-
- 198 Zaghbi K, Brochu F, Guerfi A, Kinoshita K. *Effect of particle size on lithium intercalation rates in natural graphite*. **Journal of Power Sources** 103, 140-146, 2001.
- 199 Zaghbi K, Song X, Guerfi A, Kostecki R, Kinoshita K. *Effect of particle morphology on lithium intercalation rates in natural graphite*. **Journal of Power Sources** 124, 505-512, 2003.
- 200 Sivakkumar SR, Nerkar JY, Pandolfo AG. *Rate capability of graphite materials as negative electrodes in lithium-ion capacitors*. **Electrochimica Acta** 55, 3330-3335, 2010.
- 201 Arico AS, Bruce P, Scrosati B, Tarascon JM, Van Schalkwijk W. *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. **Nature Materials** 4, 366-377, 2005.

PUBLICACIONES

PUBLICACIONES

➤ **REVISTAS INTERNACIONALES**

García AB, Cameán I, Suelves I, Pinila JL, Lázaro MJ, Palacios JM, Moliner R. *The graphitization of carbon nanofibers produced by the catalytic decomposition of natural gas.* **Carbon** 47, 2563-2570, 2009.

Camean I, Lavela P, Tirado JL, García AB. *On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries.* **Fuel** 89, 986-991, 2010.

García AB, Cameán I, Pinila JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R. *The graphitization of carbon nanofibers produced by catalytic decomposition of methane: Synergetic effect of the inherent Ni and Si.* **Fuel** 89, 2160-2162, 2010.

Rodrigues S, Suárez-Ruiz I, Marques M, Flores D, Camean I, García AB. *Development of graphite-like particles from high temperature treatment of carbonized anthracites.* **International Journal of Coal Geology** 85, 219-226, 2011.

Camean I, García AB. *Graphite materials prepared by HTT of unburned carbon from coal combustion fly ashes: performance as anodes in lithium-ion batteries*. **Journal of Power Sources**, 2011 (doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.041).

Rodríguez E, Cameán I, García R, García AB. *Boron-doped carbon foams: graphitization and performance as anodes in lithium-ion batteries*. **Electrochimica Acta**, 2011 (enviado).

Cameán I, García AB, Rouzaud JN, Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R. *HRTEM studies of materials prepared by HTT of carbon nanofibers from catalytic decomposition of methane*. **Carbon**, 2011 (enviado).

➤ **VOLÚMENES COLECTIVOS**

Camean I, Lavela P, Tirado JL, García AB. *Ánodos para baterías de ión-litio a partir de antracitas*. Libro de Resúmenes de la IX Reunión del Grupo Español del Carbón, Eds. JA Adánez, R Moliner, LF de Diego, F García, MP Gayán, MT Izquierdo, MJ Lázaro y I Suelves, Instituto de Carboquímica (CSIC), Zaragoza (España), 135-136, 2007.

García AB, Cameán I, Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Palacios JM, Moliner R. *Carbon nanofiber from the catalytic decomposition of natural gas as precursors of graphite materials*. CD-Rom Carbon '09, The Annual World Conference on Carbon, Biarritz, 2009.

Rodrigues S, Suárez-Ruiz I, Marques M, Cameán I, García AB. *Characterization of graphite-like particles from carbonized anthracites*. Proceedings of the Joint 61st ICCP / 26th TSOP Meeting, Gramado/Portoalegre (Brasil), 2009.

Cameán I, Alonso N, García AB, Gilarranz M, Eser S, Rodríguez J. *Polyethylene-based materials as anode anodes for lithium ion batteries*. Proceedings of the CESEP'09, Torremolinos (España), 2009.

Calvillo L, Calderón JC, Celorrio V, García AB, Cameán I, Lázaro MJ, Pastor E. *Efecto de diferentes tratamientos de grafitización del soporte sobre la actividad de electrocatalizadores para pilas de combustible de baja temperatura*. Actas de la XXX Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ y X Encuentro Ibérico de Electroquímica, Tenerife (España), 2009.

I Cameán, AB García, I Suelves, JL Pinilla, MJ Lázaro, R Moliner *Grafitización de nanofibras de carbono producidas mediante descomposición catalítica de metano: Influencia del silicio*. Libro de Resúmenes de la X Reunión del Grupo Español del Carbón, Eds. MJ Martín, MJ Lázaro, MA Lillo, JA Menéndez, M Poch y M Sánchez, Universidad de Girona-Lequia, CSIC, Universidad de Alicante y Universidad de Granada, 57-58, Gerona (España), 2010.

I Cameán, AB García. *Materiales grafiticos preparados a partir de inquemados de cenizas volantes: Aplicación como ánodos en baterías de ión-litio*. Libro de Resúmenes de la X Reunión del Grupo Español del Carbón, Eds. MJ Martín, MJ Lázaro, MA Lillo, JA Menéndez, M Poch y M Sánchez, Universidad de Girona-

Lequia, CSIC, Universidad de Alicante y Universidad de Granada, 315-316, Gerona (España), 2010.

E Rodríguez, I Cameán, R García, AB García. *Espumas de carbono dopadas con boro: Grafitización y aplicación como ánodos en baterías de ión-litio*. Libro de Resúmenes de la X Reunión del Grupo Español del Carbón, Eds. MJ Martín, MJ Lázaro, MA Lillo, JA Menéndez, M Poch y M Sánchez, Universidad de Girona-Lequia, CSIC, Universidad de Alicante y Universidad de Granada, 329-330, Gerona (España), 2010.

L Calvillo, JC Calderón, V Celorrio, AB García, I Cameán, E Pastor, MJ Lázaro. *Influencia del tratamiento térmico del soporte en las propiedades de electrocatalizadores para pilas de combustible*. Libro de Resúmenes de la X Reunión del Grupo Español del Carbón, Eds. MJ Martín, MJ Lázaro, MA Lillo, JA Menéndez, M Poch y M Sánchez, Universidad de Girona-Lequia, CSIC, Universidad de Alicante y Universidad de Granada, 305-306, Gerona (España), 2010.

I Suelves, R Utrilla, JL Pinilla, MJ Lázaro, R Moliner, I Cameán, AB García. *Preparación y caracterización de materiales compuestos poliméricos con nanofibras de carbono obtenidas mediante descomposición catalítica de metano*. Libro de Resúmenes de la X Reunión del Grupo Español del Carbón, Eds. MJ Martín, MJ Lázaro, MA Lillo, JA Menéndez, M Poch y M Sánchez, Universidad de Girona-Lequia, CSIC, Universidad de Alicante y Universidad de Granada, 85-86, Gerona (España), 2010.

I Suelves, R Utrilla, JL Pinilla, MJ Lázaro, R Moliner, I Cameán, AB García. *Producción de material carbonoso nanoestructurado de alto valor añadido mediante descomposición catalítica de metano: futuras aplicaciones*. Actas de la Reunión. XI Congreso Nacional de Materiales, Zaragoza (España)), 2010.