



TESIS DOCTORAL

**MATERIALES ANÓDICOS ALTERNATIVOS
PARA EL DESARROLLO DE BATERÍAS DE
IÓN-LITIO SOSTENIBLES**

**Nuria Cuesta Pedrayes
2016**



UNIVERSIDAD DE OVIEDO
Departamento de Energía

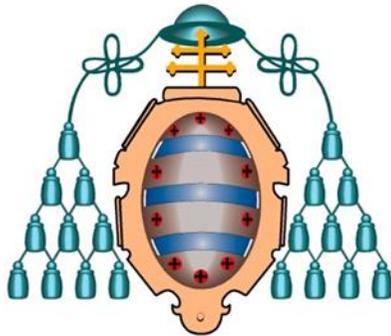


INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Energía

PROGRAMA DE DOCTORADO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA



**MATERIALES ANÓDICOS ALTERNATIVOS
PARA EL DESARROLLO DE BATERÍAS DE
IÓN-LITIO SOSTENIBLES**

TESIS DOCTORAL

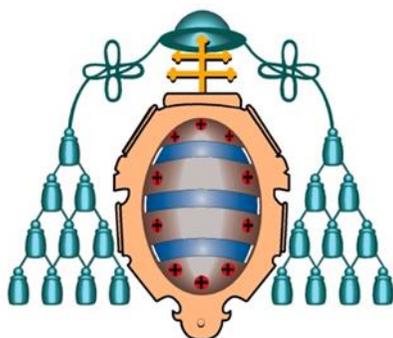
Nuria Cuesta Pedrayes

2016

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Energía

PROGRAMA DE DOCTORADO DE INGENIERÍA ENERGÉTICA



**MATERIALES ANÓDICOS ALTERNATIVOS
PARA EL DESARROLLO DE BATERÍAS DE
IÓN-LITIO SOSTENIBLES**

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

Instituto Nacional del Carbón, 2016

The storage battery is, in my opinion, a catchpenny, a sensation, a mechanism for swindling the public by stock companies. The storage battery is one of those peculiar things which appeals to the imagination, and no more perfect thing could be desired by stock swindlers than that very selfsame thing.

Just as soon as a man gets working on the secondary battery it brings out his latent capacity for lying.

Scientifically, storage is all right, but, commercially, as absolute a failure as one can imagine.

El acumulador de energía [batería] es, en mi opinión, una baratija, una sensación, un mecanismo de las empresas para estafar al público. El acumulador de energía es una de esas cosas peculiares que apelan a la imaginación, y los estafadores de estas compañías no podrían desear nada más perfecto que esto en sí mismo.

Tan pronto como un hombre se pone a trabajar en baterías secundarias, se pone de manifiesto la capacidad latente de este para mentir.

Científicamente, el almacenamiento de energía está bien, pero, comercialmente, es un fracaso tan absoluto como uno puede imaginar.

Thomas Edison

17 de Febrero de 1883

The Electrician (Londres)

A mis padres

Incondicional [adj]. Absoluto, sin restricción alguna

Índice General

AGRADECIMIENTOS	V
RESUMEN	VII
ABSTRACT	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABLAS.....	XIV
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.....	XIVI
PRÓLOGO.....	XIX
1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	3
1.1. Almacenamiento de energía	3
1.2. Baterías: conceptos generales	5
1.3. Baterías de ión-litio	6
1.3.1. <i>Antecedentes</i>	<i>6</i>
1.3.2. <i>Funcionamiento y materiales.....</i>	<i>8</i>
1.3.3. <i>Aplicaciones y problemática</i>	<i>12</i>
2. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO	21
2.1. Hipótesis de partida	21
2.2. Objetivos	22
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
3.1. Materiales: preparación y nomenclatura.....	27
3.1.1. <i>Bionanofibras de carbono y bionanofibras de grafito (Capítulo 4)</i>	<i>27</i>
3.1.2. <i>Grafito sintético (Capítulos 4, 5) y aglomerantes (Capítulos 5, 6).....</i>	<i>31</i>
3.1.3. <i>Materiales de silicio, de carbono y aditivos conductores (Capítulo 6)</i>	<i>31</i>

3.2. Técnicas de caracterización.....	35
3.2.1. <i>Análisis elemental: metales.....</i>	35
3.2.2. <i>Difracción de rayos X.....</i>	35
3.2.3. <i>Espectroscopía Raman.....</i>	37
3.2.4. <i>Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....</i>	39
3.2.5. <i>Isotermas de adsorción de N₂.....</i>	39
3.2.6. <i>Análisis termogravimétrico.....</i>	40
3.3. Electroodos de trabajo.....	40
3.3.1. <i>Preparación y denominación.....</i>	40
3.3.2. <i>Caracterización morfológica: microscopía electrónica de barrido.....</i>	42
3.4. Celdas electroquímicas.....	42
3.4.1. <i>Montaje y ensamblado.....</i>	42
3.4.2. <i>Ciclado galvanostático.....</i>	43
3.4.3. <i>Voltametría cíclica.....</i>	45
3.5. Cuadro resumen.....	46
4. BIONANOFIBRAS DE GRAFITO: PREPARACIÓN Y APLICACIÓN EN ÁNODOS DE BATERÍAS DE IÓN-LITIO.....	49
4.1. Introducción y antecedentes.....	49
4.1.1. <i>Nanofilamentos de carbono: descripción.....</i>	49
4.1.2. <i>Nanofibras de grafito: producción y propiedades.....</i>	52
4.1.3. <i>Materiales gráfiticos: mecanismo de intercalación electroquímica de iones litio.....</i>	55
4.1.4. <i>Nanofibras de grafito: ánodos en baterías de ión-litio.....</i>	58
4.1.5. <i>Biogás: fuente de nanofibras de carbono.....</i>	58
4.2. Publicaciones.....	60
4.2.1. <i>Publicación I: Catalytic decomposition of biogas to produce hydrogen rich fuels for SI engines and valuable nanocarbons.....</i>	60
4.2.2. <i>Publicación II: Graphitic nanomaterials from biogas-derived carbon nanofibers.....</i>	71
4.2.3. <i>Publicación III: Graphitized biogas-derived carbon nanofibers as anodes for lithium-ion batteries.....</i>	79
4.3. Alcance de los resultados.....	88
4.3.1. <i>Patente de invención (Publicación IV): Procedimiento de preparación de nanofibras de grafito a partir de biogás.....</i>	89

5. HIDROCOLOIDES: AGLOMERANTES EN ÁNODOS DE BATERÍAS DE IÓN-LITIO	109
5.1. Introducción y antecedentes	109
5.1.1. <i>Aglomerante fluoruro de polivinilideno: problemática.....</i>	<i>109</i>
5.1.2. <i>Hidrocoloides: aspectos generales.....</i>	<i>111</i>
5.1.3. <i>Hidrocoloides como aglomerantes: estado actual del tema ...</i>	<i>115</i>
5.2. Publicación V: <i>Hydrocolloids as binders for graphite anodes of lithium-ion batteries</i>	117
5.3. Alcance de los resultados.....	128
6. ÁNODOS DE SILICIO/CARBONO PARA BATERÍAS DE IÓN-LITIO.....	133
6.1. Introducción y antecedentes	133
6.1.1. <i>Silicio: mecanismo de inserción electroquímica de iones litio</i>	<i>133</i>
6.1.2. <i>Ánodos de silicio: problemática y alternativas</i>	<i>137</i>
6.1.3. <i>Ánodos de materiales compuestos silicio/carbono</i>	<i>138</i>
6.1.4. <i>Importancia del aglomerante en los ánodos de silicio.....</i>	<i>139</i>
6.1.5. <i>Estrategias de ciclado de ánodos de silicio</i>	<i>140</i>
6.2. Publicación VI (en preparación): <i>Silicon/carbon nanofiber composites as anodes for lithium-ion batteries: a study of the overall influence of preparation, composition and cycling conditions</i>	142
6.2.1. <i>Influencia de la naturaleza del silicio y del aglomerante</i>	<i>142</i>
6.2.2. <i>Influencia del método de preparación de la mezcla activa silicio/material de carbono</i>	<i>147</i>
6.2.3. <i>Influencia del material de carbono y la proporción de nSi.....</i>	<i>153</i>
6.2.4. <i>Influencia de la ventana de potencial aplicada</i>	<i>160</i>
7. CONCLUSIONES GENERALES.....	169
REFERENCIAS.....	171

Agradecimientos

Allá por el otoño de 2011, casi por casualidad, comenzaba mi relación con la investigación de la mano de la Dra. Ana Beatriz García Suárez. Para ella, con el permiso de los Directores de esta Tesis, es el mayor de mis agradecimientos hoy, por confiar en mí, por su apoyo constante, por su dedicación y por su cercanía y, por encima de todo, por su enorme generosidad. Ella es la responsable del gran ambiente de trabajo que se respira en el grupo de investigación MATENERCAT.

A ella también le debo la suerte de haber contado con los Dres. Ignacio Cameán Martínez y Alberto E. Ramos Alonso en este camino. Ellos son los Directores de esta Tesis, a los cuales les quiero agradecer su constante e incansable ayuda, su comprensión y su trato, haciéndome sentir valorada y motivada en todo momento. El desarrollo de esta Tesis Doctoral ha sido toda una experiencia que trasciende lo laboral, y lo ha sido por haberlo hecho a vuestro lado. Trabajar con todos vosotros ha sido un verdadero lujo difícil de superar.

Quiero agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad la concesión de una beca predoctoral FPI (BES-2012-052711) en el marco del Proyecto 'Grafito sintético preparado a partir de nanofibras de carbono procedentes de biogás para aplicación como ánodo en baterías de ión-litio' (ENE2011-28318) que me ha permitido el desarrollo de este trabajo, así como al Consejo Superior de Investigaciones Científicas y, especialmente, al Instituto Nacional del Carbón, por permitirme desarrollar mi trabajo en sus instalaciones. A la Universidad de Oviedo, por la formación recibida y, especialmente, al Dr. J. Carlos Luengo García, Tutor de esta Tesis, por su diligencia y disponibilidad.

A Carmen, Cris, Jorge y Samuel, compañeros con los que tengo o he tenido el gusto de coincidir en el grupo MATENERCAT, quiero agradecerles los momentos compartidos y la ayuda y colaboración prestada en el día a día. Hemos compartido muchas horas de laboratorio pero también muchos y muy buenos momentos de desconexión. Quiero hacer extensivo este agradecimiento al resto de compañeros del INCAR con los que he compartido despacho, cafés, comedor, congresos, viajes, conversaciones... y en definitiva, todo aquello que hace que los días aquí sumen. También me gustaría agradecer a todo el personal del centro su colaboración y ayuda.

Fuera del INCAR, mis amigos me han permitido mantener el equilibrio y me han ayudado a fijar la atención en lo que de verdad importa. Gracias por las

'terapias' semanales tan necesarias para llegar a donde ahora me encuentro, y gracias por tantos ratos de felicidad...

A todo mi entorno familiar, por cuidarme siempre. La familia, sin duda, es lo más importante, y yo he tenido una suerte inmensa con la mía. No quiero dejar de mencionar a Fran, porque tener un hermano es una de las mejores experiencias de la vida y una fuente inagotable de consejos, apoyo y ayuda, y así ha sido durante estos años. Y, por supuesto, a mis padres, porque si hoy estoy aquí, es gracias a vuestro esfuerzo y vuestro sacrificio. El apoyo, la confianza y el amor que me dais son los sentimientos más incondicionales que haya conocido jamás. Sois mi mayor orgullo.

*Llegados a este punto, solo me queda darle las gracias a Richi, porque si alguien conoce todo detalle de esta Tesis, ese es él, porque lo ha vivido a mi lado, y porque ahí es donde ha decidido que quiere vivir todo lo que esté por venir. Y yo, junto a él. GRACIAS. Seguiremos *disfrutando del camino*.*

Oviedo, 5 de Septiembre de 2016

[A mi tío Jose, porque sin él, estas últimas semanas hubiesen sido imposibles para nosotras]

Oviedo, 17 de Octubre de 2016

Resumen

Las baterías de ión-litio son la alternativa más atractiva y realista para el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala que permitan la implantación general de las fuentes de energía renovable así como la consolidación del vehículo eléctrico. No obstante, es necesaria la identificación de nuevos materiales para los electrodos (activos, aditivos conductores, aglomerantes) que mejoren las prestaciones de estas baterías sin aumentar el coste y respetando los principios de sostenibilidad. Por tanto, el **Objetivo Final** de esta **Tesis Doctoral** es desarrollar ánodos eficientes para baterías de ión-litio que permitan incrementar la energía y la potencia así como la vida útil de estos dispositivos, minimizando el impacto medioambiental asociado a su fabricación, utilización y posterior reciclado. Para ello, el trabajo se ha estructurado en tres actividades que están relacionadas con los Objetivos Específicos planteados.

En una primera actividad se prepararon nanomateriales grafiticos (nanofibras de grafito) mediante tratamiento térmico, a alta temperatura, de nanofibras de carbono producidas en la descomposición catalítica de biogás, una fuente de energía renovable. Las nanofibras de grafito con una estructura tridimensional muy ordenada se utilizaron como material activo en ánodos de baterías de ión-litio. Las prestaciones electroquímicas de estos nanomateriales son comparables e incluso superiores, a altas intensidades de corriente eléctrica, a las del grafito sintético de tamaño micrométrico que se produce a partir de combustibles fósiles, y se utiliza masivamente en las baterías de ión-litio comerciales. El tamaño de partícula nanométrico reduce el tiempo de difusión de los iones Li^+ durante los procesos de intercalación/desintercalación, permitiendo cargas y descargas más rápidas, lo que hace que las nanofibras de grafito sean potenciales candidatos para ánodos de baterías de ión-litio de alta potencia.

A continuación, se estudiaron una serie de hidrocoloides, en concreto, biopolímeros de origen natural, inocuos y biodegradables, entre ellos carboximetilcelulosa sódica, alginato sódico, goma xantana y goma guar como aglomerantes alternativos al poli(fluoruro de vinilideno), polímero sintético fluorado, usado comúnmente en los ánodos de las baterías de ión-litio. De los estudios electroquímicos, a distintas intensidades de corriente y concentraciones de aglomerante, se puede concluir que las prestaciones electroquímicas de ánodos de grafito sintético con los hidrocoloides de estructura lineal y el polímero fluorado son comparables, lo que demuestra la

viabilidad de utilizar dichos biopolímeros para esta aplicación. Además, la cantidad de aglomerante necesaria para el correcto funcionamiento del electrodo es más pequeña, lo que unido a su menor precio y a la posibilidad de utilizar agua en lugar de un disolvente orgánico, supone una importante reducción de costes así como del impacto ambiental provocado por estos dispositivos.

Por último, y con la finalidad de conseguir materiales anódicos que permitan mejorar las prestaciones de las baterías de ión-litio en cuanto a energía y potencia, pero manteniendo los principios de sostenibilidad, se prepararon materiales compuestos silicio/nanofibras de carbono mediante diferentes procedimientos. Estos materiales se utilizaron como mezcla activa en los electrodos, aprovechando que la capacidad teórica del silicio es diez veces mayor que la correspondiente al grafito, y que las nanofibras de carbono actúan como matriz para acomodar los cambios de volumen asociados al proceso de *litiación/deslitiación* del silicio que provoca el deterioro progresivo del electrodo. Una vez optimizada la preparación del electrodo en cuanto a tipo y proporción de los diferentes componentes (mezcla Si/C activa, aglomerante, aditivo conductor) así como la ventana de potencial aplicada durante el ciclado, se puede concluir que los electrodos formados por una mezcla activa nanosilicio/nanofilamentos de carbono procedentes del biogás con una cierta área superficial y porosidad, carboximetilcelulosa sódica como aglomerante y *carbon black* como aditivo conductor son los más adecuados. Así, se han registrado valores de capacidad específica 2,5 veces superior al electrodo de grafito, con retenciones de la capacidad y eficacia comparables, e incluso hasta 5 veces mayor a intensidades de corriente muy altas, lo que supone un notable incremento de la densidad de energía y de potencia de la batería. Todo ello ha sido posible, además, mediante un proceso de preparación del material compuesto Si/C fácilmente escalable.

Abstract

Lithium-ion batteries are the most attractive and feasible alternative for the development of massive electrical energy storage systems to allow the implementation of renewable energy sources as well as the electric vehicle. Nevertheless, it is necessary to identify new eco-friendly electrode materials (active materials, conductive additives and binders) capable of improving the performance of the batteries without increasing the cost. Therefore, the **Main Objective** of this **Thesis** is to develop efficient anodes for lithium-ion batteries which increase the energy and power as well as the useful life of these devices, reducing the environmental impact associated with their manufacture, use and subsequent recycling. To achieve this goal, the work is organized in three activities that are related to the Specific Objectives set out.

In a first activity, graphitic nanomaterials (graphite nanofibers) were prepared by heat treatment at high temperatures of carbon nanofibers produced in the catalytic decomposition of biogas, a renewable energy source. Graphite nanofibers with a highly-developed three-dimensional structure were used as anode active material for lithium-ion batteries. The electrochemical performance of these nanomaterials is comparable, or even superior at high-density currents, to that of oil-derived micrometric graphite, which is used on a large scale for lithium-ion batteries. The nanometric particle size reduces the diffusion time of the Li^+ ions along the intercalation/deintercalation processes, allowing faster charge/discharge rates, thus making these graphite nanofibers potential candidates for anodes of high-power lithium-ion batteries.

Afterwards, a series of hydrocolloids, more specifically, natural, safe and biodegradable biopolymers, among them sodium carboxymethyl cellulose, sodium alginate, xanthan gum and guar gum, were employed as an alternative to polyvinylidene difluoride, synthetic fluorinated polymer commonly used as binder in anodes for lithium-ion batteries. From the electrochemical studies at different current rates and binder concentrations it can be concluded that the electrochemical performance of the synthetic graphite anodes with hydrocolloids with a linear structure or with the fluorinated polymer are comparable, proving the viability of the named for this application. Furthermore, the required amount of hydrocolloid for a proper electrode performance is smaller, which together with their lower prices and the possibility of using water instead of an organic solvent, would reduce costs as well as the environmental impact caused by these devices.

Finally, new silicon/carbon nanofiber materials were prepared by different methods, aiming to obtain new anodic materials able to improve the performance of lithium-ion batteries in terms of energy and power while maintaining the principles of sustainability. These materials were used as active mixtures in the electrodes, taking advantage of the theoretical capacity of silicon, which is 10 times higher than that of graphite, and the capability of the nanofibers to act as a matrix to accommodate the volume changes associated with the *lithiation/de-lithiation* process in silicon, that causes a progressive degradation of the electrode. Once the electrode preparation was optimized in terms of type and ratio of the different components (Si/C active mixture, binder, conductive additive), as well as the potential window applied during cycling, it can be concluded that the most suitable electrodes are those with an active mixture made up of nanosilicon/biogas-derived carbon nanofilaments with a certain surface area and porosity, sodium carboxymethyl cellulose as a binder and carbon black as a conductive additive. Thus, specific capacities up to 2.5 times higher than the graphite electrode were registered, with comparable capacity retentions and efficiencies, or even up to 5 times higher at elevated density currents, which implies an outstanding increment of the energy and power densities of the battery. Moreover, all this has been possible through an easily scalable preparation process for the Si/C composites.

Índice de Figuras

Figura I.	<i>Organización de la memoria</i>	XIX
Figura 1.1.	<i>Celda electroquímica genérica</i>	5
Figura 1.2.	<i>Comparación de diferentes tipos de baterías en términos de densidad de energía y energía específica</i>	7
Figura 1.3.	<i>Mecanismo de funcionamiento de una batería de ión-litio</i>	9
Figura 1.4.	<i>Distribución de costes de una batería de ión-litio</i>	11
Figura 3.1.	<i>Horno eléctrico de grafitización Xerion</i>	28
Figura 3.2.	<i>Origen, nomenclatura y aplicación de las bionanofibras de carbono (BCNFs) y las bionanofibras de grafito (BGNFs)</i>	30
Figura 3.3.	<i>Nomenclatura de las mezclas de nSi y material de carbono preparadas por diferentes métodos</i>	34
Figura 3.4.	<i>Perfil de XRD de un grafito sintético</i>	37
Figura 3.5.	<i>Espectro Raman de primer orden de un grafito sintético</i>	38
Figura 3.6.	<i>Celda Swagelok de dos electrodos: representación esquemática</i>	43
Figura 4.1.	<i>Nanofilamentos de carbono con diferentes microestructuras: CNFs (Platelet, Fishbone o Herringbone, Ribbon o Tubular, Helical ribbon) y CNTs (SWCNTs y MWCNTs)</i>	51
Figura 4.2.	<i>Imágenes HRTEM de CNFs tipo Platelet originales (a), y tratadas a 1.000 °C (b), 1.500 °C (c) y 2.800 °C (d)</i>	54
Figura 4.3.	<i>Perfil del primer ciclo de descarga/carga (intercalación/desintercalación de iones Li^+) de un material grafitico</i>	56
Figura 4.4.	<i>Estructura cristalina del compuesto de intercalación LiC_6: vistas (a) paralela y (b) perpendicular de las láminas aromáticas</i>	57

Figura 4.5.	<i>Descomposición catalítica de biogás: combustible para el transporte y nanomaterial de carbono para el almacenamiento de energía.....</i>	<i>59</i>
Figura 5.1a.	<i>Estructura molecular de los hidrocoloides Carboximetilcelulosa y Goma guar.....</i>	<i>113</i>
Figura 5.1b.	<i>Estructura molecular de los hidrocoloides Agar-agar, Carragenato, Alginato y Goma xantana</i>	<i>114</i>
Figura 6.1.	<i>(a) Potencial (V vs Li/Li⁺) vs Capacidad y (b) Capacidad diferencial vs Potencial (V vs Li/Li⁺) de un electrodo de silicio.....</i>	<i>135</i>
Figura 6.2.	<i>Cambios microestructurales experimentados por el silicio durante el proceso de litación/deslitación</i>	<i>141</i>
Figura 6.3.	<i>Ciclado galvanostático a 37,2 mA g⁻¹ de electrodos de nSi o mSi como material activo y XG o Na-CMC como aglomerante en distintas proporciones.....</i>	<i>144</i>
Figura 6.4	<i>Ciclado galvanostático a 37,2 mA g⁻¹ de los electrodos nSi/Na-CMC:20/aditivo:10, siendo el aditivo CB, SG-K o BCNF27*7/28. Comparación con el electrodo sin aditivo conductor nSi/Na-CMC:20</i>	<i>146</i>
Figura 6.5.	<i>Ciclado galvanostático a 100 mA g⁻¹ de electrodos DP, MM y AS.....</i>	<i>149</i>
Figura 6.6.	<i>Capacidad diferencial vs potencial (V vs Li/Li⁺) de electrodos DP (a), MM (b) y AS (c), respectivamente.....</i>	<i>150</i>
Figura 6.7.	<i>Imágenes SEM de electrodos DP (a) 250x y (c) 60.000x; y AS (b) 250x, (d) y (e) 60.000x.....</i>	<i>152</i>
Figura 6.8.	<i>Imágenes SEM/EDX de electrodos (a) DP y (b) AS a 250x.....</i>	<i>153</i>
Figura 6.9.	<i>Ciclado galvanostático a 100 mA g⁻¹ de los electrodos nSi:x/BCNF16/A(CB:10,DP)/Na-CMC:20 (denominación simplificada nSi:x/C). x, proporción de nSi en la mezcla original 10-80 % en peso y C material de carbono. Comparación con el electrodo nSi/Na-CMC:20/CB:10 (denominación simplificada nSi).....</i>	<i>155</i>

- Figura 6.10.** *Ciclado galvanostático a 100 mA g^{-1} de los electrodos $n\text{Si:45/C(CB:10,DP)/Na-CMC:20}$ siendo C el material de carbono (BCNF16/A, BCNF27*/26, PR/28, rGO)..... 158*
- Figura 6.11.** *Ciclado galvanostático a 100 mA g^{-1} del electrodo $n\text{Si:45/BCNF16/A}$ en el rango de potencial $0,9 \text{ V-x mV}$. $x =$ Potencial inferior de corte ($3\text{-}120 \text{ mV}$) 161*
- Figura 6.12.** *Capacidad diferencial vs potencial (V vs Li/Li^+) del electrodo $n\text{Si:45/BCNF16/A}$ aplicando distintos potenciales de corte: (a) ciclo 1, (b) ciclo 2 y (c) ciclo 3..... 162*
- Figura 6.13.** *Ciclado galvanostático a 100 mA g^{-1} y 200 mA g^{-1} del electrodo $n\text{Si:45/BCNF16/A}$ en el rango de potencial $0,08\text{-}0,9 \text{ V vs Li/Li}^+$ 164*

Índice de Tablas

Tabla I.	<i>Publicaciones incluidas en la Memoria e índices de impacto JCR.....</i>	<i>XXI</i>
Tabla II.	<i>Otras publicaciones relacionadas e índices de impacto JCR....</i>	<i>XXII</i>
Tabla 3.1.	<i>Aglomerantes: nomenclatura y procedencia.....</i>	<i>31</i>
Tabla 3.2.	<i>Materiales activos de silicio y de carbono: nomenclatura y procedencia.....</i>	<i>32</i>
Tabla 3.3.	<i>Aditivos conductores: nomenclatura y procedencia</i>	<i>33</i>
Tabla 3.4.	<i>Cuadro resumen del Capítulo 3.....</i>	<i>46</i>
Tabla 5.1.	<i>Hidrocoloides: origen, materia prima y principales aplicaciones</i>	<i>112</i>
Tabla 5.2.	<i>Coste a nivel industrial de algunos de los hidrocoloides estudiados en este trabajo</i>	<i>115</i>
Tabla 6.1.	<i>Volumen de celda unidad y expansión relativa de las aleaciones Li-Si en equilibrio.....</i>	<i>136</i>
Tabla 6.2.	<i>Parámetros electroquímicos del ciclado galvanostático a 100 mA g⁻¹ de los electrodos nSi:x/C(CB:10,DP)/Na-CMC:20.....</i>	<i>154</i>

Abreviaturas y símbolos

AA	Agar-agar
IA	Análisis de isotermas de adsorción de nitrógeno
AS	Adición simple
a-Si	Silicio amorfo
BCNFs	Bionanofibras de carbono (del inglés <i>Bio-Carbon Nanofibers</i>)
BGNFs	Bionanofibras de grafito (del inglés <i>Bio-Graphite Nanofibers</i>)
C	Capacidad máxima teórica del material activo
CAR	Carragenato
CB	Negro de carbono (del inglés <i>Carbon Black</i>)
C_{carga}	Capacidad de carga
CDB	Descomposición catalítica de biogás (del inglés <i>Catalytic Decomposition of Biogas</i>)
C_{desc}	Capacidad de descarga
CDM	Descomposición catalítica del metano (del inglés <i>Catalytic Decomposition of Methane</i>)
CG	Ciclado galvanostático
C_{irr}	Capacidad irreversible
CNFs	Nanofibras de carbono (del inglés <i>Carbon Nanofibers</i>)
CNTs	Nanotubos de carbono (del inglés <i>Carbon Nanotubes</i>)
C_{rev}	Capacidad reversible
c-Si	Silicio cristalino
d₀₀₂	Distancia entre dos planos cristalográficos de la familia (002)
dC (dE)⁻¹	Capacidad diferencial
DEC	Carbonato de dietilo (del inglés <i>Diethyl Carbonate</i>)
DMC	Carbonato de dimetilo (del inglés <i>Dimethyl Carbonate</i>)
DP	Dispersión en 2-propanol
E	Potencial eléctrico
E_c	Eficiencia culómbica
EC	Carbonato de etileno (del inglés <i>Ethylene Carbonate</i>)
EDX	Analizador de energía dispersiva de rayos X (del inglés <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)

EES	Almacenamiento de energía eléctrica (del inglés <i>Electrical Energy Storage</i>)
EV	Vehículo eléctrico (del inglés <i>Electrical Vehicle</i>)
GA	Goma arábica
GG	Goma guar
GNFs	Nanofibras de grafito (del inglés <i>Graphite Nanofibers</i>)
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (del inglés <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
HTT	Tratamiento térmico a alta temperatura (del inglés <i>High Temperature Treatment</i>)
$I_{C/t}$	Intensidad de corriente para una cinética C/t
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (del inglés <i>Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy</i>)
I_D	Intensidad de la banda D del espectro Raman de 1 ^{er} orden
$I_{D'}$	Intensidad de la banda D' del espectro Raman de 1 ^{er} orden
I_D/I_t	Intensidad relativa de la banda D del espectro Raman de 1 ^{er} orden
I_G	Intensidad de la banda G del espectro Raman de 1 ^{er} orden
I_t	Suma de las intensidades de las bandas del espectro Raman de 1 ^{er} orden
JCR	<i>Journal Citation Reports</i>
L_a	Tamaño de cristal en la dirección del eje a (anchura)
L_c	Tamaño de cristal en la dirección del eje c (altura)
LCO	Óxido de litio y cobalto
LFP	Fosfato de litio y hierro
LIB	Batería de ión-litio (del inglés <i>Lithium-Ion Battery</i>)
m	Masa del material activo en el electrodo
MM	Molienda mecánica
mSi	Si cristalino con tamaño de partícula micrométrico
MWCNTs	Nanotubos de carbono de pared múltiple (del inglés <i>Multiwall Carbon Nanotubes</i>)
Na-Alg	Alginato sódico
Na-CMC	Carboximetilcelulosa sódica
NaS	Batería de sulfuro de sodio

Ni-Cd	Batería de níquel-cadmio
Ni-MH	Batería de níquel-hidruro
NMC	Óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto
NMP	1-metil-2-pirrolidona
nSi	Si cristalino con tamaño de partícula nanométrico
Pb-Ácido	Batería de plomo-ácido
PIC	Potencial inferior de corte
PVDF	Poli(fluoruro de vinilideno) (del inglés <i>Poly(vinylidene fluoride)</i>)
R	Retención de la capacidad
rGO	Óxido de grafeno reducido (del inglés <i>Reduced Graphene Oxide</i>)
S_{BET}	Área superficial determinada por el método BET
SEI	Capa pasivante (del inglés <i>Solid Electrolyte Interphase</i>)
SEM	Microscopio electrónico de barrido (del inglés <i>Scanning Electron Microscope</i>)
SG	Grafito sintético (del inglés <i>Synthetic Graphite</i>)
SWCNTs	Nanotubos de carbono de pared única (del inglés <i>Single Wall Carbon Nanotubes</i>)
t	Tiempo necesario para alcanzar la capacidad máxima teórica
TA	Tratamiento ácido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (del inglés <i>Transmission Electron Microscopy</i>),
TGA	Análisis termogravimétrico (del inglés <i>Thermogravimetric analyses</i>)
VC	Voltametría cíclica
W_G	Anchura de la banda G del espectro Raman de 1 ^{er} orden
XG	Goma xantana (del inglés <i>xanthan gum</i>)
XRD	Difracción de rayos X (del inglés <i>X-Ray Diffraction</i>)
ZEBRA	Batería de Na-NiCl ₂
β	Anchura a media altura del pico en un perfil de difracción de rayos X
θ₀₀₂	Ángulo de difracción correspondiente al máximo de la señal (002)
θ₁₁₀	Ángulo de difracción correspondiente al máximo de la señal (110)
λ	Longitud de onda

Prólogo

Esta Memoria engloba el trabajo desarrollado para llevar a cabo la Tesis Doctoral titulada ***Materiales anódicos alternativos para el desarrollo de baterías de ión-litio sostenibles*** cuya finalidad es aumentar la eficiencia y la seguridad de estos dispositivos respetando criterios medioambientales. El trabajo forma parte del Proyecto de I+D+i *Grafito sintético preparado a partir de nanofibras de carbono procedentes de biogás para aplicación como ánodo en baterías de ión-litio* (ENE2011-28318-CO3-02). En cuanto a su estructura, se presenta como un compendio de las publicaciones generadas a partir de este estudio, constituyendo estas el núcleo de la Memoria, que ha sido organizada tal y como se muestra en el esquema de la Figura I.

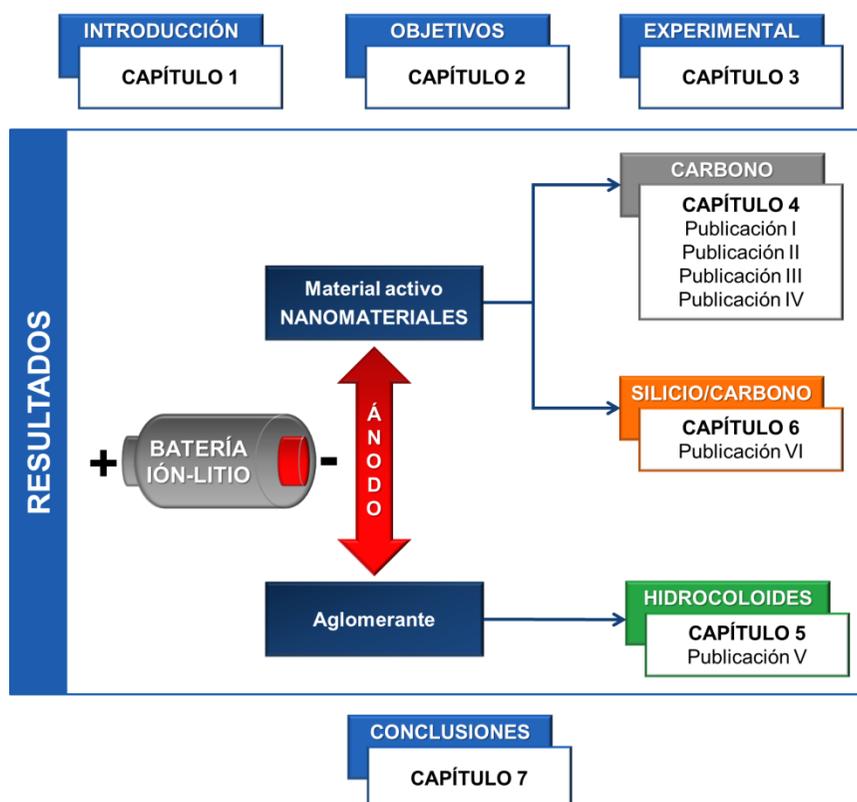


Figura I. Organización de la memoria.

A continuación se describe brevemente el contenido de cada uno de los capítulos que componen la Memoria:

- *Capítulo 1.* Exposición de los antecedentes y estado actual del tema que motivaron la realización de este trabajo, identificando las problemáticas asociadas.
- *Capítulo 2.* Hipótesis de partida, objetivo general de la Tesis y objetivos específicos.
- *Capítulo 3.* Técnicas experimentales empleadas a lo largo del trabajo.
- *Capítulos 4, 5 y 6.* Resultados obtenidos y su discusión haciendo referencia, cada uno de ellos, a uno de los objetivos específicos planteados en el Capítulo 2. Cada uno de estos capítulos se compone de una introducción temática, un repaso de los resultados más relevantes y las principales conclusiones de las publicaciones que se incluyen. Específicamente:
 - El *Capítulo 4* aborda la preparación de nanomateriales de carbono grafiticos, concretamente nanofibras de grafito, y su posterior aplicación como material activo en los ánodos de las baterías de ión-litio. *Publicaciones I, II, III y IV.*
 - El *Capítulo 5* presenta un análisis sobre la influencia del aglomerante, empleado en los ánodos de las baterías de ión-litio para proporcionar cohesión y adhesión, en las prestaciones de las mismas. *Publicación V.*
 - El *Capítulo 6* incluye la preparación de nanomateriales compuestos silicio/carbono y su posterior aplicación como material activo en los ánodos de las baterías de ión-litio. En este caso, la *Publicación VI* está en proceso de preparación para ser enviada a una revista científica acorde al tema.
- *Capítulo 7.* Conclusiones generales de la Tesis Doctoral en relación a los objetivos planteados.

Por último, a modo de resumen, en la Tabla I se recopilan las publicaciones (Título y Referencia) incluidas en los Capítulos 4, 5 y 6 así como el Índice de Impacto según *Journal Citation Reports* (JCR) correspondiente en cada caso. Adicionalmente y de forma paralela al desarrollo de esta memoria, se han llevado a cabo una serie de trabajos en la misma línea de investigación que no han sido incluidos por estar su contenido fuera de los objetivos específicos de la misma. Las publicaciones derivadas de estos trabajos se dan en la Tabla II.

Tabla I. Publicaciones incluidas en la Memoria e índices de impacto JCR*.

Publicación	Índice de Impacto (JCR)
I. <i>Catalytic decomposition of biogas to produce hydrogen rich fuels for SI engines and valuable nanocarbons.</i> International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 15084-15091.	2,930
II. <i>Graphitic nanomaterials from biogas-derived carbon nanofibers.</i> Fuel Processing Technology 152 (2016) 1-6.	3,847**
III. <i>Graphitized biogas-derived carbon nanofibers as anodes for lithium-ion batteries.</i> Electrochimica Acta (2016). DOI 10.1016/j.electacta.2016.10.170	4,803**
IV. <i>Procedimiento de preparación de nanofibras de grafito a partir de biogás.</i> PATENTE DE INVENCIÓN, España 2 540 005 B1, 6 de Abril de 2016; Europa EP14822242.5; PCT/ES2014/070509 Internacional, solicitada.	---
V. <i>Hydrocolloids as binders for graphite anodes of lithium-ion batteries.</i> Electrochimica Acta 155 (2015) 140-147.	4,803
VI. <i>Silicon/carbon nanofiber composites as anodes for lithium-ion batteries: a study of the overall influence of preparation, composition and cycling conditions.</i> En preparación.	---

* Año de la publicación

** Último dato disponible: 2015

Tabla II. Otras publicaciones relacionadas e índices de impacto JCR*.

Publicación	Índice de Impacto (JCR)
VII. <i>Anodic rate performance in lithium-ion batteries of graphite materials based on carbonaceous wastes.</i> Journal of The Electrochemical Society 161 (2014) A2026-A2030.	3,266
VIII. <i>Graphitized stacked-cup carbon nanofibers as anode materials for lithium-ion batteries.</i> Electrochimica Acta 146 (2014) 769-775.	4,504
IX. <i>Is single layer graphene a promising anode for sodium-ion batteries?</i> Electrochimica Acta 178 (2015) 392-397.	4,803
X. <i>Expanded graphitic materials prepared from micro- and nanometric precursors as anodes for sodium-ion batteries.</i> Electrochimica Acta 187 (2016) 496-507.	4,803**

* Año de la publicación

** Último dato disponible: 2015



CAPÍTULO 1

Introducción General

1. Introducción General

1.1. Almacenamiento de energía

Desde finales del siglo pasado se ha puesto gran énfasis en el estudio de fuentes de energía alternativas, renovables y respetuosas con el medio ambiente que sustituyan el actual modelo energético basado en el uso de combustibles fósiles, no renovables y cuyas principales reservas se encuentran en países con una situación geopolítica inestable. Sin embargo, y a pesar de la cercanía del fin del crecimiento de la producción de algunos de estos combustibles, tales como el petróleo, estimada para el año 2020, la demanda mundial continúa en aumento [1], especialmente debido a su utilización en motores de combustión interna para el transporte. De forma inmediata, el uso abusivo de los combustibles fósiles como fuente de energía, tanto para el transporte como para el abastecimiento de la red eléctrica, lleva a nuestra sociedad a padecer graves problemas de salud relacionados con la elevada contaminación en áreas urbanas, en particular, en aquellas con una alta densidad demográfica. Además, las emisiones de CO₂, principal responsable del efecto invernadero (76 %), asociadas al uso de los combustibles fósiles están provocando el aumento de la temperatura de la Tierra, con consecuencias, si bien no tan apreciables de forma inmediata como la contaminación urbana, sumamente devastadoras para el planeta.

Ante tal escenario, en Diciembre de 2015, 195 países aprobaron, tras reconocer que el cambio climático es un *problema común de la humanidad*, el primer acuerdo global en materia de cambio climático durante la XXI Conferencia de las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas en París. Se trata de un acuerdo histórico cuyo objetivo principal es conseguir que el aumento de la temperatura media del planeta a finales de este siglo no supere 1,5 °C con respecto a los niveles preindustriales, abogando por una economía baja en emisiones de gases de efecto invernadero [2]. Por su parte, la Unión Europea puso en marcha en el año 2014 el Programa Marco Horizonte 2020 con el objetivo de abordar, mediante la investigación y la innovación, los principales retos sociales de nuestro tiempo, entre los cuales, la energía y el medio ambiente ocupan un lugar preferencial, lo cual queda patente en dos de las líneas de actuación planteadas: (i) energía segura, limpia y eficiente y (ii) transporte inteligente, ecológico e integrado [3]. Para ello, deben ser alcanzados, respectivamente, los siguientes hitos: (i) integración progresiva de nuevas tecnologías de generación de energía eléctrica como alternativa a aquellas basadas en el uso de combustibles fósiles, y (ii) sustitución de los motores de combustión interna por motores eléctricos en toda clase de vehículos. Ambos hitos están estrechamente relacionados, siendo necesario alcanzar el primero de ellos para que el segundo tenga sentido, pero más aún y debido a la intrínseca naturaleza discontinua y estocástica de las fuentes de energía alternativas (especialmente eólica y solar), la principal y primera necesidad es desarrollar sistemas capaces de almacenar y suministrar grandes cantidades de energía.

En la actualidad, existen numerosas formas de almacenar energía por métodos mecánicos (bombeo de agua, compresión de aire o volantes de inercia), electroquímicos (baterías o celdas de combustible) o eléctricos (supercondensadores o imanes superconductores) [4]. Entre todos ellos, las baterías, en concreto las baterías de ión-litio (LIBs, del inglés *Lithium-Ion Batteries*), son una de las alternativas más interesantes y factibles para satisfacer esta necesidad debido a su enorme versatilidad y gran potencial.

1.2. Baterías: conceptos generales

Una batería es un dispositivo capaz de convertir energía química en energía eléctrica mediante una reacción redox, almacenar dicha energía eléctrica y suministrarla bajo demanda. La unidad básica de una batería es la celda electroquímica (Fig. 1.1), formada por dos electrodos, cátodo (electrodo positivo) y ánodo (electrodo negativo), en los que tienen lugar las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente, y un electrolito ya sea líquido, sólido o en pasta que se sitúa entre ellos y permite la transferencia de los iones que intervienen en la reacción redox. La compensación de la carga tiene lugar mediante el flujo de electrones a través del circuito eléctrico externo que conecta ambos electrodos. La combinación de varias celdas electroquímicas en serie o paralelo, junto con otros componentes electrónicos necesarios (sensores, convertidores, etc.), constituyen la batería.

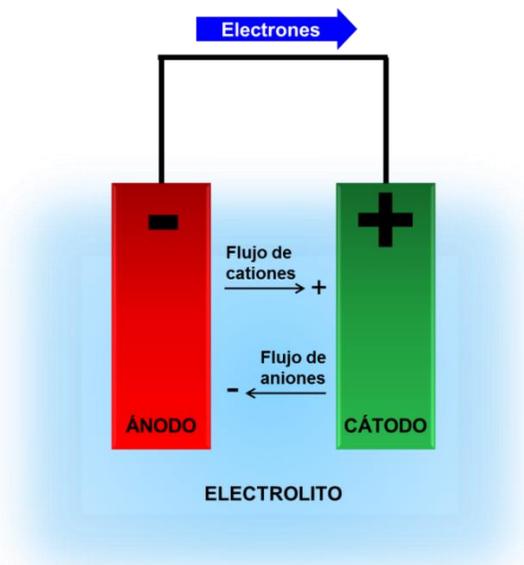


Figura 1.1. Celda electroquímica genérica.

La naturaleza de los electrodos determinará la energía de la batería, es decir, la cantidad de energía que esta puede almacenar, y que corresponde al producto del potencial de la celda por la capacidad (cantidad de carga suministrada) de la misma. De igual forma, la potencia es la velocidad a la que

la batería es capaz de liberar la energía almacenada. Ambas magnitudes pueden ser expresadas gravimétrica (energía/potencia específica) y volumétricamente (densidad de energía/potencia), es decir, por unidad de masa y volumen respectivamente. Así, una batería con elevada energía específica es capaz de proporcionar gran cantidad de energía siendo a la vez ligera y, de igual forma, una elevada densidad de energía supondrá una batería de pequeño tamaño. Dependiendo de la aplicación final de la batería, una, otra o ambas características serán deseables. El ciclo de vida, la seguridad y el coste de la batería son otros de los factores que vendrán determinados por la naturaleza de los componentes de la celda.

Las baterías se clasifican, de manera general, en primarias y secundarias. En una batería primaria que se conoce comúnmente como pila, la reacción redox ocurre en una sola dirección de manera espontánea e irreversible, por lo que no puede ser recargada. Por el contrario, en una batería secundaria la reacción es reversible, de modo que puede ser invertida mediante una fuente externa de energía eléctrica. Este tipo de baterías también se denominan recargables. Las LIBs son baterías secundarias o recargables.

1.3. Baterías de ión-litio

1.3.1. Antecedentes

En la década de los 70 surgieron las primeras baterías de litio que utilizaban litio metal como ánodo y un material capaz de intercalar iones Li^+ como cátodo. El litio es un elemento ligero y de elevado poder reductor (cualidad que debe cumplir un ánodo), de tal manera que estas baterías proporcionaban densidades de energía mucho mayores que las baterías de plomo-ácido y níquel-cadmio, las más antiguas entre las recargables, que se usaban para el arranque de los motores de combustión y en los primeros dispositivos portátiles, respectivamente. Sin embargo, durante el proceso de carga, que conlleva la reducción de los iones Li^+ a litio metal, se produce el

crecimiento de dendritas debido a la deposición del litio metal en una misma área de la superficie del electrodo. Estas dendritas, tras varios ciclos sucesivos de descarga/carga, pueden llegar a alcanzar el cátodo, provocando el cortocircuito de la celda, y la posible explosión de la misma, lo cual llegó a ocurrir en la práctica, obligando a los fabricantes a retirar este tipo de baterías del mercado [5]. Ante la necesidad de buscar alternativas más seguras, surgieron, de forma casi simultánea, las baterías de níquel-hidruro metálico (1990) y de ión-litio (1991), ampliamente usadas desde entonces en dispositivos portátiles, ofreciendo, además, una mayor densidad de energía que sus predecesoras. Aunque en la actualidad existen diversos tipos de baterías secundarias comerciales (Fig. 1.2), las LIBs son las más avanzadas en prácticamente todos los parámetros fundamentales que se utilizan para definir las prestaciones de una batería, tales como energía y potencia específica, densidad de energía y potencia, elevado potencial de celda (3,7 V), escaso mantenimiento requerido, ausencia de efecto memoria así como baja autodescarga.

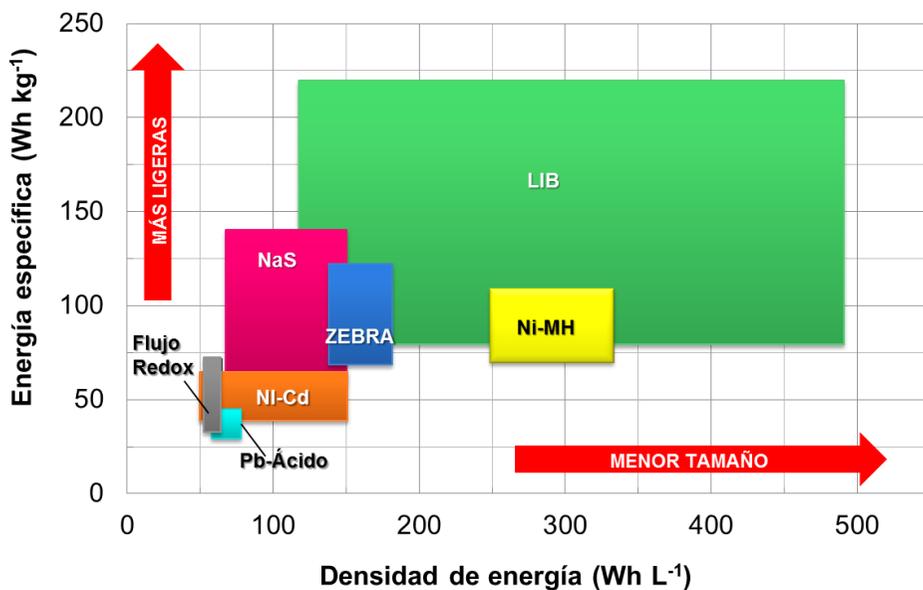


Figura 1.2. Comparación de diferentes tipos de baterías en términos de densidad de energía y energía específica.

1.3.2. *Funcionamiento y materiales*

El funcionamiento de las LIBs se basa en la intercalación/desintercalación de iones Li^+ en la estructura de los materiales activos de los electrodos, siendo esta la principal diferencia con respecto a otros tipos de baterías recargables en las cuales, habitualmente, tiene lugar la formación y destrucción de enlaces covalentes así como grandes cambios estructurales. Durante la carga, y bajo la acción de la energía suministrada en forma de corriente eléctrica, iones Li^+ del cátodo se desintercalan, pasando al electrolito e intercalándose posteriormente en el ánodo. De este modo, aumenta la diferencia de potencial entre los electrodos, es decir, el potencial de la celda.

Durante la descarga, la reacción inversa ocurre espontáneamente, de tal manera que los iones Li^+ pasan del ánodo al cátodo a través del electrolito liberándose la energía eléctrica acumulada en el sistema. En ambos procesos, la compensación de la carga tiene lugar mediante el flujo de electrones a través del circuito externo. Este mecanismo de funcionamiento se conoce como *rocking chair* o mecedora [6] y se muestra esquemáticamente en la Figura 1.3.

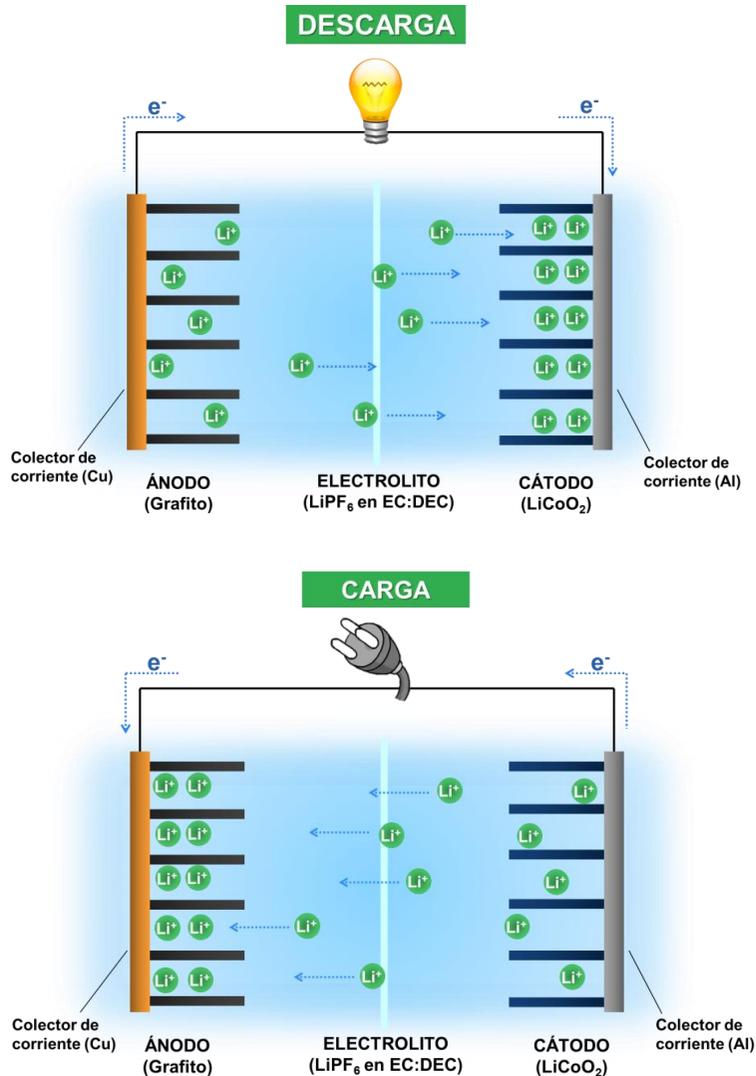


Figura 1.3. Mecanismo de funcionamiento de una batería de ión-litio.

El material activo más comúnmente utilizado en los cátodos de las LIBs comerciales desde su introducción en el mercado es el óxido laminar de litio y cobalto (LiCoO_2 o LCO), pero su elevado coste y su alto impacto medioambiental debido, respectivamente, a la escasez y a la toxicidad del Co han hecho que se busquen otras alternativas más económicas y/o menos nocivas como los óxidos de litio-níquel (LiNiO_2), litio-manganeso (LiMn_2O_4), litio-manganeso-níquel ($\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$), litio-níquel-manganeso-cobalto ($\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ o NMC) o el fosfato de litio y hierro (LiFePO_4 o LFP), por citar

algunos ejemplos [7-10]. Actualmente ya se comercializan LIBs con cátodos de NMC y LFP existiendo, por tanto, materiales alternativos al LCO.

En cuanto al ánodo, los materiales de carbono, y en concreto el grafito, tanto natural como sintético, es el material activo mayoritariamente utilizado en las LIBs comerciales. El consumo mundial de grafito en 2012 fue de 2,5 millones de toneladas de las cuales 80.000 se destinaron a la producción de LIBs. Se prevé que en 2016 la demanda ascienda a 114.000 toneladas [11]. El uso masivo del grafito se debe a criterios económicos y operacionales como son: (i) la abundancia y el bajo coste de este material en comparación con otros de similares prestaciones y (ii) el bajo potencial de intercalación/desintercalación del Li^+ ($< 0,2 \text{ V vs Li/Li}^+$) [12, 13]. Por tanto, la diferencia de potencial entre los electrodos y, en consecuencia, la densidad de energía de las LIBs va a depender, en gran medida, del material catódico utilizado y de hecho, se clasifican atendiendo a dicho material. Así por ejemplo, las LIBs denominadas LFP tienen menor energía específica ($60\text{-}110 \text{ Wh kg}^{-1}$) que las NMC ($100\text{-}150 \text{ Wh kg}^{-1}$) debido que el potencial de intercalación/desintercalación de Li^+ (vs Li^+/Li) en las LFP es menor que en las NMC [14].

Los materiales activos de ánodo y cátodo se combinan con distintos aditivos que, aunque presentes en menor proporción, tienen una gran influencia en el rendimiento final de la batería cumpliendo, principalmente, dos funciones: aumentar la conductividad eléctrica y mejorar las propiedades mecánicas de los electrodos. Si bien no contribuyen al almacenamiento de energía en la batería, es decir, son inactivos o poco activos electroquímicamente, resultan fundamentales para el correcto funcionamiento de la misma. El aditivo conductor comúnmente utilizado en LIBs comerciales es el negro de carbono (CB, del inglés *Carbon Black*), que es una forma de carbono amorfo que procede de la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo, mientras que los aglomerantes son, habitualmente, polímeros o mezclas de polímeros que mantienen unidas las partículas de material activo y proporcionan adherencia a los colectores de corriente eléctrica que conforman

la base del electrodo. El aglomerante empleado comúnmente en las LIBs comerciales es el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF, del inglés *poly(vinylidene fluoride)*).

En cuanto al electrolito, se emplean habitualmente sales de litio disueltas en disolventes orgánicos de elevada conductividad iónica, baja viscosidad y estabilidad en un amplio intervalo de potencial y temperatura, que son los principales requerimientos que debe cumplir este componente de la batería. La mayoría de las baterías comerciales emplean hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), sal que no es tóxica ni explosiva, en un disolvente orgánico o mezcla de disolventes orgánicos tales como carbonato de etileno (EC, del inglés *ethylene carbonate*), carbonato de dimetilo (DMC, del inglés *dimethyl carbonate*), carbonato de dietilo (DEC, del inglés *diethyl carbonate*), etc.

Finalmente, es importante destacar que la elección de los materiales que conforman la celda electroquímica de una LIB resulta una etapa crítica en el diseño de la misma, no solo por las implicaciones energéticas, medioambientales y de seguridad que ello supone, sino también porque dichos materiales (cátodo, ánodo, electrolito y aditivos) constituyen casi la mitad del coste total que supone la fabricación de estos dispositivos, tal y como se muestra en el gráfico circular de la Figura 1.4.

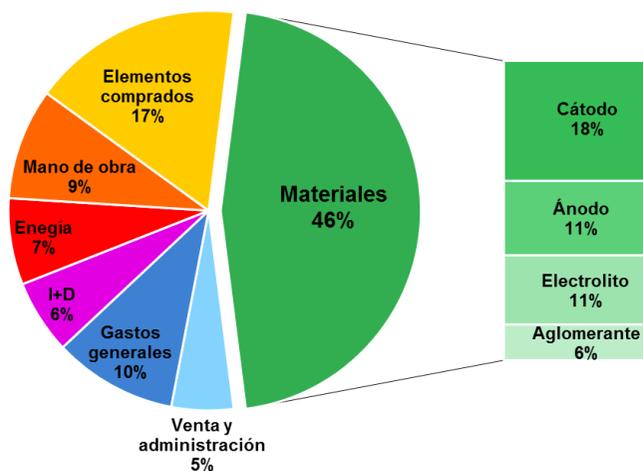


Figura 1.4. Distribución de costes de una batería de ión-litio [15, 16].

1.3.3. Aplicaciones y problemática

El principal campo de aplicación de las LIBs ha sido, desde su comercialización en 1991 por la compañía Sony, los dispositivos electrónicos portátiles. Actualmente se emplean, por ejemplo, en teléfonos móviles, ordenadores y tabletas en los cuales, tamaño y peso resultan determinantes, y en consecuencia, la densidad de energía (Wh L^{-1}) y la energía específica (Wh kg^{-1}) de la batería son factores críticos. Al finalizar el año 2012, el mercado mundial de LIBs alcanzó un valor de 11.700 millones US\$ [17], razón más que suficiente para explicar el interés que suscitan, tanto a nivel científico como tecnológico. Se espera que este valor se duplique en el año 2016 e incluso se cuadriplique para 2018 [18]. No obstante, este rápido crecimiento pronosticado para los próximos años estará supeditado al desarrollo de LIBs más económicas y seguras, con mayores densidades de energía y potencia, y ciclos de vida más largos, de modo que, además de satisfacer las necesidades de los dispositivos portátiles, cada día más exigentes, sea posible el empleo de esta tecnología de forma generalizada tanto en sistemas estacionarios, esto es, almacenamiento de energía eléctrica (EES, del inglés *Electrical Energy Storage*) a gran escala, como en vehículos con motor eléctrico (EVs del inglés *Electrical Vehicles*).

En el caso concreto de los EESs que están formados por hasta decenas de miles de baterías, el coste (precio total de instalación/energía o potencia suministrada) es un factor clave, sin olvidar el ciclo de vida o vida útil que está relacionado, a su vez, con el coste y la amortización de la instalación. Actualmente existen más de 300 EESs en el mundo que utilizan LIBs, sumando en total 1 GW de potencia instalada [19], de las cuales 7 se encuentran en España, lo cual supone un futuro prometedor con un amplio margen de crecimiento. Por lo que respecta a la aplicación en EVs, tanto la densidad de energía como de potencia de las LIBs, sin olvidar la seguridad, son factores determinantes con vistas a incrementar la autonomía y la velocidad de carga de los mismos, en suma, su implantación definitiva como medio de transporte. La empresa americana Tesla comercializa desde el año 2012 un coche eléctrico

con una autonomía de 500 km y un precio de, aproximadamente, 67.000 € [20]. Actualmente otras firmas como BMW, Citroën, Mitsubishi, Mercedes, Nissan, Peugeot, Renault o Volkswagen cuentan con modelos eléctricos en el mercado que emplean LIBs con autonomías comprendidas entre 150 km y 250 km en la mayoría de los casos, y con precios que oscilan entre 16.000 € y 30.000 €. También se han desarrollado motos y bicicletas eléctricas [20], mientras que la implementación del motor eléctrico en otros medios de transporte tales como barcos y aeronaves, se encuentra en una fase aún muy temprana de desarrollo, pero con toda seguridad será de gran importancia en las próximas décadas.

Por tanto, y a pesar de la ventaja competitiva de la cual han gozado las LIBs durante las últimas décadas respecto a otros tipos de baterías, las nuevas exigencias del mercado hacen patentes sus limitaciones y la necesidad de incorporar mejoras de manera que se asegure no solo la continuidad de la tecnología sino también su aplicación en estos mercados emergentes. Por ello, la comunidad científica ha puesto su atención en el desarrollo de nuevos materiales (ánodos, cátodos, electrolitos, etc.) [21-26] que, en último término, son los responsables de las prestaciones energéticas de las baterías, así como de los aspectos relacionados con la seguridad y el medioambiente.

En concreto, y por lo que respecta al material anódico, el grafito con una aceptable capacidad específica teórica de 372 mAh g^{-1} es, tal como se ha comentado, el material utilizado mayoritariamente en las LIBs comerciales. Sin embargo, este valor de capacidad disminuye de forma considerable cuando se trabaja a elevadas intensidades de corriente, y por tanto, no parece el material anódico más adecuado para aplicaciones de alta potencia. Además, no hay que olvidar que el grafito sintético se produce mayoritariamente a partir de coque de petróleo, lo cual entra en conflicto con los principios de sostenibilidad que persigue el desarrollo de una nueva generación de LIBs para las aplicaciones emergentes relacionadas con el uso eficiente de los recursos renovables. En este sentido, numerosos materiales de carbono, de muy diferente procedencia y características, han sido estudiados como ánodos de LIBs. Entre ellos, destacan los nanomateriales de carbono, tales como nanotubos de carbono

(CNTs, del inglés *Carbon Nanotubes*), nanofibras de carbono (CNFs del inglés *Carbon Nanofibers*), grafeno o materiales compuestos CNTs-CNFs [27, 28], que aúnan las propiedades del grafito micrométrico con los beneficios asociados al tamaño nano, como por ejemplo, menores tiempos de difusión de los iones Li^+ en la estructura [27], lo que se traduce, en definitiva, en baterías con mayor energía y potencia. Sin embargo, es preciso puntualizar que los nanomateriales en general también presentan algunas desventajas que están asociadas, igualmente, con el tamaño *nano*, entre ellas, mayor área superficial que incrementa la pérdida de capacidad durante el primer ciclo de carga/descarga de la batería debido a la formación de la capa pasivante (SEI, del inglés *Solid Electrolyte Interphase*) en la superficie del ánodo, que conlleva el consumo irreversible de una parte de los iones Li^+ . Esto implica la necesidad de utilizar mayor cantidad relativa del material catódico puesto que es la fuente de dichos iones. Adicionalmente, hay que considerar que la preparación de algunos de los nanomateriales de carbono estudiados, por ejemplo los materiales basados en grafeno, es muy compleja y por tanto, costosa [27] por lo que, a día de hoy, la posibilidad del escalado se encuentra muy lejana. Destacan, sin embargo, las CNFs, las cuales han alcanzado gran relevancia en la última década debido a sus excelentes propiedades que las hacen adecuadas para un extenso rango de aplicaciones, entre ellas, como materiales activos en ánodos de LIBs, particularmente, después de ser sometidas a tratamiento térmico a alta temperatura en atmósfera inerte para su conversión en nanofibras de grafito (GNFs, del inglés *Graphite Nanofibers*) [29]. Hay que considerar que, en este caso, tanto el proceso de producción de las CNFs, generalmente mediante descomposición catalítica de hidrocarburos, como el posterior tratamiento térmico son, además de sencillos, fácilmente escalables. No obstante, no hay que olvidar que, al igual que ocurre con el grafito sintético, el origen de las GNFs es una fuente de energía de carácter no renovable, y que, por tanto, si bien su implantación podría, en todo caso, resolver los problemas técnicos o de prestaciones del grafito como ánodo en LIBs, el problema de la sostenibilidad de los materiales anódicos sigue aún sin

solucionar. Por todo ello, se están investigando, como una posible alternativa, materiales no carbonosos, entre los que destacan, el germanio (Ge), el estaño (Sn) y, sobre todo, el silicio (Si) que son capaces de interaccionar con una mayor cantidad de iones Li^+ , proporcionando, en consecuencia, mayor capacidad específica. A diferencia de los materiales grafiticos, no forman compuestos de intercalación durante el proceso electroquímico sino aleaciones, lo cual conlleva reacciones de formación de enlaces Li/material anfitrión. El silicio tiene una capacidad específica teórica de 4.200 mAh g^{-1} , mientras que las capacidades máximas teóricas para el Ge y el Sn son 1.623 y 994 mAh g^{-1} , respectivamente [30]. Sin embargo, la utilización de estos materiales conlleva graves problemas operacionales relacionados con la resistencia mecánica del electrodo debido a la enorme y brusca variación de volumen que provoca la entrada de los iones Li^+ . Entre las distintas soluciones propuestas, destaca su combinación con nanomateriales de carbono para formar una matriz que sea capaz de absorber o contrarrestar dicho cambio de volumen [31-33]. Sin embargo, los procesos de preparación de estos materiales compuestos Si/C son muy costosos tanto económica como operativamente por lo que su implementación como ánodos de LIBs está actualmente supeditada, por un lado, a la identificación del material de carbono adecuado y por otro, al desarrollo de nuevos métodos de preparación escalables así como rentables a nivel industrial. Por último, cabe mencionar los electrodos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) [34], los cuales ya están siendo utilizados en nuevas LIBs comerciales para aplicaciones a gran escala [35], y de TiO_2 [36, 37]. Si bien estos últimos proporcionan una capacidad sustancialmente inferior a la del grafito y un escaso potencial de celda, lo que en principio hace que no sean adecuados para aplicaciones que requieran altas densidades de energía, ofrecen ventajas desde el punto de vista de seguridad y compatibilidad medioambiental [34-37].

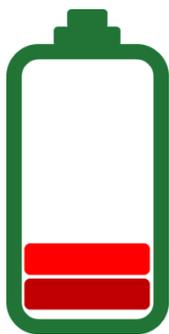
No obstante, el desarrollo de materiales anódicos capaces de albergar gran cantidad de iones Li^+ en su estructura exige disponer, a su vez, de un material catódico capaz de suministrarlos, por lo que resulta crítico el desarrollo paralelo de ambos electrodos. En concreto, y al igual que ocurre en el ánodo, la

utilización de nanomateriales catódicos mejora notablemente las prestaciones de las LIBs tanto por lo que respecta a la intensidad de corriente eléctrica a la cual pueden operar de forma eficiente, caso del material comercial LFP (nanopartículas en el rango $\sim 50\text{-}80\text{ nm}$) [27], como a capacidad específica suministrada, alcanzando valores mucho mayores que los $\sim 200\text{ mAh g}^{-1}$ de los cátodos comerciales actuales [38].

Los aditivos que acompañan a los materiales activos en cátodo y ánodo son inactivos o poco activos desde el punto de vista electroquímico y en ocasiones de elevado coste, por lo que su presencia en el electrodo conlleva una penalización tanto energética como económica. Suprimir o minimizar su presencia, por tanto, debe ser una medida más a tener en cuenta en aras de electrodos más eficientes. Además, estos aditivos determinarán aspectos relacionados con la seguridad y sostenibilidad de la batería influyendo, por ejemplo, en el proceso de reciclado de la misma al final de su vida útil. La propia naturaleza de los nuevos materiales activos anteriormente mencionados, con características y necesidades diferentes a aquellos comerciales usados hasta el momento, han propiciado la búsqueda de aglomerantes alternativos al PVDF. Este es el caso, por ejemplo, de los ánodos de Si, en los cuales el uso de algunos polímeros hidrosolubles, especialmente carboximetilcelulosa sódica (Na-CMC), parece ser la mejor alternativa para soportar los bruscos cambios de volumen [39-45]. Además, el empleo de aglomerantes solubles en agua evita el uso de disolventes orgánicos, los cuales son imprescindibles en el procesado de electrodos que usan PVDF.

Por último, el electrolito influye de forma dramática tanto en el ciclo de vida de la batería como en los aspectos relacionados con la seguridad de la misma ya que está implicado en diversos fenómenos que pueden afectar seriamente a su rendimiento como son: (i) la descomposición del disolvente que da lugar a productos (principalmente carbonatos de Li) que forman la SEI y que conlleva un consumo irreversible de Li^+ y (ii) la cointercalación del disolvente solvatado en los electrodos que puede provocar el deterioro de la estructura

laminar del material activo. Además, los disolventes utilizados son inflamables. Todo ello hace necesaria la búsqueda de alternativas que minimicen los riesgos anteriormente expuestos, entre las cuales está la utilización de aditivos en electrolitos orgánicos, el uso de electrolitos basados en líquidos iónicos, polímeros o sólidos inorgánicos y el empleo de electrolitos híbridos, compuestos por mezclas de varios tipos de electrolitos [46, 47].



CAPÍTULO 2

Planteamiento del trabajo

2. Planteamiento del trabajo

2.1. Hipótesis de partida

De acuerdo con lo expuesto en el Capítulo 1, las hipótesis de partida de este trabajo son las siguientes:

- Existe una necesidad urgente de desarrollar una nueva generación de baterías de ión-litio de elevada energía y alta potencia, y basadas en principios de sostenibilidad, que posibiliten la implantación definitiva tanto de los vehículos eléctricos como de los sistemas de almacenamiento a gran escala de energía eléctrica proveniente de fuentes renovables, lo cual ayudaría a reducir las emisiones globales de CO₂ que es la principal medida a tomar en la lucha contra el cambio climático. Para ello, se requiere la identificación, el desarrollo y posterior implementación de nuevos materiales activos y aditivos para los electrodos que mejoren las prestaciones de las baterías sin incrementar su coste y sean, al mismo tiempo, más respetuosos con el medio ambiente que los usados en la actualidad.
- Los nanomateriales de carbono son una alternativa potencial al grafito sintético de tamaño micrométrico, mayoritariamente utilizado como material activo en los ánodos de baterías de ión-litio comerciales, para el desarrollo de sistemas de alta potencia, ya que el tamaño de partícula nanométrico favorece la difusión de los iones Li⁺ a altas intensidades de

corriente eléctrica. En concreto, las nanofibras de grafito, cuyo proceso de obtención además de sencillo es fácilmente escalable, se posicionan como potenciales candidatas para sustituir al grafito. Sin embargo, hasta el momento, tienen su origen en fuentes de energía de carácter no renovable.

- Existen otros materiales no carbonosos que pueden actuar como material activo en los ánodos de baterías de ión-litio y cumplir las especificaciones requeridas, entre ellos destaca el silicio con una capacidad teórica 10 veces mayor que el grafito. Sin embargo, la utilización del silicio requiere su combinación con una matriz carbonosa para formar un material compuesto Si/C y por tanto, el éxito de estos electrodos de elevadas prestaciones está supeditado al desarrollo de un método de preparación de bajo coste y fácil escalado.
- La sustitución de los compuestos fluorados de naturaleza orgánica que se utilizan actualmente como aglomerantes en los electrodos de las baterías de ión-litio por sustancias más fácilmente manipulables, inocuas, procesables así como reciclables, es absolutamente necesaria si lo que se pretende es desarrollar dispositivos de almacenamiento de energía que sean sostenibles medioambientalmente.

2.2. Objetivos

De acuerdo con todo lo expuesto anteriormente, el **Objetivo Final** de este trabajo es desarrollar ánodos eficientes para baterías de ión-litio de nueva generación que permitan incrementar la energía y la potencia así como la vida útil de estos dispositivos, minimizando el impacto medioambiental asociado tanto a la preparación como a la utilización y posterior reciclado de la batería.

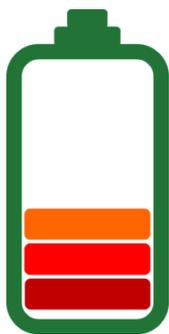
En cuanto a los **Objetivos Específicos** planteados están los siguientes:

- Preparar nanomateriales gráfiticos con propiedades estructurales, texturales y eléctricas adecuadas para ser empleados como ánodos en

baterías de ión-litio, utilizando como materiales de partida nanofibras de carbono producidas en la descomposición catalítica de biogás, una fuente de energía renovable.

- Sustituir los compuestos fluorados de naturaleza orgánica usados como aglomerantes en los ánodos de las baterías de ión-litio por hidrocoloides de origen natural, inocuos y biodegradables.
- Preparar materiales compuestos Si/C con propiedades estructurales, texturales y eléctricas adecuadas para ser empleados como ánodos en baterías de ión-litio de alta potencia, mediante un método fácilmente escalable.

De forma global, los objetivos de este trabajo están dirigidos a fomentar la utilización eficiente de las energías renovables contribuyendo a la implantación de los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala y de los motores eléctricos en los medios de transporte, colaborando así con la transición progresiva desde un sistema energético principalmente basado en la utilización de combustibles fósiles a otro más seguro, sostenible, respetuoso con el medio ambiente e independiente.



CAPÍTULO 3

Metodología Experimental

3. Metodología Experimental

3.1. Materiales: preparación y nomenclatura

A continuación se describen los materiales empleados en este trabajo, así como su origen o el método por el cual han sido preparados según corresponda, incluyendo la aplicación para la que han sido utilizados y el capítulo en el que se discuten los resultados de dicha aplicación.

3.1.1. Bionanofibras de carbono y bionanofibras de grafito (Capítulo 4)

Las bionanofibras de grafito (BGNFs, del inglés *Biographite Nanofibers*) que se utilizan como material activo en los ánodos de las LIBs, se prepararon por tratamiento a alta temperatura (grafitización) de bionanofibras de carbono (BCNFs, del inglés *Biocarbon Nanofibers* y denominadas en las Publicaciones correspondientes como *as-produced BCNFs*) procedentes de la descomposición catalítica de biogás (CDB, del inglés *Catalytic Decomposition of Biogas*). En función de la composición del biogás empleado ($\text{CH}_4:\text{CO}_2$, 50:50 ó 60:40), la temperatura a la que se lleva a cabo la descomposición del mismo (600 °C ó 700 °C) así como el catalizador empleado (Ni o Ni+Co), se producen BCNFs de distintas características y composición.

El tratamiento térmico a alta temperatura (HTT, del inglés *High Temperature Treatment*) de las distintas BCNFs se llevó a cabo en un horno eléctrico trifásico Xerion (Fig. 3.1) a temperaturas de 2.600 °C y 2.800 °C, en

flujo de argón (2 L min^{-1}), y un tiempo de residencia de 1 h. En un experimento tipo, la muestra ($\sim 4 \text{ g}$) se deposita en un portamuestras de grafito que se introduce en el horno procediendo a continuación al purgado del mismo con ciclos de vacío/Ar para garantizar la ausencia de oxígeno en su interior. Las rampas de calentamiento empleadas para alcanzar la temperatura de tratamiento fueron las siguientes:

- (i) $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ en el intervalo de temperatura $20\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$.
- (ii) $100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ en el intervalo de temperatura $700\text{-}1.000 \text{ }^\circ\text{C}$.
- (iii) $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ en el intervalo de temperatura $1.000\text{-}2.000 \text{ }^\circ\text{C}$.
- (iv) $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ en el intervalo de temperatura $2.000\text{-}2.800 \text{ }^\circ\text{C}$.

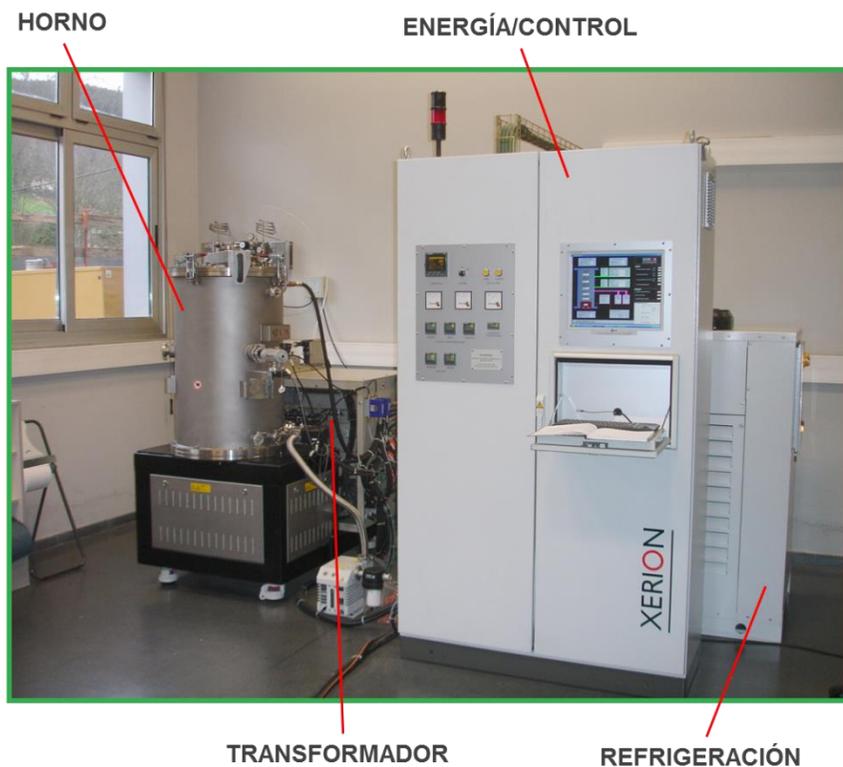


Figura 3.1. Horno eléctrico de grafitización Xerion.

Complementariamente, se prepararon BCNFs con un determinado contenido en Si (denominadas en las Publicaciones correspondientes como *as-prepared* BCNFs) con la finalidad de estudiar la influencia de este elemento en el proceso de grafitización. En función del contenido en Ni o Ni+Co en las BCNFs de partida procedente de los restos de catalizador empleado en la CDB, se añadieron diferentes cantidades de SiO₂, y las mezclas se homogeneizaron por agitación magnética. Así, se prepararon BCNFs con relaciones atómicas Si/Ni de 1, 5 y 7.

La nomenclatura empleada para denominar las diferentes bionanofibras de carbono y bionanofibras de grafito estudiadas, así como su origen, relación entre ellas y aplicación se recogen en el esquema de la Figura 3.2.

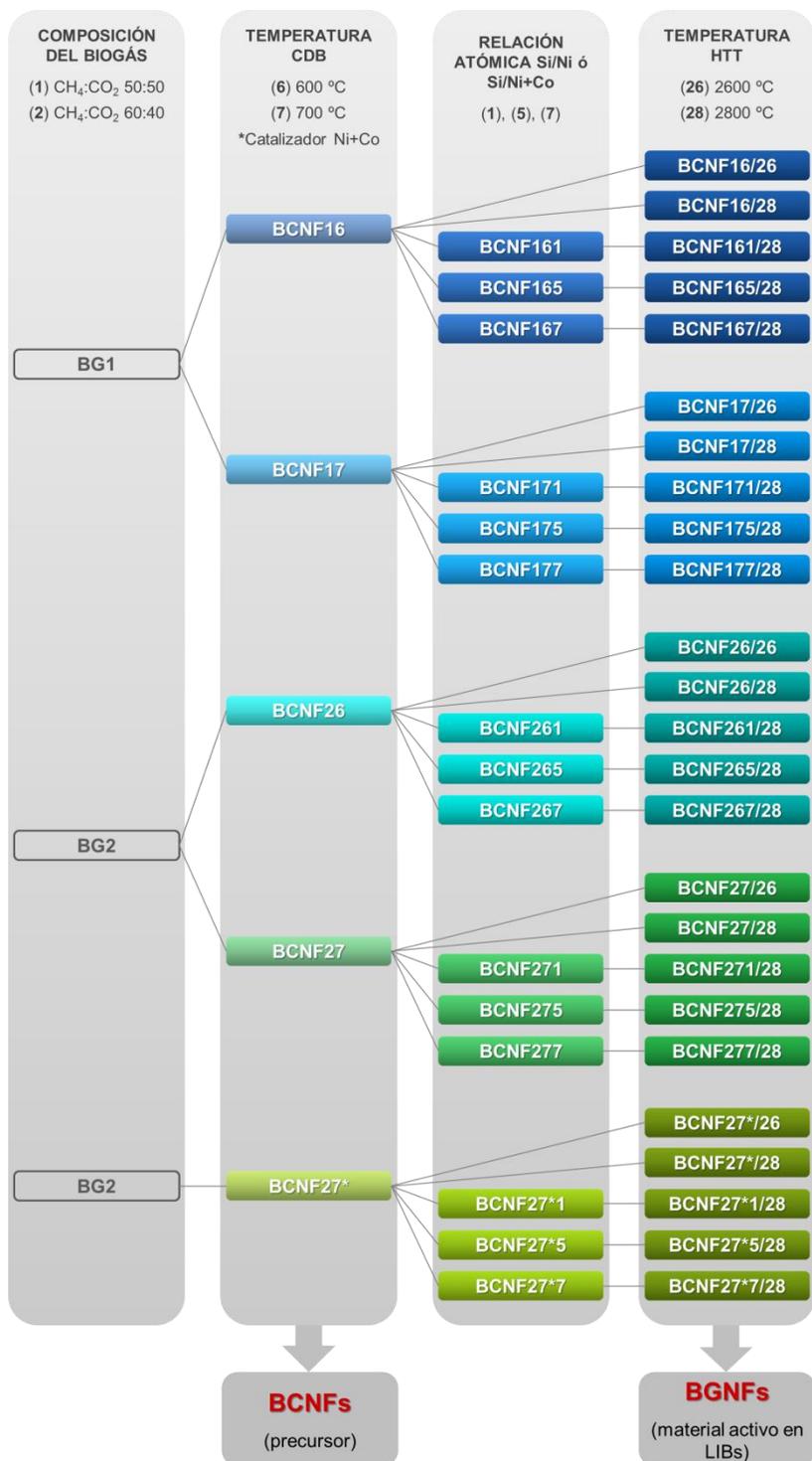


Figura 3.2. Origen, nomenclatura y aplicación de las bionanofibras de carbono (BCNFs) y las bionanofibras de grafito (BGNFs).

3.1.2. Grafito sintético (Capítulos 4, 5) y aglomerantes (Capítulos 5, 6)

El material anódico activo seleccionado para evaluar la influencia de distintos aglomerantes en las prestaciones de una LIB ha sido el grafito sintético (SG, del inglés *Synthetic Graphite*) TIMREX SLP50 de la empresa TIMCAL, que se utiliza en LIBs comerciales (Capítulo 5). Así mismo, este grafito comercial, ha sido usado como material de referencia para el estudio de las prestaciones electroquímicas como ánodos en LIBs de las BGNFs (Capítulo 4). Finalmente, los diferentes aglomerantes estudiados, junto con la nomenclatura empleada para cada uno de ellos así como su procedencia, se dan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Aglomerantes: nomenclatura y procedencia.

Aglomerante	Nomenclatura	Procedencia
Fluoruro de polivinilideno	PVDF	SIGMA-ALDRICH
Carboximetilcelulosa sódica	Na-CMC	SIGMA-ALDRICH
Goma arábica	GA	SIGMA-ALDRICH
Carragenato	CAR	SIGMA-ALDRICH
Alginato sódico	Na-Alg	INDUSTRIAS ROKO
Goma xantana	XG	INDUSTRIAS ROKO
Goma guar	GG	INDUSTRIAS ROKO
Agar-agar	AA	INDUSTRIAS ROKO

3.1.3. Materiales de silicio, de carbono y aditivos conductores (Capítulo 6)

Los materiales activos de silicio y de carbono que han sido investigados como ánodos en LIBs, bien de forma unitaria, como es el caso del silicio, o formando mezclas Si/C, así como su denominación y procedencia, se recogen en la Tabla 3.2. Además, en este apartado se incluye la preparación de algunos de estos materiales de carbono, en concreto dos de ellos, a partir bionanofibras de carbono o grafito, ya descritos en el Apartado 3.1.1, y las diferentes

metodologías usadas para la preparación de las mezclas activas Si/C. De igual forma, en la Tabla 3.3 aparecen los materiales empleados como aditivos conductores en dichos ánodos.

Tabla 3.2. *Materiales activos de silicio y de carbono: nomenclatura y procedencia.*

	Material	Nomenclatura	Procedencia
SILICIO	Si cristalino tamaño de partícula micrométrico (44 μm)	mSi	SIGMA-ALDRICH
	Si cristalino tamaño de partícula nanométrico (10-30 nm)	nSi	STREM CHEMICALS
CARBONO	Bionanofibras de grafito	BCNF27*/26	ver Fig. 3.2
	Bionanofibras de carbono	BCNF27*/A	BCNF27* (Fig. 3.2) + TA ⁽¹⁾
	Bionanofibras de carbono	BCNF16/A	BCNF16 (Fig. 3.2) + TA ⁽¹⁾
	Nanofibras de grafito	PR/28	PYROGRAF
	Óxido de grafeno reducido	rGO	GRAPHENEA

⁽¹⁾ Tratamiento Ácido

Las bionanofibras de carbono BCNF27* y BCNF16 fueron sometidas a tratamiento ácido (TA) con el fin de eliminar los metales presentes debidos a los restos del catalizador empleado en la DCB. Para ello, a un vaso de precipitados de teflón, se añadieron 4 g de la BCNF y 50 mL de ácido nítrico (8 N). La mezcla se calentó a 60 °C durante 2 h con agitación. Posteriormente, se filtró y se lavó con H₂O repetidas veces. A continuación, se repitió el mismo tratamiento con ácido fluorhídrico (40 % en peso). Finalmente, después del lavado, se secó a 60 °C a presión atmosférica durante ~ 24 h. Las muestras así preparadas se denominaron BCNF27*/A y BCNF16/A.

Tabla 3.3. Aditivos conductores: nomenclatura y procedencia.

Aditivo conductor	Nomenclatura	Procedencia
Carbon black	CB	TIMCAL
Grafito sintético KS6	SG-K	TIMCAL
Bionanofibras de grafito	BCNF27*7/28	ver Fig. 3.2

La mezcla de los materiales de Si y de C se llevó a cabo por tres procedimientos distintos.

- Adición simple (AS): no existe una etapa de mezcla de ambos materiales previa a la preparación del *slurry*, la cual se detallará en el Apartado 3.3.1.
- Molienda mecánica (MM): los materiales fueron mezclados en un molino de bolas durante ~ 30 min.
- Dispersión en 2-propanol (DP): ambos materiales, junto con el aditivo conductor, CB en este caso, fueron dispersados en 2-propanol con agitación mecánica a 70 °C hasta evaporación del disolvente, cuyo punto de ebullición es 82,6 °C. La mezcla se secó en una estufa a 60 °C durante ~ 24 h.

La nomenclatura empleada para designar las distintas mezclas preparadas incluye la proporción de silicio, y el material de carbono, seguida del aditivo conductor, si lo hubiese, y su correspondiente porcentaje en peso, y finalmente, el método de mezclado utilizado, esto es AS, MM o DP, estos dos últimos datos entre paréntesis con la finalidad de poder ser omitidos cuando sea necesario puesto que son comunes a una gran mayoría de ellas. Por ejemplo, nSi:80/BCNF27*/26(CB:10,DP) para la mezcla de nSi con el material BCNF27*/26 y el aditivo CB preparadas mediante dispersión en 2-propanol, siendo la relación en peso 80:10:10. En la Figura 3.3 se detalla, a modo de ejemplo, la nomenclatura de las mezclas de nSi y material de carbono preparadas por DP, siendo análogo en el caso de los métodos MM y AS.

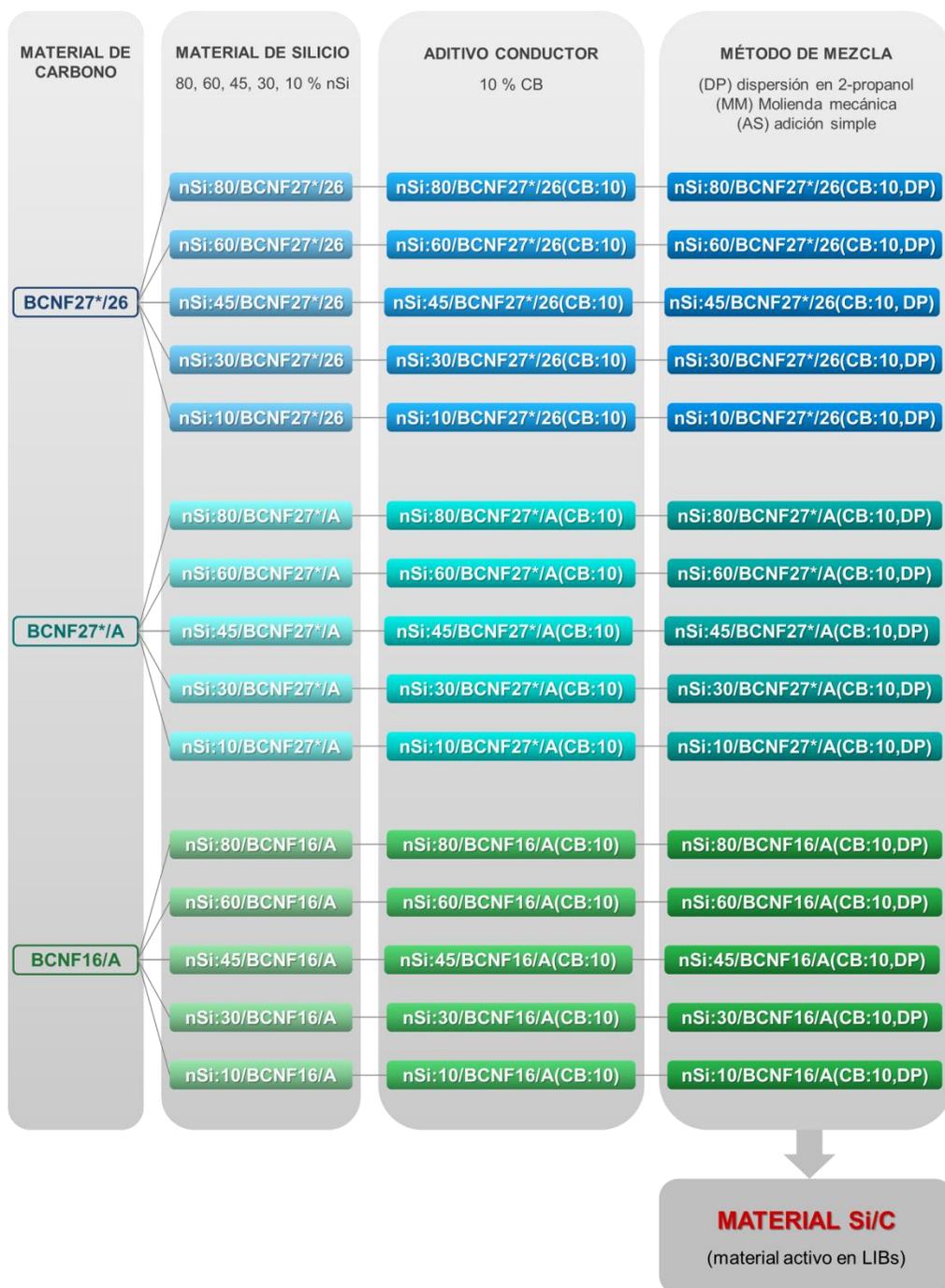


Figura 3.3. Nomenclatura de las mezclas de nSi y material de carbono preparadas por diferentes métodos.

3.2. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas instrumentales empleadas en el análisis elemental (espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo) de las BCNFs, la caracterización estructural (difracción de rayos X y espectroscopía Raman) y textural (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución e isothermas de adsorción de N₂) de las BCNFs y las BGNFs (Apartados 3.2.1-3.2.5) y la estabilidad térmica (análisis termogravimétrico) de los polímeros aglomerantes (Apartado 3.2.6).

3.2.1. Análisis elemental: metales

El análisis de elementos metálicos presentes en las BCNFs se ha llevado a cabo mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES del inglés *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy*) en un espectrómetro de emisión atómica Jobin Yvon 2000. Esta técnica se basa en el uso de una fuente de plasma de acoplamiento inductivo que provoca la excitación de los electrones los cuales, al volver a su estado de energía original, emiten en una longitud de onda característica cuya intensidad es proporcional al número de átomos del elemento presente en la muestra. Los análisis se llevan a cabo en una mezcla de HNO₃ y HCl (1:3 en volumen) a la cual se añaden 10 mg de las cenizas de las BCNFs, obtenidas según el ensayo normalizado ISO-1171-1976, durante 1-2 h a 150 °C hasta completa disolución, y después se enrasa a un volumen de 100 mL para la medida en el espectrómetro.

3.2.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, del inglés *X-Ray Diffraction*) es una técnica no destructiva que permite estimar el grado de orden estructural tri- y bidimensional de los materiales de carbono mediante el cálculo de los parámetros cristalinos d_{002} , L_c y L_a [48, 49], definidos como la distancia entre dos planos cristalográficos de la familia de planos (002) y los tamaños medios

del microcristal en las direcciones de los ejes perpendicular, c, y paralelo, a, al plano basal, respectivamente.

La distancia entre planos d_{002} se calculó mediante la ley de Bragg (Ecuación 3.1) mientras que los tamaños de cristal, L_c y L_a , se determinaron aplicando la ecuación de Scherrer a los picos de difracción (002) y (110), respectivamente, y utilizando los valores de las constantes propuestos por Warren y Bodenstern [50] (Ecuaciones 3.2 y 3.3).

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen}\theta_{002}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$L_c = \frac{0,9 \lambda}{\beta \operatorname{cos}\theta_{002}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$L_a = \frac{1,84 \lambda}{\beta \operatorname{cos}\theta_{110}} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

λ , longitud de onda de la radiación utilizada en nm;

θ , ángulo de difracción del máximo de la señal (002) o (110) en radianes;

β , anchura a media altura del pico correspondiente en radianes.

El valor de la anchura del pico a mitad de la altura, β , se corrigió para descontar el ensanchamiento debido al propio aparato, utilizando un patrón de silicio de acuerdo con la Ecuación 3.4, evaluándose en $0,16^\circ$.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Los difractogramas de los materiales gráficos, a partir de los cuales se calcularon los parámetros cristalinos, se registraron mediante un equipo Bruker D8 Advance equipado con un tubo de rayos X CuK_α monocromático ($\lambda = 0,15406$ nm), un espejo Göbel y un detector de radiación paralela. Las medidas se llevaron a cabo en el intervalo de ángulos comprendido entre 5° y 90° , con

un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de medida de 3 s en cada punto. Para cada muestra, en polvo y sobre un portamuestras de vidrio, se realizaron 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. En la Figura 3.4 se muestra el perfil de XRD de un grafito comercial en el que se han señalado las bandas y/o picos principales.

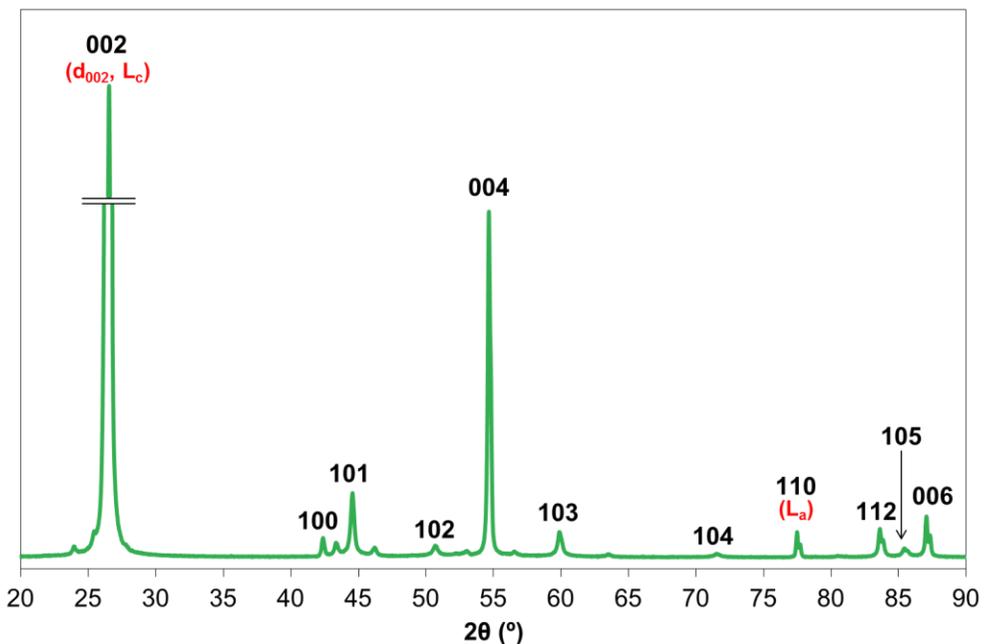


Figura 3.4. Perfil de XRD de un grafito sintético.

3.2.3. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se obtuvieron en un microespectrómetro modelo HR 800 Jobin Yvon Horiba utilizando la línea verde de un láser de Argón ($\lambda = 532$ nm) como fuente de excitación y equipado con una cámara CCD como detector. La potencia del láser utilizada fue de 25 mW con un tiempo de exposición de 30 s. Se trabajó con una rendija de $200 \mu\text{m}$ y una red de difracción de 950 líneas mm^{-1} . En estas condiciones, la resolución del equipo es 1 cm^{-1} . La focalización del láser sobre la muestra se realizó mediante un

microscopio óptico modelo Olympus M Plan, usando un objetivo de 100 aumentos. Las muestras, en polvo, se colocaron sobre un portamuestras de vidrio realizándose 21 medidas en diferentes partículas de cada muestra.

Los espectros Raman se registraron en el intervalo de frecuencias 1.225-1.700 cm^{-1} abarcando las señales de primer orden de los materiales. En ellos aparecen dos bandas, la banda G o gráfica a $\sim 1.580 \text{ cm}^{-1}$ y la banda D o de defectos (estructurales, vacantes en la red, etc.) a $\sim 1.360 \text{ cm}^{-1}$. Además, se observa una banda a $\sim 1.620 \text{ cm}^{-1}$, generalmente como un hombro de la banda G, también asociada a defectos, denominada D'. En la Figura 3.5 se muestra el espectro Raman de primer orden de un grafito comercial en el que se han señalado dichas bandas. La intensidad (área), I , la anchura a mitad de la altura, W , y el número de onda, $\bar{\nu}$, de las bandas de los espectros se calcularon mediante el software Lab Spec 4.08 previo ajuste a una función tipo Gaussiana-Lorentziana.

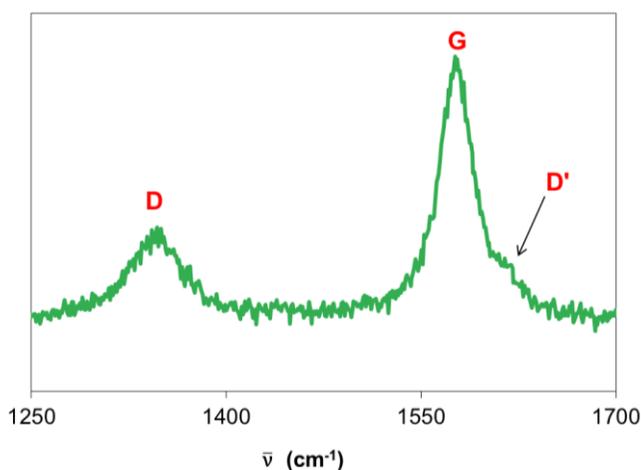


Figura 3.5. Espectro Raman de primer orden de un grafito sintético.

Los parámetros Raman utilizados para estimar el grado de orden estructural de los materiales preparados en este trabajo (BCNFs y BGNFs) son (i) intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t ($I_t = I_G + I_D + I_{D'}$) y (ii) anchura de la banda G, W_G , del espectro de primer orden. El grado de orden estructural

estimado a partir de un espectro Raman es de carácter bidimensional y está muy influido por la orientación de los microcristales.

3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, del inglés *High Resolution Transmission Electron Microscopy*), se basa en los mismos principios que un microscopio óptico salvo que el haz de fotones empleado en este último es sustituido por un haz de electrones. Estos atraviesan la muestra formando una imagen aumentada de la misma. Esta técnica permite conseguir aumentos de hasta un millón de veces, de tal manera que se puede caracterizar tanto la microestructura como la estructura a escala atómica de materiales de carbono, proporcionando información sobre el grado de ordenamiento estructural a nivel de partícula. El microscopio utilizado para el análisis ha sido un JEOL 2000 FXII de 200 keV.

3.2.5. Isotermas de adsorción de N₂

La determinación de las propiedades texturales de los materiales, concretamente el área superficial y el volumen de poro, se llevó a cabo mediante adsorción de N₂ a su temperatura de ebullición, 77 K (-196 °C), en un aparato Micromeritics ASAP 2020. Para ello, las muestras fueron previamente desgasificadas por calentamiento a 250 °C y vacío.

El análisis de las isotermas de adsorción (IA) aporta información sobre la estructura porosa del sólido analizado. El área superficial de las muestras ha sido determinada por el método BET (*Brunauer, Emmett y Teller* [51]), tomando 16,2 nm² como área de la sección transversal de la molécula de N₂ adsorbida. El volumen total de poros se determinó mediante la cantidad de N₂ adsorbido a $p/p^0 = 0,97$. El volumen de mesoporos (2-50 nm) y microporos fue calculado a partir de la distribución acumulada del tamaño de poro aplicando el método DFT, *Density Functional Theory*, a las isotermas de adsorción de N₂.

3.2.6. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, del inglés *Thermogravimetric Analyses*) permite registrar de forma continua la variación de masa que experimenta una muestra a medida que aumenta la temperatura, por lo que esta técnica fue empleada para obtener información acerca de la estabilidad térmica de los hidrocoloides propuestos como aglomerantes alternativos al PVDF en los ánodos de LIBs.

Los experimentos se realizaron en un analizador TGA Q500IR de TA Instruments, a presión atmosférica y en flujo de aire (100 mL min^{-1}), utilizando entre 15 y 20 mg de aglomerante dispuestos en un crisol de platino, desde temperatura ambiente hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.3. Electrodo de trabajo

En este apartado se detalla la preparación de los electrodos de trabajo de las celdas electroquímicas y la caracterización de los mismos, en los casos que corresponda.

3.3.1. Preparación y denominación

El método de preparación de los electrodos varía ligeramente en función del material activo empleado así como del aglomerante seleccionado en cada caso. Por ello, en este apartado la descripción del procedimiento es muy general, encontrándose las condiciones concretas en la correspondiente publicación.

El material activo (material de carbono o silicio) o mezcla de materiales activos (material de carbono + silicio) se añade a una disolución de aglomerante, en 1-metil-2-pirrolidona (NMP) o agua destilada, de 0,3-1 % en peso, previamente preparada. La suspensión resultante (*slurry*) se agita magnéticamente o, en algunos casos, en un molino de bolas para conseguir

una mezcla homogénea. A continuación, unas gotas del *slurry* se depositan sobre un disco de cobre de 12 mm de diámetro y 25 μm de espesor, y se secan en unas determinadas condiciones de temperatura y presión que dependerán del disolvente empleado en cada caso. Una vez seco, se ejerce presión sobre el electrodo con una prensa hidráulica. Los electrodos preparados tienen concentraciones de material activo y aglomerante en los rangos 80-98 % y 2-20 % en peso, respectivamente. Además en la preparación de algunos de los electrodos de trabajo se ha utilizado un aditivo conductor, generalmente, a una concentración de 10 % en peso.

Adicionalmente, y con la finalidad de estudiar la estabilidad electroquímica de los aglomerantes, se han preparado electrodos sin material activo, esto es, que solamente contienen el aglomerante correspondiente. El procedimiento seguido fue análogo a aquellos del mismo estudio que contenían material activo.

Para la denominación de los electrodos se han utilizado diferentes nomenclaturas dependiendo del material activo y/o estudio realizado. Así en el caso de las BGNFs, puesto que la variable era únicamente el material en sí, la denominación del electrodo coincide con el nombre del material (ver Capítulo 4, Apartado 4.2.3); por el contrario, para el estudio de la influencia del aglomerante (ver Capítulo 5, Apartado 5.2), en la nomenclatura de los electrodos se ha añadido al grafito SG el aglomerante utilizado, por ejemplo, SG/Na-CMC. Los electrodos de Si se han nombrado teniendo en cuenta el tipo de silicio, el aglomerante y su proporción en peso, tal como nSi/Na-CMC:20, y el aditivo conductor si lo hubiese, por ejemplo, nSi/Na-CMC:20/CB:10. Finalmente los electrodos de las mezclas activas Si y material de carbono se denominaron genéricamente Si/C, y específicamente, atendiendo a la denominación de la mezcla (Fig. 3.3) y añadiendo el aglomerante utilizado para su preparación junto con su correspondiente porcentaje en peso en el mismo; por ejemplo, nSi:80/BCNF27*/26(CB:10,DP)/ Na-CMC:20.

3.3.2. Caracterización morfológica: microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido o de emisión de campo (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscope*) permite examinar la superficie de las muestras mediante el barrido por un haz fino de electrones de un área determinado. Está equipado con distintos detectores que recogen los electrones generados de la interacción con dicha superficie, la cual debe permitir la circulación de cargas eléctricas, tanto a la llegada del haz como a la salida de los electrones. La muestra a analizar debe ser sólida, seca y conductora. En caso de que la muestra no sea conductora, resulta necesario recubrir la superficie de las muestras con una capa delgada de Au o Pd, entre otros. En este caso, y dado que los electrodos de trabajo son buenos conductores, no fue necesario el uso de recubrimiento alguno.

El microscopio empleado fue un FEI, modelo Quanta FEG 650 acoplado con un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX, del inglés *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*) Ametek-EDAX con un detector Apollo X que permite determinar de forma cualitativa y semicuantitativa la composición a nivel superficial de la muestra.

3.4. Celdas electroquímicas

En este apartado se describe el procedimiento de montaje de las celdas electroquímicas así como la caracterización electroquímica de las mismas mediante ciclado galvanostático (CG) y voltametría cíclica (VC) en un potencióstato/galvanostato VMP2/Z de Biologic Instruments.

3.4.1. Montaje y ensamblado

El montaje de las celdas electroquímicas se realizó en el interior de una caja seca, en atmósfera de Ar y con unos contenidos en agua y oxígeno inferiores a 0,1 ppm, evitándose así la descomposición del electrolito empleado y la posible oxidación del litio.

Se utilizaron celdas de teflón tipo Swagelok de dos electrodos, modelo extensamente empleado a escala de laboratorio para el ensayo de baterías. En su interior se coloca el electrodo de trabajo preparado y el contra-electrodo o electrodo de referencia que consiste en una pastilla de litio metal de 12 mm de diámetro, y entre ellos, dos discos de fibra de vidrio impregnados con unas gotas del electrolito, una disolución 1 M de LiPF_6 en EC:DEC 1:1 en peso, que en las celdas de los electrodos de Si/C (Capítulo 6) contienen, además, ~ 1-5 % en peso del aditivo carbonato de vinileno. Los colectores que permiten el paso de la corriente eléctrica son de acero inoxidable. Una representación esquemática del dispositivo, se muestra en la Figura 3.6.

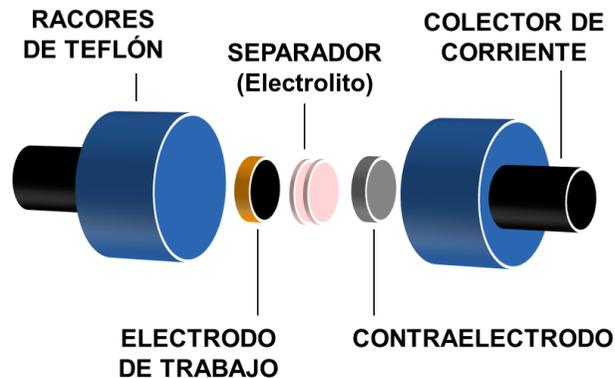


Figura 3.6. Celda Swagelok de dos electrodos: representación esquemática.

3.4.2. Ciclado galvanostático

Las técnicas galvanostáticas se basan en la medida del potencial de la celda en función del tiempo, aplicando una intensidad de corriente constante. La intensidad de corriente para una cinética C/t se determina mediante la Ecuación 3.5 deducida a partir de las leyes de Faraday:

$$I_{C/t} = \frac{C \cdot m}{t} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

C, capacidad máxima teórica del material activo en mAh g^{-1} ;

m, masa del material activo en g;

t, tiempo necesario para alcanzar la capacidad máxima teórica en h.

A partir de la técnica galvanostática se obtienen los siguientes datos:

- Capacidad de descarga (C_{desc}): es la carga eléctrica liberada y disponible, es decir, el flujo de electrones liberados al circuito exterior por unidad de tiempo y masa de material activo que se genera cuando se somete la celda a una intensidad de corriente constante produciéndose la reducción del electrodo positivo (electrodo de trabajo) y la oxidación del negativo (contra-electrodo).
- Capacidad de carga (C_{carga}): de igual forma, es la carga eléctrica que es necesario aplicar para que el proceso inverso tenga lugar.

Se puede distinguir entre capacidad irreversible (C_{irr}), que es aquella que se consume en el primer ciclo durante la formación de la SEI y que es irrecuperable (Ecuación 3.6), y la capacidad reversible (C_{rev}), que es aquella debida al proceso redox reversible y que idealmente se mantiene constante a lo largo del ciclado.

$$C_{irr} (\%) = \frac{C_{desc} (\text{ciclo } 1) - C_{carga} (\text{ciclo } 1)}{C_{desc} (\text{ciclo } 1)} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.6}$$

A partir de los datos de capacidad a lo largo del ciclado, se pueden calcular otros parámetros importantes:

- Eficiencia culómbica (E_C): relación entre los valores de capacidad de carga y descarga para cada ciclo (Ecuación 3.7). Da información acerca del grado de reversibilidad de las reacciones electroquímicas que tienen lugar durante el proceso de oxidación y reducción de los electrodos.

$$E_{C, \text{ciclo } i} (\%) = \frac{C_{carga} (\text{ciclo } i)}{C_{desc} (\text{ciclo } i)} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.7}$$

- Retención de la capacidad (R): porcentaje de la capacidad del segundo ciclo que la celda mantiene al final del ciclado (Ecuación 3.8). El primer ciclo no se tiene en cuenta para este parámetro ya que incluye la C_{irr} . Este parámetro sirve para cuantificar la ciclabilidad, término utilizado para definir el comportamiento de una pila ante el ciclado.

$$R (\%) = \frac{C_{desc} (\text{ciclo } 50)}{C_{desc} (\text{ciclo } 2)} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.8}$$

En general, los ensayos galvanostáticos de los materiales estudiados constan de un mínimo de 50 ciclos de descarga/carga, a excepción de aquellos que se llevan a cabo a diferentes intensidades de corriente eléctrica (diferentes velocidades de descarga/carga del material). Estos experimentos consisten en tandas sucesivas de 10 ciclos aumentando progresivamente en cada una de ellas la intensidad de corriente, seguida de una final en la cual se disminuye dicha intensidad al valor inicial para comprobar si el electrodo se había visto afectado. Las intensidades de trabajo en cada caso así como los potenciales entre los cuales se realiza el ciclado se definen en cada publicación en función del tipo de material a caracterizar.

3.4.3. Voltametría cíclica

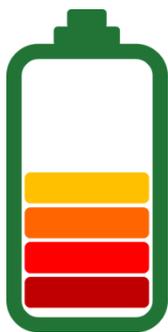
En las técnicas potencioestáticas, al contrario que en las galvanostáticas, se registra la variación de la intensidad de corriente en función del tiempo, aplicando un potencial constante a la celda. Una de estas técnicas es la voltametría cíclica que se utiliza en este trabajo para evaluar la estabilidad electroquímica de los aglomerantes estudiados en la Publicación IV. Las condiciones específicas de ciclado se encuentran recogidas en el capítulo correspondiente.

3.5. Cuadro resumen

En la Tabla 3.4 se resumen los tratamientos y técnicas analíticas y de caracterización a las que han sido sometidos los distintos materiales así como los electrodos que se presentan a lo largo de la Memoria, indicando en cada caso en qué Capítulo aparecen.

Tabla 3.4. Cuadro resumen del Capítulo 3.

	BCNFs	BGNFs	Aglomer.	Electrodos			Capítulo
				BGNFs	SG	Si/C	
HTT	✓						4
TA	✓						6
ICP-OES	✓						4
HRTEM	✓						4
XRD	✓	✓					4
Raman	✓	✓					4
IA	✓	✓					4
TGA			✓				5
SEM					✓	✓	5,6
EDS						✓	6
CG				✓	✓	✓	4-6
CG: estudio cinético				✓	✓		4,5
VC					✓		5



CAPÍTULO 4

Bionanofibras de grafito: preparación y aplicación en ánodos de baterías de ión-litio

4. Bionanofibras de grafito: preparación y aplicación en ánodos de baterías de ión-litio

4.1. Introducción y antecedentes

4.1.1. Nanofilamentos de carbono: descripción

Los nanomateriales de carbono, en particular, los llamados nanofilamentos de carbono, que se producen mayoritariamente, incluso a escala industrial, mediante descomposición térmica catalítica de gases que contienen carbono, usualmente hidrocarburos o monóxido de carbono, en presencia de metales de transición (Fe, Ni o Co, entre otros) [52], han adquirido una gran relevancia en los últimos años con la llegada de la *nano-era*. De manera general, estos nanofilamentos, de diámetros en el intervalo 1-200 nm y longitudes que pueden llegar a alcanzar varias micras, tienen una estructura tipo grafito con un cierto grado de orden tridimensional ($0,3354 \text{ nm} < d_{002} < 0,344 \text{ nm}$) y una morfología extremadamente accesible, con volúmenes de poro y superficies específicas relativamente altos, en comparación con otros materiales grafiticos micrométricos, así como, prácticamente, ausencia total de microporos. Además, poseen elevada conductividad tanto eléctrica como térmica. Debido a estas excelentes propiedades, los nanofilamentos de carbono han atraído la atención de un gran número de investigadores y en la actualidad están siendo estudiados en múltiples aplicaciones, entre las que cabe destacar: aditivos de polímeros para preparar materiales compuestos con propiedades

mejoradas [53-55], soportes de catalizadores [56-60], componentes de dispositivos electrónicos tales como biosensores [61, 62], electrodos serigrafados [63, 64], precursores del grafeno [65] y en el campo del almacenamiento de energía [66-71].

Atendiendo a su microestructura (estructura y microtextura), distinguible mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, del inglés *Transmission Electron Microscopy*), los nanofilamentos de carbono se clasifican en dos grupos: CNTs y CNFs los cuales, a su vez, engloban varios tipos. Los CNTs están formados por una o varias láminas grafénicas enrolladas, sobre un mismo eje coaxial, en forma de cilindros cuyos diámetros son del orden de los nanómetros; las estructuras resultantes se denominan nanotubos de carbono de pared única (SWCNTs, del inglés *Single Wall Carbon Nanotubes*) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, del inglés *Multiwall Carbon Nanotubes*), respectivamente (Fig. 4.1e-f). No existe, por el contrario, consenso en cuanto a la definición de las CNFs. De forma genérica, se puede decir que se trata de fibras con una relación longitud/diámetro elevada (> 100) y un diámetro inferior a 100 nm formadas por el empaquetamiento de láminas de grafeno paralelas con diferentes orientaciones (paralela, perpendicular o inclinada) con respecto al eje de la fibra o eje longitudinal (α) en función de lo cual se clasifican. Además, pueden ser huecas o macizas. La obtención de un tipo u otro de CNFs vendrá determinada por las variables del proceso de producción, principalmente temperatura de reacción, naturaleza y forma de partícula del catalizador, y gas precursor [72, 73]. En la Figura 4.1, se muestran, junto con los CNTs, los diferentes tipos de CNFs que se definen a continuación:

- *Platelet*. Los planos grafénicos son perpendiculares al eje ($\alpha \sim 180^\circ$).
- *Fishbone* o *Herringbone*. Los planos grafénicos están inclinados respecto al eje ($20^\circ < \alpha < 160^\circ$). Pueden ser macizas o huecas, en función de cómo se deposite el material carbonoso en la superficie del catalizador.

- *Ribbon* o tubular. Los planos grafénicos son paralelos al eje ($\alpha \sim 0^\circ$).
- *Stacked-cup*. Semejante a la estructura Fishbone. Son siempre huecas, el canal es muy ancho y la sección de la nanofibra es circular. Existe una discrepancia sobre si la estructura es de conos apilados o si es un enrollamiento en espiral continuo, en cuyo caso se denominan *helical ribbon*.

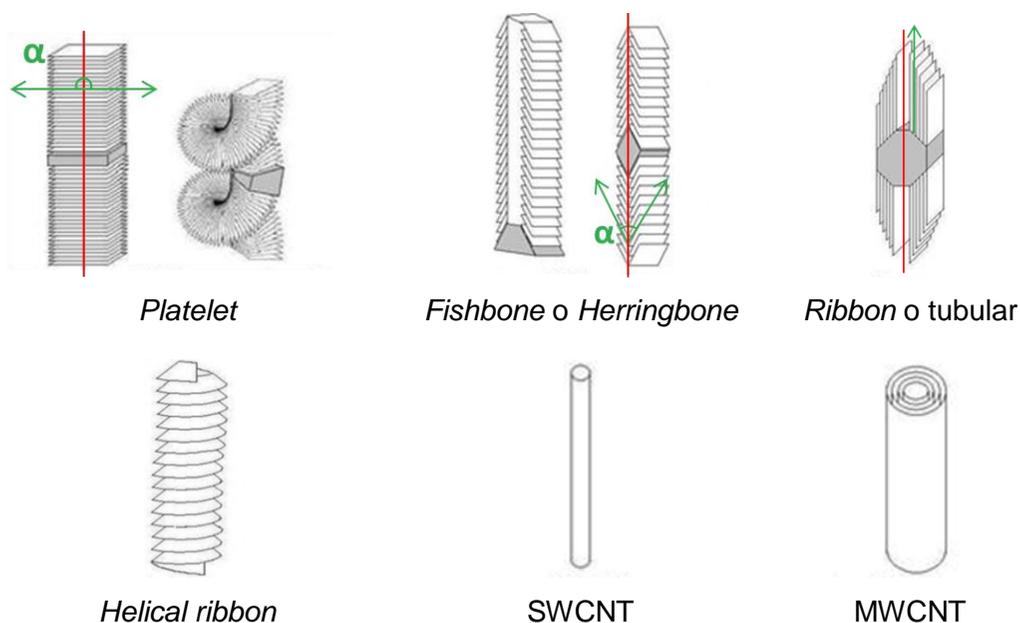


Figura 4.1. Nanofilamentos de carbono con diferentes microestructuras: CNFs (*Platelet*, *Fishbone* o *Herringbone*, *Ribbon* o *Tubular*, *Helical ribbon*) y CNTs (*SWCNTs* y *MWCNTs*). Adaptada de [74].

La primera referencia sobre la obtención de filamentos de carbono por descomposición de gases ricos en carbono a elevada temperatura, en un crisol de metal, data de finales del siglo XIX [75]. Sin embargo, no es hasta mitad del siglo XX, con el descubrimiento y posterior desarrollo del TEM, cuando fue posible observar en detalle la morfología de estos filamentos, llegando así a confirmarse el tamaño nanométrico de los mismos [76, 77]. Inicialmente, los esfuerzos se concentraron en entender el mecanismo de formación del material para así tratar de evitarlo [78], ya que su acumulación/deposición en

componentes metálicos que estaban en contacto con gases calientes, tales como hidrocarburos o CO_x , provocaba importantes problemas en las industrias petroquímica y nuclear. No fue hasta 1991, con el descubrimiento de los CNTs por lijima [79] y debido al interés que este tipo de materiales suscitaron en la comunidad científica, cuando aparecieron numerosos estudios enfocados a optimizar su producción [80] y no a inhibirla. No obstante, aún a día de hoy, la producción de SWCNTs y MWCNTs tiene un coste muy elevado al ser necesaria la práctica total ausencia de impurezas de carbono amorfo por lo que solamente se producen a pequeña escala. Por el contrario, en el caso de las CNFs se admite una cantidad mayor de impurezas, reduciéndose, en consecuencia, los costes de producción de manera considerable. Por tanto, teniendo en cuenta que los CNTs y las CNFs tienen propiedades similares, la utilización de estas últimas en general, supone una importante ventaja competitiva desde un punto de vista industrial y comercial [53].

Por otra parte, las propiedades texturales, estructurales, térmicas, mecánicas o eléctricas de las CNFs pueden ser optimizadas mediante diferentes tratamientos de post-producción, tales como funcionalización, eliminación de partículas metálicas o tratamiento térmico a alta temperatura en atmósfera inerte, entre otros, con el objetivo de mejorar las prestaciones de estos nanomateriales en las diferentes aplicaciones anteriormente mencionadas.

4.1.2. Nanofibras de grafito: producción y propiedades

El tratamiento térmico a alta temperatura ($> 2.000\text{ }^\circ\text{C}$), en atmósfera inerte, de las CNFs para conseguir su transformación en nanofibras gráficas (GNFs), proceso que se denomina grafitización o tratamiento térmico de grafitización y que transcurre en fase sólida, ha sido estudiado en detalle [29]. Básicamente, mediante este procedimiento, se obtiene un grafito sintético de tamaño de partícula nanométrico y morfología de fibra con unas propiedades estructurales (grado de orden estructural tridimensional tipo grafito), texturales (área superficial y volumen de poro), mecánicas y eléctricas (conductividad

eléctrica) que dependen tanto de las CNFs de partida (composición, microestructura, etc.) como de las condiciones experimentales, (principalmente de la temperatura de tratamiento) y que evidentemente, determinarán las posibles aplicaciones del material [81-85].

A pesar de los distintos tipos de CNFs existentes tanto por lo que se refiere a microestructura (*platelet, fishbone, ribbon, stacked-cup*, etc.) como a composición, principalmente, en cuanto a contenido en metales procedentes del catalizador empleado en su producción (Ni, Fe o Co, principalmente), se pueden establecer algunos patrones en cuanto a la evolución de las propiedades de estos nanofilamentos al ser sometidos al tratamiento de grafitización. En primer lugar, y en cuanto a la estructura, se produce un incremento del orden estructural tridimensional como se deduce de (i) la disminución de la distancia entre los planos cristalográficos (002) (d_{002}) que se acerca progresivamente al valor teórico calculado para el monocristal de grafito (0,3354 nm), y (ii) el crecimiento de los tamaños de cristal en las direcciones de los ejes c , L_c , y a , L_a ; que se calculan a partir de los perfiles de XRD [48, 86]. Adicionalmente, se observa la disminución del parámetro Raman intensidad relativa de la banda D, I_D/I_t , lo cual está directamente relacionado con la desaparición de defectos en la red cristalina, en suma con el incremento del orden grafitico de las CNFs [87, 88]. Por otra parte, las imágenes obtenidas mediante HRTEM de los materiales muestran un aumento del grado de paralelismo de las láminas gráficas que se produce progresivamente cuando estas se van alisando y perdiendo las ondulaciones iniciales, particularmente, a temperaturas de tratamiento > 2.500 °C, lo que está de acuerdo con el incremento del orden grafitico detectado por XRD y espectroscopía Raman, así como la formación de bucles (*loops*) concéntricos en los bordes de los planos gráficas enlazando láminas adyacentes a temperaturas > 2.000 °C (Fig. 4.2) [89].

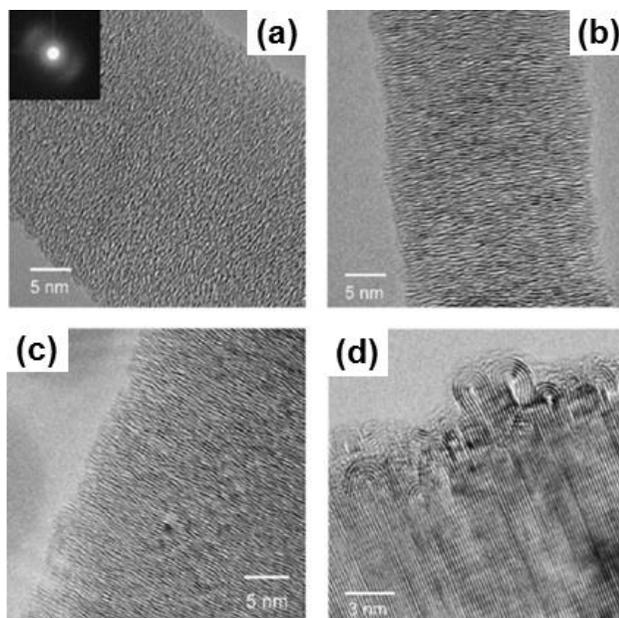


Figura 4.2. Imágenes HRTEM de CNFs tipo Platelet originales (a), y tratadas a 1.000 °C (b), 1.500 °C (c) y 2.800 °C (d) [90].

En cuanto a la porosidad y el área superficial, la grafitización de las CNFs provoca, en general, una disminución de ambos parámetros que está asociada, principalmente, a la eliminación de defectos en la superficie del material y la vaporización de CNFs de pequeño tamaño, e incluso a la formación de *loops* anteriormente mencionada [89, 91, 92]. Por su parte, tanto la conductividad eléctrica como térmica de las CNFs experimentan, en general, un aumento significativo después del tratamiento térmico a alta temperatura [84, 92, 93], mientras que por el contrario la resistencia mecánica disminuye [94] por lo que, en función de la aplicación final de estas, debe ser alcanzado un compromiso entre dichas propiedades. Finalmente, hay que señalar que el alcance de todos estos cambios depende tanto de la temperatura como del contenido en metales de las CNFs de partida puesto que todos ellos son catalizadores de la grafitización de materiales de carbono [95].

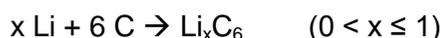
En resumen, todos los efectos anteriormente comentados se traducen, de forma práctica, en un nanomaterial de carbono grafitico (GNFs) con mayor grado de desarrollo de la estructura tridimensional, mejor conductor térmico y

eléctrico y menor porosidad que los nanofilamentos de partida (CNFs), y que, en consecuencia, puede resultar más adecuado para aplicaciones en las cuales todas o algunas de estas propiedades resultan críticas, tales como electrodos de LIBs [85, 96], soporte de catalizador en celdas de combustible [97], almacenamiento de hidrógeno [98] o electrodos de biosensores [99].

Por tanto, la preparación de materiales grafiticos a partir de CNFs, procedentes de la descomposición de hidrocarburos y mediante tratamiento a altas temperaturas (grafitización), es una alternativa muy interesante a los procesos industriales, actualmente implantados, que utilizan mayoritariamente coque de petróleo como material de partida, con la ventaja añadida de que, en este caso, el tamaño de partícula es nanométrico. En base a la aplicación final del material este hecho puede constituir una gran ventaja. Tal es el caso de los dispositivos de almacenamiento de energía como las LIBs [29]. En este sentido, se han preparado GNFs, a partir de las CNFs producidas en la descomposición catalítica del metano (CDM, del inglés *Catalytic Decomposition of Methane*), con parámetros cristalinos comparables a los correspondientes al grafito sintético comercial [83, 100].

4.1.3. **Materiales grafiticos: mecanismo de intercalación electroquímica de iones litio**

Los materiales grafiticos, debido a su estructura laminar, son capaces de incorporar numerosas especies en el espacio entre los planos cristalográficos para formar compuestos de intercalación. Así, la intercalación del litio en la estructura de materiales grafiticos se describe mediante la siguiente reacción:



El mecanismo de la intercalación electroquímica del litio en este tipo de materiales se puede explicar gráficamente a partir de las curvas de descarga/carga de una batería que utilice como electrodo de trabajo un material

grafítico y como contra-electrodo litio metal. En la Figura 4.3 se muestra la curva tipo que se obtiene durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga.

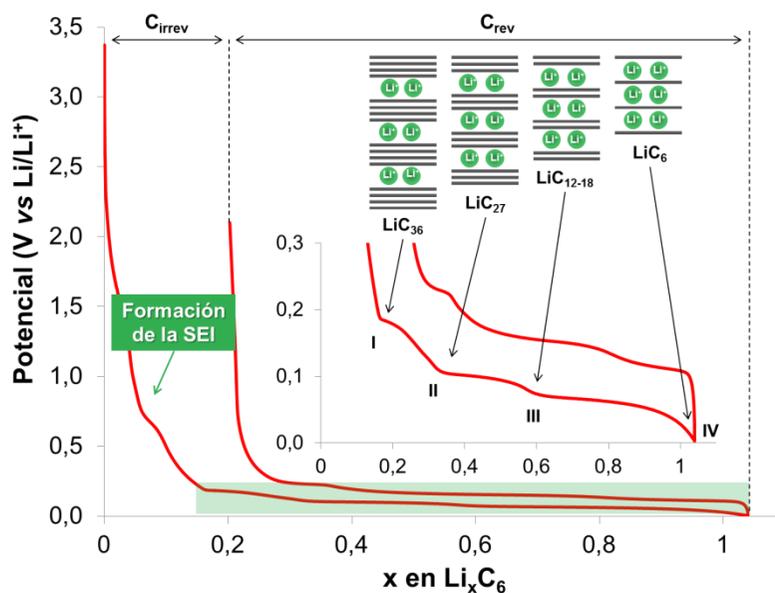


Figura 4.3. Perfil del primer ciclo de descarga/carga (intercalación/desintercalación de iones Li^+) de un material grafítico.

La curva de la primera descarga se caracteriza por presentar varias etapas en las que el contenido en litio intercalado se va incrementando. La primera de ellas es un proceso irreversible que ocurre a $\sim 0,8$ V y que corresponde a la formación de la SEI debido a la descomposición del electrolito sobre la superficie del material de carbono [101-103]. La naturaleza irreversible de este proceso es debida a que conlleva un consumo de Li^+ imposible de recuperar en posteriores ciclos. La formación de esta capa, que permite el paso de los iones litio, aporta estabilidad al proceso de intercalación evitando reacciones no deseadas, como por ejemplo, la intercalación de iones litio solvatados o moléculas de disolvente, que podrían provocar la exfoliación del grafito. Su extensión, y en consecuencia la cantidad de iones Li^+ consumidos en su formación están relacionadas con la superficie de material expuesta al electrolito, es decir, con el área superficial activa del electrodo [101, 104-108]. A potenciales $< 0,2$ V se observan varias mesetas (*plateaux*) que corresponden a

la transición de fase entre los distintos compuestos de intercalación que se forman durante la intercalación de los iones Li^+ en la estructura gráfica del material, como se puede observar en la gráfica de la Figura 4.3. La composición más rica en litio se alcanza en la etapa IV, correspondiente al compuesto LiC_6 lo que implica la localización de un átomo del metal por cada hexágono de átomos de carbono (Fig. 4.4) y equivale a una capacidad máxima teórica de 372 mAh g^{-1} . No obstante, y debido a la extensión finita de la red cristalina y a la presencia de imperfecciones y/o defectos, los valores de capacidad obtenidos en la práctica son $\sim 310 \text{ mAh g}^{-1}$ [109].

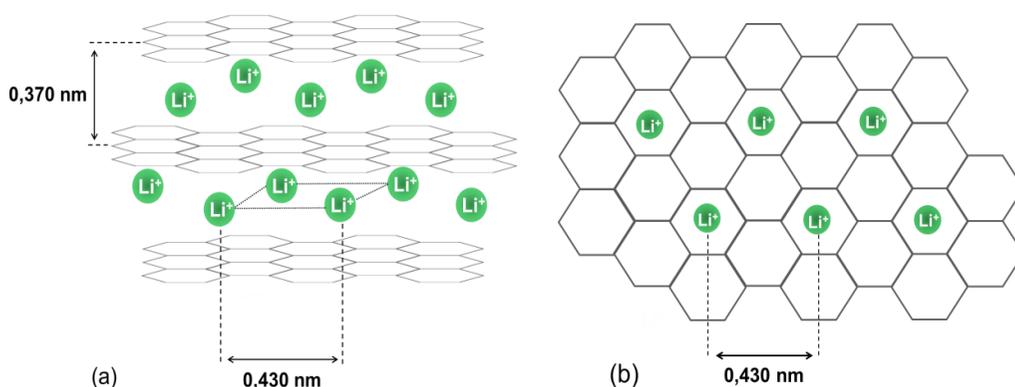


Figura 4.4. Estructura cristalina del compuesto de intercalación LiC_6 : vistas (a) paralela y (b) perpendicular de las láminas aromáticas [110].

El perfil del proceso de carga es similar, salvo que los *plateaux* correspondientes a la desintercalación de los iones Li^+ , aparecen a potenciales ligeramente superiores (histéresis) y no hay cambio de pendiente a $0,8 \text{ V}$, lo cual confirma que el proceso de formación de la SEI es irreversible y, por tanto, conlleva una pérdida de capacidad derivada del consumo irreversible de Li^+ . La cantidad de iones Li^+ intercalados en los materiales gráficos, esto es, la capacidad, depende de la estructura cristalina de estos, siendo L_c el parámetro que más influye cuando se comparan materiales de igual morfología y tamaño de partícula, tal y como se demuestra a través de las buenas correlaciones lineales establecidas entre el valor de L_c y la cantidad de iones intercalados para diferentes materiales gráficos [111-113].

4.1.4. Nanofibras de grafito: ánodos en baterías de ión-litio

Las GNFs son, por tanto, materiales de carbono gráficos capaces de intercalar iones Li^+ en su estructura. En este sentido, las GNFs que habían sido preparadas a partir de CNFs procedentes de la CDM fueron estudiadas como material activo en ánodos de LIBs en un trabajo previo [96] con excelentes resultados, tanto en lo que se refiere a la capacidad proporcionada como a la retención de dicha capacidad durante el ciclado ($\sim 320 \text{ mAh g}^{-1}$ tras 50 ciclos de descarga/carga a $37,2 \text{ mA g}^{-1}$). La mayor área superficial en comparación con un grafito natural o sintético, característica de este tipo de nanomateriales, conlleva la existencia de un mayor número de sitios activos a los que el electrolito, y por tanto los iones Li^+ , pueden acceder, lo que se traduce en elevados valores de capacidad. Sin embargo, como ya se mencionó, la extensión de la SEI está directamente relacionada con el área superficial accesible al electrolito, suponiendo, en este caso, un mayor consumo irreversible de iones Li^+ en la formación de la misma. Por otro lado, el tamaño nanométrico de estos materiales reduce la distancia que los iones Li^+ deben recorrer, favoreciendo su difusión y manteniendo sus prestaciones a intensidades de corriente elevadas, es decir, permitiendo cargas y descargas más rápidas [114], siendo, por tanto, una de las alternativas más interesantes para sustituir a los electrodos actuales de grafito, en especial, en aplicaciones de alta potencia. No obstante, y a pesar de los resultados, hay que considerar que las GNFs estudiadas proceden del gas natural (metano) que es un combustible fósil y, por consiguiente, una fuente de energía no renovable.

4.1.5. Biogás: fuente de nanofibras de carbono

El biogás es un gas combustible formado, principalmente, por CH_4 y CO_2 que se obtiene mediante la digestión anaerobia de residuos biodegradables, siendo considerado, por tanto, una fuente de energía renovable. La relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ del biogás dependerá del origen del mismo, esto es, del tipo de residuos. Así existe el gas de vertedero y el biogás FORSU procedentes de los residuos sólidos urbanos, el biogás EDAR procedente de las estaciones de

depuración de aguas residuales urbanas o industriales y el biogás agroganadero procedente de residuos de ganadería y agricultura. Este origen determinará también la presencia y concentración de compuestos minoritarios tales como los de azufre, siloxanos, NH_3 y compuestos halogenados. Tradicionalmente, el biogás ha sido considerado un subproducto sin valor añadido. Sin embargo, en los últimos años el interés por su aprovechamiento ha hecho que se exploren diferentes vías, principalmente enfocadas a la producción de calor y/o electricidad mediante combustión directa en plantas de co-generación, y a la producción de biometano [115]. No obstante, la explotación y/o aprovechamiento del biogás para otros fines, específicamente si suponen una valorización, es una opción muy interesante, particularmente, debido a su origen renovable. En este sentido, la CDB para producir simultáneamente BCNFs y gas de síntesis con altos contenidos en hidrógeno ha sido estudiada en detalle [116-120]. Estas BCNFs son los materiales de partida utilizados en este trabajo para la preparación de las BGNFs que se estudian como material activo en el ánodo de LIBs (Fig. 4.5).

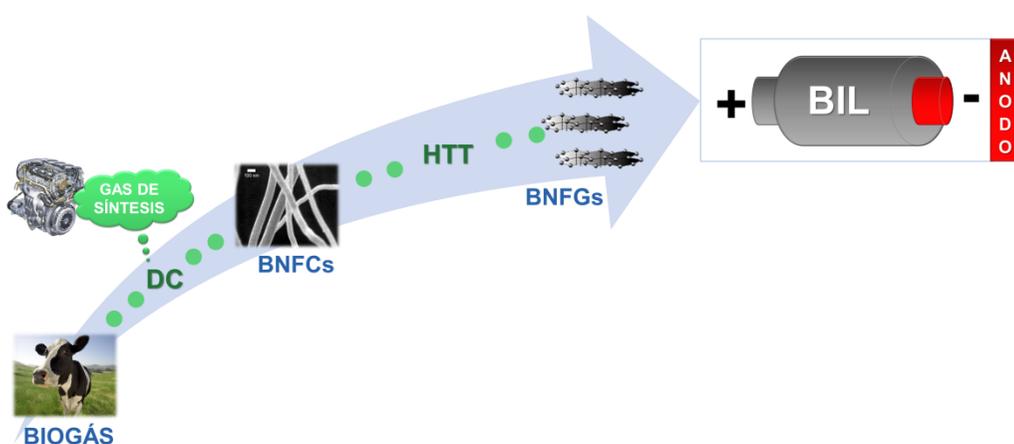
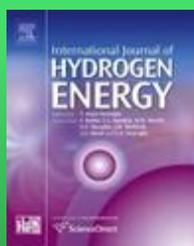


Figura 4.5. Descomposición catalítica de biogás: combustible para el transporte y nanomaterial de carbono para el almacenamiento de energía.

4.2. Publicaciones

Los resultados de este capítulo que están relacionados con el objetivo específico *Preparar nanomateriales gráfiticos con propiedades estructurales, texturales y eléctricas adecuadas para ser empleados como ánodos en baterías de ión-litio, utilizando como materiales de partida nanofibras de carbono producidas en la descomposición catalítica de biogás, una fuente de energía renovable*, se concentran en tres publicaciones que se resumen brevemente a continuación.

4.2.1. Publicación I



Catalytic decomposition of biogas to produce hydrogen rich fuels for SI engines and valuable nanocarbons

International Journal of Hydrogen Energy
38 (2013) 15084-15091

Esta Publicación contiene los resultados del estudio conjunto de la producción simultánea de BCNFs y gas de síntesis con alto contenido en hidrógeno, mediante descomposición catalítica de biogás, así como el posterior aprovechamiento de dichos productos como precursores para la preparación de BGNFs y como combustible para motores de encendido por chispa, respectivamente. Para llevar a cabo este estudio se seleccionaron mezclas de CH_4 y CO_2 (biogás sintético) con relaciones v:v de 50:50, 60:40 y 70:30 que fueron descompuestas en un reactor rotatorio, en presencia de un catalizador de Ni, a temperaturas de 600 °C y 700 °C. Las BCNFs obtenidas en el proceso, previa determinación del contenido en Ni, se trataron a 2.600 °C y 2.800 °C, en un horno eléctrico de grafitización (Apartado 3.1.1) y posteriormente se caracterizaron por XRD (Apartado 3.2.2) para evaluar el grado de orden estructural alcanzado. Adicionalmente, se prepararon BCNFs con diferentes relaciones atómicas Si/Ni (1, 5, y 7) mediante adición de sílice que fueron,

igualmente, grafitizadas y caracterizadas. En cuanto a los gases de síntesis producidos, se probaron en un motor específicamente adaptado para trabajar con combustibles gaseosos.

El objetivo global de este trabajo era conseguir la revalorización del biogás, como una alternativa a la combustión directa, a través del aprovechamiento de los productos derivados de su descomposición térmica catalítica. Para ello, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la influencia de la relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ y la temperatura del proceso de CDB en las propiedades estructurales de las BCNFs producidas así como en la composición y calidad del gas de síntesis.
- Estudiar la influencia de las características de las BCNFs en las propiedades estructurales y texturales de las BGNFs preparadas a partir de ellas.
- Estudiar el efecto de la composición y calidad del gas de síntesis producido en las prestaciones del motor y en las emisiones del mismo, y compararlas con el uso del biogás de partida.

En concreto, el segundo de estos objetivos, es el que corresponde al trabajo de esta Tesis Doctoral, y por tanto, la descripción de los resultados discutidos en la publicación y las conclusiones extraídas se van a centrar únicamente en dicho objetivo.

Un análisis comparativo de los resultados obtenidos con las diferentes BCNFs estudiadas, permite concluir que, independientemente de las características de las mismas y de la temperatura de tratamiento, los nanomateriales preparados a partir de ellas son de naturaleza gráfica (BGNFs). No obstante, el grado de orden estructural tridimensional (tipo grafito) de las BGNFs aumenta con la temperatura de grafitización, y particularmente, con la relación atómica Si/Ni en las BCNFs debido al efecto catalítico del Si, como se deduce del incremento de los tamaños de cristal, L_c y L_a , y la disminución del espacio entre planos, d_{002} . En consecuencia, algunas de las BGNFs tienen estructuras cristalinas ($d_{002} \sim 0,3361$ nm, $L_c \sim 42$ nm, $L_a \sim 99$ nm)

comparables a grafitos de tamaño de partícula micrométrico que se producen a partir de derivados del petróleo y se utilizan en muy diversas aplicaciones. En base a estos resultados, se puede afirmar que el aprovechamiento de las BCNFs procedentes de la CDB para la producción de nanomateriales grafiticos de alto valor añadido es factible.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijhe

Catalytic decomposition of biogas to produce hydrogen rich fuels for SI engines and valuable nanocarbons

S. de Llobet^a, J.L. Pinilla^a, R. Moliner^a, I. Suelves^{a,*}, J. Arroyo^b, F. Moreno^b, M. Muñoz^b, C. Monné^b, I. Cameán^c, A. Ramos^c, N. Cuesta^c, A.B. García^c

^a Instituto de Carboquímica, CSIC, C/ Miguel Luesma 4, 50018 Zaragoza, Spain

^b Dpto. de Ingeniería Mecánica, Laboratorio de Motores, Universidad de Zaragoza (edif. B), C/ María de Luna s/n, 50018 Zaragoza, Spain

^c Instituto Nacional del Carbón, CSIC, C/ Francisco Pintado Fé 26, 33011 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 June 2013

Received in revised form

13 September 2013

Accepted 16 September 2013

Available online 11 October 2013

Keywords:

Biogas

Catalytic decomposition

Nanostructured carbon

Graphite precursor

Internal combustion engine

ABSTRACT

Catalytic Decomposition of Biogas (CDB), producing simultaneously syngases (SG), with high hydrogen contents, for spark ignition (SI) engines and bio-carbon nanofibers (BCNFs) to be further used as precursor of synthetic graphite, is presented as an alternative to the usual direct combustion. Synthetic biogas mixtures were decomposed in the presence of a Ni catalyst at different temperatures and the SG thus produced were further tested as fuel in a specifically designed SI engine, whereas the BCNFs were subjected to heat treatment to graphite. The influence of CDB process conditions on product yields and properties, the effect of SG composition/quality in SI engine performance and emissions, as compared with the use of raw biogas and the influence of BCNFs characteristics on the structural and textural properties of the graphitic materials have been studied. The syngases presented better combustion characteristics than biogas resulting in higher engine brake thermal efficiencies and lower exhaust emissions. Furthermore, high added value graphite-like materials, with a crystalline structure similar to that of oil-derived graphite which is currently commercialized to be used as anode in rechargeable lithium-ion batteries, were prepared.

Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Biogas is an energy source composed mainly of CH₄ and CO₂ from which electricity and heat are produced by its direct combustion in co-generation plants [1]. Nevertheless, the exploitation of the biogas for different applications like the production of hydrogen [2], syngas [3], high added value

carbon materials [4] or bio-methane [5] appear as an interesting option, particularly when considering the renewable origin of the source. In this context, the Catalytic Decomposition of Biogas (CDB) to simultaneously produce syngases (SG) with high hydrogen contents and bio-carbon nanofibers (BCNFs) is a potential alternative to be considered. By this process, high quality syngas composed by CO and H₂ (with

* Corresponding author. Fax: +34 976 73 3318.

E-mail address: isuelves@icb.csic.es (I. Suelves).

smaller amounts of unconverted CH_4 and CO_2) was obtained from the original biogas [6]. However, as compared to the direct biogas combustion, CDB is energetically penalized since it is an endothermic process. Therefore, the economical feasibility of the CDB process would be highly determined by the final utilization of both BCNFs and SG.

Since the 1940's, synthetic gases have been used as fuel in Internal Combustion Engines (ICE) [7]. It is estimated that during this period, around one million vehicles used gas derived from biomass as fuel. From that time on, it has been opened a wide field of research in power generation by dual fuel spark ignition (SI) and diesel engines. The use of synthetic gases combined with traditional fuels implies a stable combustion, even when the 80% of the traditional fuel is replaced by gaseous fuel [7–11]. Furthermore, it has been demonstrated that the use of synthetic gases decrease HC, CO and NO_x emissions in spark ignition (SI) engines compared with gasoline [12–16]. Several works have been focused in study the benefits in performance and emissions of synthetic gases depending on fuel composition [17]. It has been found that presence of hydrogen in gaseous fuels allows achieving efficiencies similar to natural gas [18]. Moreover, the lean operation limit can be extended as the hydrogen fraction increases, which implies benefits in emissions over natural gas [17,18]. Due to these features, synthetic gases have become a potential alternative source of energy which gives good results as fuel in ICE.

Carbon nanofibers (CNFs) from the catalytic decomposition of methane have been successfully applied by our research group as catalyst support in proton exchange membrane (PEM) fuel cells [19], additive in epoxy-based composites [20] and precursors of synthetic graphite [21,22]. Among these potential uses, the graphitization of CNFs is a very interesting approach since synthetic graphite is highly valuable carbon material with a wide range of applications, including energy storage devices, such as anode materials in lithium-ion batteries (LIB). In this respect, materials with crystalline parameters in the range of synthetic graphite which are currently employed in energy applications were prepared from above mentioned methane-based CNFs at temperatures above 2400 °C, mainly because of the catalytic effect of the metal-containing species [22]. These materials were further tested as anodes in LIB showing good performance in terms of reversible capacity, cyclability and cycling efficiency [23].

The purpose of this work is to study the implementation of the CDB process for the valorization of biogas as an alternative to the usual direct combustion through the simultaneous production of hydrogen-rich fuels for SI engines and BCNFs to be further used as precursor of synthetic graphite. To this end, synthetic biogas mixtures were decomposed in the presence of a Ni catalyst in a rotary-bed reactor under different experimental conditions and the SG thus produced were further tested as fuel in a specifically designed SI engine, whereas BCNFs were heat treated in the temperature interval 2600–2800 °C. Emphasis was placed on three aspects: (i) the influence of CH_4 : CO_2 ratio and CDB process temperature on SG composition/quality and on BCNFs structure, (ii) the effect of SG composition/quality in SI engine performance and emissions as compared with the use of raw biogas and (iii) the influence of BCNFs characteristics on the structural and textural properties of the graphitic materials prepared.

2. Experimental

2.1. Catalytic decomposition of biogas: procedure and products

Biogas is composed mainly of CH_4 and CO_2 , but it could also contain traces of other gases such as N_2 , H_2 , O_2 , H_2S , NH_3 or siloxanes. Particularly, H_2S cause severe metal catalysts deactivation and desulphurization of the biogas would be necessary [5]. However, removal of harmful impurities that cause corrosion problems (sulphur compounds) or damages in the engine (siloxanes) is also necessary if biogas is used as fuel [24,25]. For that reason, three synthetic biogas mixtures containing only CH_4 and CO_2 with volume ratios (v:v) of 50:50, 60:40 and 70:30 designed as BG1, BG2 and BG3, were selected. The catalytic decomposition of these biogases to produce SG and BCNFs was carried out in a rotary-bed reactor heated by an electric furnace. Additional information of the experimental apparatus could be found in Ref. [26]. A cold trap was placed after the reactor to condense the steam formed during the reaction. In a typical test, 5 g of fresh catalyst denoted as Ni/Al $_2$ O $_3$ (Ni:Al molar ratio of 2:1) and prepared by the fusion method [27], were loaded in the reactor. This catalyst was extensively used in catalytic decomposition of methane and CH_4 : CO_2 mixtures and a thorough characterization can be found in previous work of our research group [28,29]. A total flow rate of 6 $\text{L}_N \text{ h}^{-1}$ was chosen to obtain a WHSV (Weight Hourly Space Velocity, defined here as the total flow rate at normal conditions per gram of catalyst initially loaded) of 30 $\text{L}_N \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Experiments were carried out at two different temperatures, 600 and 700 °C. Prior to each test, catalyst was reduced with a H_2 stream at 550 °C for 1 h. A deviation less of the 5% for C, O and H was obtained in the mass balances.

Following the raw biogas designation, the syngases and the bio-carbon nanofibers produced were named as SG1, SG2 and SG3, and BCNF1, BCNF2 and BCNF3, respectively. Moreover, the number 6 for 600 °C or 7 for 700 °C was added to discern the CDB reaction temperature, such as SG1-6 and BCNF1-6 for those produced with a CH_4 : CO_2 volume ratio of 50:50 and at 600 °C. The composition of the SG was determined by gas chromatography in a micro GC Varian CP4900 equipped with two packed columns (Molecular Sieve and Porapack) and a TCD detector to quantify H_2 , CO, CH_4 and CO_2 concentrations. The Ni and Al contents in the BCNFs, as determined by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, are reported in Table 1. BCNFs with different Si/Ni atomic ratio (1, 5 and 7) were prepared by mixing the as-produced BCNFs containing Ni from the catalysts with powder silica and they were named by adding this atomic ratio, such as BCNF1-6-1.

Table 1 – Elemental composition of the BCNFs (wt.% and dry basis).

BCNFs	C	N	H	O	Ni	Al
BCNF1-6	87.46	0.17	0.18	1.09	5.11	1.47
BCNF1-7	82.66	0.22	0.12	0.81	6.80	2.01

2.2. SI engine tests of biogas-based SG

The engine tests were conducted in a SI engine intended for use in vehicles. The original engine (see specifications in Table 2) was adapted for dual fuel operation (gasoline and gaseous fuels). A scheme of the engine test bench is shown in Fig. 1.

As it can be seen, the engine was coupled to a dynamometer in order to work at different conditions of speed and load. A complete explanation about the apparatus used to measure the variables acquired in these tests can be found in Ref. [30].

Pollutant emissions were measured using an installation based in a group of Signal Instruments exhaust gas analysers, deeply described in Ref. [31].

In order to remove uncertainty associated with the ICE, the tests conditions of power, fuel consumption and pollutant emissions were performed strictly following the current European directives related to engine testing.

SG simulating those produced in the catalytic decomposition of a CH₄:CO₂ mixture of 50:50 (v:v) at 600 °C (SG1-6) and 700 °C (SG1-7) (see Table 3) were supplied by Linde Industrial Gases and named by adding an *, such as SG1-6* and SG1-7*. These simulated SG, whose composition is the same as SG1-6 and SG1-7 reported in Table 3, were used as fuels to study the performance and emissions of the SI engine. For comparison, a synthetic biogas (BG2) was also tested.

For each fuel gas, ignition map was not changed and the engine was tested according to the maximum and minimum brake thermal efficiency (BTE) values at full load (wide open throttle) for different rotation speeds (from 2000 rpm to 4500 rpm) under three equivalence ratios (ϕ , ratio of the actual fuel/air relation to the stoichiometric), namely $\phi = 1$, $\phi = 0.85$ and $\phi = 0.7$. Calculation of BTE was realized according to the first law of thermodynamics and it is defined by Equation (1):

$$BTE = \frac{P_b}{\dot{m}_f \times LHV} \tag{1}$$

where P_b (kW) is the brake power measured by the dynamometer coupled to the engine, \dot{m}_f (kg/s) the mass flow of fuel consumed by the engine and LHV (kJ/kg) the Lower Heating Value of the fuel. The use of equivalence ratios less than one (air excess) with gaseous fuels can result in an increment in thermal efficiency and a reduction in pollutant emissions [32]. The presence of hydrogen in the SG allowed the use of lean conditions with good results. However, it was impossible to reach the $\phi = 0.7$ with the synthetic biogas due to the engine instability produced by this gas at these conditions [33].

Table 2 – Original engine specifications.

Engine	Lombardini LGW 523 MPI SI engine
Number of cylinders	2 in line
Bore × Stroke	72 × 62 mm
Compression ratio	10.7:1
Valves per cylinder	2
Fuel delivery system	Electronic indirect fuel injection

2.3. Heat treatment of BCNFs

The BCNFs were heat treated in the temperature interval of 2600–2800 °C for 1 h in an argon flow using a graphite furnace. The heating rates were 25 °C min⁻¹ from room temperature to 1000 °C, 20 °C min⁻¹ in the range 1000–2000 °C and 10 °C min⁻¹ from 2000 °C to the prescribed temperature. The graphitic materials thus prepared were named by adding a suffix with the treatment temperature in the BCNFs designation, such as BCNF1-6/2600 or BCNF1-6-7/2600. Therefore, BCNF1-6-7/2600 stands for a bio-carbon nanofiber obtained from the catalytic decomposition of the BG1 at 600 °C, with a Si/Ni atomic ratio of 7 and heat treated at 2600 °C.

2.4. Structural characterization techniques: XRD, SEM and TEM

The diffractograms were recorded in a Bruker D8 powder diffractometer equipped with a Göbel mirror in the incident beam and a parallel-slits analyzer in the diffracted beam. Diffraction data were collected by step scanning with a step size of 0.02° 2 θ and scan step of 3 s. For each sample, three diffractograms were obtained, using a representative batch of sample for each run. The interlayer spacing, d_{002} , was determined from the position of the (002) peak by applying Bragg's equation. The crystallite sizes, L_c and L_a , were calculated from (002) and (110) peaks, respectively, using the Scherrer formula, with values of $K = 0.9$ for L_c and $K = 1.84$ for L_a [34]. The broadening of diffraction peaks due to instrumental factors was corrected with the use of silicon standard. Typical standard errors of the XRD parameters are <3% and <5% of the reported values for L_c and L_a , respectively; the interlayer spacing values are more precise, with standard errors of <0.06%. These parameters are used to evaluate the degree of structural order of the materials [35].

The morphology of the materials was studied with a scanning electron microscope (SEM) (Hitachi S-3400) coupled to a Si/Li detector for energy dispersive X-ray (EDX) analysis. Transmission Electron Microscopy (TEM) was carried out on a JEOL-2000 FXII microscope operating at 200 kV. Firstly, samples were dispersed in ethanol and a drop of solution was deposited on a classical TEM copper grid, previously covered by a holey amorphous carbon film. Examination of the sample was focused on parts of the samples lying across the holes to obtain information free of the contribution of the amorphous supporting carbon film.

3. Results and discussion

3.1. SG and BCNFs characteristics: influence of CH₄:CO₂ volume ratio and CDB process temperature

The compositions of the SG and the BCNFs production (gC g_{at}⁻¹ h⁻¹, grams of carbon per gram of catalyst initially loaded and per hour) obtained in the catalytic decomposition of three synthetic biogases with CH₄:CO₂ volume ratios of 50:50, 60:40 and 70:30, typically present in natural biogas, along with CH₄ and CO₂ conversions and the molar expansion factor (ϵ_a) are reported in Table 3. The CDB experiments were

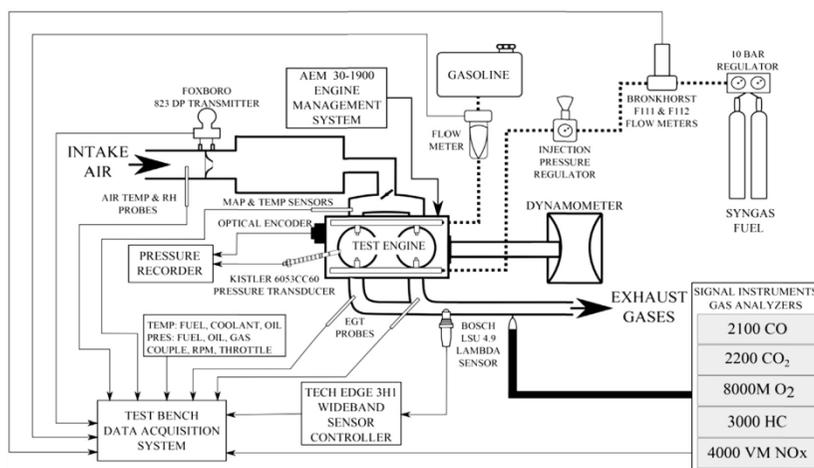


Fig. 1 – Schematic diagram of the engine test bench.

performed at 600 °C and 700 °C since according to thermodynamic calculations [6], carbon formation is favoured in this temperature interval. Besides this, CH₄ and CO₂ conversions experimentally obtained at these temperatures allow to obtain different SG compositions to study afterwards their effect on the engine performance.

As expected due to the endothermic nature of the CDB process ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$, $\Delta H^\circ = 247 \text{ kJ mol}^{-1}$), CH₄ and CO₂ conversions were higher at 700 °C than at 600 °C [28]. H₂ and CO concentrations in SG increased upon process temperature. As a result, H₂ concentrations in the syngas up to 53% (SG3-7) were achieved by decomposing BG3 at 700 °C. Moreover, the biogas CH₄:CO₂ volume ratio also influences SG composition. Thus, H₂:CO volume ratios of ca. 1 and 1.8 were determined in the syngases produced from BG1 and BG3 at 700 °C, respectively. With regard to CO₂ concentration, it was observed to decrease by rising biogas CH₄:CO₂ volume ratio and/or temperature. The concentration of CO₂ in the syngas has to be taken into account because it is an inert gas and therefore, an important factor affecting the further engine performance [17,18]. Finally, it is worth to mention that as a consequence of the molar expansion occurring in the CDB, an increase of the gas volume leaving the reactor is observed.

This increase is larger at 700 than at 600 °C due to the endothermicity of the process and can reach values higher than 61%.

The amount of carbon material obtained as co-product in the CDB process depends on the operating conditions (temperature and CH₄:CO₂ volume ratio) and it ranged between 1.4 and 3.6 gC g_{cat}⁻¹ h⁻¹ (Table 3). This material was deposited as filamentous nanocarbons few microns long (BCNF) as seen in Fig. 2 in which some representative SEM and TEM micrographs, specifically those of BCNF1-6 and BCNF1-7, are shown. By comparing the images of these BCNFs, differences with regard to aspect and microstructure are evident. Thus, BCNF1-7 (Fig. 2b) are narrower, more tangled and more compacted than BCNF1-6 (Fig. 2a). In addition, the former shows a mixture of fishbone and ribbon microstructure formed of parallel graphene layers, which are, respectively tilted or parallel with respect to the fibre axis bearing the Ni particle at the tip and showing an inner hollow of up to 10 nm width (Fig. 2d), whereas only solid (no apparent hollow core) fishbone microstructure with well-defined shaped Ni particles at the tip was found in the BCNF1-6 (Fig. 2c). Apparently, the increase of the process temperature from 600 °C to 700 °C, promotes the formation of ribbon microstructures in these

Table 3 – SG composition (v:v, dry basis), CH₄ and CO₂ conversions (%), molar expansion factor (ε_a) and BCNFs production obtained in the CDB process.

SG	CH ₄ :CO ₂	T (°C)	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	χ _{CH₄} (%)	χ _{CO₂} (%)	ε _a (%)	BCNFs (gC g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
SG1-6	50:50	600	23	23	26	28	37	34	19	2.0
SG1-7		700	40	39	11	10	71	66	54	1.4
SG2-6	60:40	600	26	19	34	21	33	37	19	2.5
SG2-7		700	45	34	14	7	65	71	53	2.5
SG3-6	70:30	600	34	17	36	13	37	46	23	3.4
SG3-7		700	53	29	14	4	67	79	61	3.6

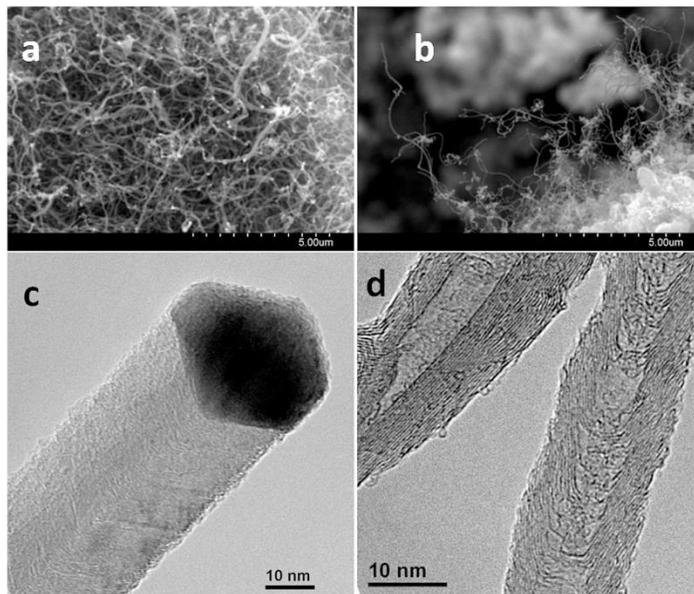


Fig. 2 – Representative SEM and TEM images of BCNF1-6 (a, c) and BCNF1-7 (b, d).

BCNFs. The morphology of the other BCNFs produced in this work were similar, therefore their images are not given.

3.2. Performance and emissions of the SI engine

3.2.1. Brake thermal efficiency

The engine performance has been evaluated according to the maximum and minimum BTE values obtained at full load and under the above three equivalence ratios (Table 4). As it can be seen, the maximum BTE of the engine fuelled with biogas (BG2) was achieved at $\phi = 1$. However, with the syngases (SG1-6*, SG1-7*) higher efficiencies were obtained at $\phi = 0.85$ because of the extension of the lean operation limit provoked by the presence of H₂ in their compositions. Overall, better engine efficiencies were determined by using the syngases. Thus, maximum engine brake thermal efficiencies of 31.65% and 30.48% were obtained for SG1-6* and SG1-7*, respectively, against a value of 27.24% for the biogas. Only at $\phi = 1$ and high engine speeds (4500 rpm), the use of SG1-7* as fuel led to a

drop in BTE, due to the elevated concentration of H₂ in this syngas (Table 3). The low energy density of hydrogen provoked an increase in the fuel consumption and consequently in the CO₂ flow, decreasing the power generated.

3.2.2. Exhaust emissions

Fig. 3 shows the brake specific (BS) exhaust emissions (CO₂, CO, HC, NO_x) of the engine in the points of maximum BTE for the two syngases (SG1-6* and SG1-7*) and the biogas (BG2). As compared with biogas, the use of the syngases as fuel led to lower BSCO₂, BSCO and BSHC concentrations in the exhaust gases (Fig. 3a–c). The smaller CO₂ contents in SG1-6* and SG1-7* with respect to BG2, can account for the decrease of CO₂ emissions. Furthermore, it should be considered that the stoichiometric conditions ($\phi = 1$) under which we obtained the maximum BTE with biogas together with a power fall as a consequence of CO₂ dilution also contributed to increase BSCO₂ emissions.

Despite the fact that BSCO emissions at lean conditions should be minimum, the presence of CO in the syngas favours its appearance in the exhaust gases, since part of this CO remains unburned. Even so, a significant fall of the BSCO emissions was observed by using SG1-6* and SG1-7* (Fig. 3b). CO emissions depends mainly on the equivalence ratio for the maximum BTE that, as mentioned in Section 3.2.1, was higher for the biogas ($\phi = 1$) than for the syngases ($\phi = 0.85$), thus explaining the decrease of these emissions when the later were used as engine fuel [32].

The main proportion of hydrocarbons in the exhaust gases from either biogas or syngases come from the unburned part of CH₄. Therefore, as seen in Fig. 3c, the BSHC emissions

Table 4 – Maximum and minimum brake thermal efficiencies (BTE) of the engine at full load and different equivalence ratios.

Fuel	BTE at $\phi = 1$ (%)		BTE at $\phi = 0.85$ (%)		BTE at $\phi = 0.7$ (%)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
BG2	22.76	27.24	22.31	25.16	–	–
SG1-6*	26.51	28.41	27.57	31.65	22.47	26.17
SG1-7*	23.73	28.29	28.87	30.48	23.96	28.48

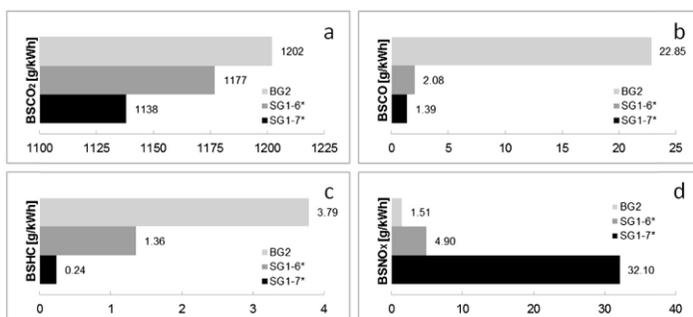


Fig. 3 – Brake specific exhaust emissions of the engine at the points with maximum BTE: (a) BSCO₂, (b) BSCO, (c) BSHC and (d) BSNO_x.

followed the sequence BG2 > SG1-6* > SG1-7*, which match with the concentration of CH₄ in these fuels, 60% > 26% > 11%.

Unlike BSCO₂, BSCO and BSHC, BSNO_x emissions from the engine were higher by using the syngases as fuels, specifically in the case of SG1-7* (Fig. 3d). This result is associated with the presence of hydrogen in the syngases. Hydrogen increases the in-cylinder temperature which has a strong influence in the NO_x generation. Thus, BSNO_x emissions of 32.10 g kWh⁻¹, 4.90 g kWh⁻¹ and 1.51 g kWh⁻¹ were measured from SG1-7*, SG1-6* and BG2, respectively. This implies that the use of syngases as fuels in the engine will require an additional NO_x reduction step, like exhaust gas recirculation (EGR) or water injection, in order to maintain these emissions within an acceptable range, specifically as the hydrogen concentration in the syngas increases.

3.3. Structural properties of the heat-treated BCNFs

To complete the study of the revaluation of biogas as an alternative to the usual direct combustion, the graphitization

of the BCNFs produced in the CDB when feeding a CH₄:CO₂ mixture with a 50:50 volume ratio (BG1) was investigated. The XRD parameters of the materials prepared as well as those of the BCNF1-6 and BCNF1-7 bio-nanofibers used as precursors are collected in Table 5. As indicated by the values of the interlayer spacing, *d*₀₀₂, and the mean crystallites sizes, *L*_a and *L*_c, these as-prepared BCNFs already have a certain degree of structural order and therefore, they are classified within graphitic carbons [36]. The heat treatment of the BCNFs at 2600–2800 °C leads to more crystalline materials as shown by the decrease of *d*₀₀₂, and the growth of the crystallites, particularly along the basal plane (*L*_a) what can be attributed to the preferential coalescence of adjacent crystallites in this direction, or to the coexistence of this lateral coalescence with a vegetative process (growth in-plane by incorporation of disordered carbon) what has been reported to explain the crystal growth in carbons during heat treatment [37]. Unlike *L*_a, the growth of *L*_c just occurs by coalescence along the c-axis. As a result, graphitic materials with interlayer spacing in the range of 0.3400 nm and crystallites sizes *L*_a up to ~40 nm and *L*_c of ~9 nm are obtained from BCNF1-6 and BCNF1-7 (Table 5). Furthermore, more structurally ordered materials have been attained by heating at 2800 °C the as-prepared BCNFs containing added silica. As a matter of fact, the degree of structural order of the materials progressively improves on increasing Si/Ni atomic ratio in the BCNFs (BCNF1-6-1,5,7 or BCNF1-7-1,5,7). To give such an example, BCNF1-7-1/2800, BCNF1-7-5/2800 and BCNF1-7-7/2800 materials show *d*₀₀₂ values of 0.3390 nm, 0.3362 nm and 0.3361 nm, whereas the corresponding crystallites size, *L*_c, are ~12 nm, ~36 nm and ~42 nm. The silicon present in the BCNFs [38,39] could react with the disordered carbons in the edges planes of the crystallites [38,39] to form carbides which subsequent decomposition would lead to the formation of graphitic carbon. Therefore, the size of the graphene layers would be increased. As a consequence of this in-plane crystallite growth, the coalescence of the crystallites along the a-axis could also be favoured, thus explaining the large *L*_a sizes (up to 99 nm) of the graphitic materials prepared from these BCNFs containing Si (Table 5).

A comparative analysis of the graphitization results of the two BCNFs studied, shown in Table 5, allows concluding that

Material	<i>d</i> ₀₀₂ (nm)	<i>L</i> _c (nm)	<i>L</i> _a (nm)
BCNF1-6	0.3417	6.3	22.9
BCNF1-6/2600	0.3407	8.9	27.5
BCNF1-6/2800	0.3405	9.3	34.4
BCNF1-6-1/2800	0.3398	9.7	37.2
BCNF1-6-5/2800	0.3378	15.9	53.5
BCNF1-6-7/2800	0.3367	24.0	58.5
BCNF1-7	0.3422	6.1	23.1
BCNF1-7/2600	0.3425	6.6	23.4
BCNF1-7/2800	0.3400	9.3	40.4
BCNF1-7-1/2800	0.3390	11.5	49.8
BCNF1-7-5/2800	0.3362	36.1	96.6
BCNF1-7-7/2800	0.3361	42.4	98.5
G1	0.3360	47.0	99.5
G2	0.3361	50.4	102.3

materials with higher degree of graphitic structural order were obtained from BCNF1-7. Although to the best of our knowledge, the work present in this paper is the first one showing the graphitization of biogas-based carbon nanofibers, the graphitization of fossil fuel-based carbon nanofibers (CNFs) with various microstructures, including the above mentioned ribbon and fishbone types present in the BCNFs, has been studied in detail [40]. In terms of structure, an overall improvement of the graphitic three-dimensional order was also reported to occur. The extent of this improvement was found to be very variable depending on the CNFs and no apparent trends as regards microstructure or other characteristics were observed. However, provided that the composition (Table 1) and the structural parameters of BCNF1-6 and BCNF1-7 are similar (Table 5) the significant difference in the degree of graphitizability can only be clarified attending to their different microstructure (Fig. 2). Therefore, it seems that the ribbon microstructure which is only present in BCNF1-7 facilitates somewhat the alignment of the graphene layers and the coalescence of the crystallites. Additional work should be done to confirm this point.

Finally, it was found interesting to compare the structural parameters of the graphitic materials that were prepared in this work from the BCNFs, already discussed, with those measured for commercial oil-derived synthetic graphites (petroleum coke being the main precursor) which are currently commercialized to be used as anode in lithium-ion batteries. Two graphites, G1 and G2, were selected and they were characterized following identical routines to those described therein. XRD results are also collected in Table 5. As seen, the heat treatment of BCNF1-7 at 2800 °C results in graphitic materials that have a three-dimensional structure comparable to that of G1 and G2 graphites. Thus, d_{002} of 0.3361 nm and L_c and L_a up to ~42 nm and ~99 nm were measured for BCNF1-7-7/2800 material.

4. Conclusions

The Catalytic Decomposition of Biogas was carried out using a Ni/Al₂O₃ catalyst, employing typical CH₄:CO₂ biogas volume ratios of 50:50, 60:40 and 70:30 at two temperatures, 600 and 700 °C, producing simultaneously bio-carbon nanofibers (BCNFs) and syngas (SG) with different characteristics as regards microstructure and composition, respectively. Apparently, the increase of the process temperature promotes the formation of ribbon microstructures in the BCNFs as well as the proportion of hydrogen in the SG. The syngases obtained in the CDB, with a CH₄:CO₂ volume ratio of 50:50 at 600 and 700 °C, were satisfactorily used as fuel in an automotive SI engine, previously adapted to work in dual mode. Maximum engine brake thermal efficiencies (BTE) up to ~32% were achieved with both SG, these values being higher than that of the raw biogas (27.24%). Furthermore, with the exception of NO_x, the exhaust emissions (CO₂, CO and HC) were significantly reduced by using SG as fuel. Additionally, high added value graphite-like materials, with a crystalline structure similar to that of oil-derived graphite which is currently commercialized to be used as anode in rechargeable lithium-ion batteries, were prepared from the corresponding BCNFs by

heat treatment. On the basis of these results, the revaluation of biogas by CDB appears as an interesting alternative to direct biogas combustion.

Acknowledgements

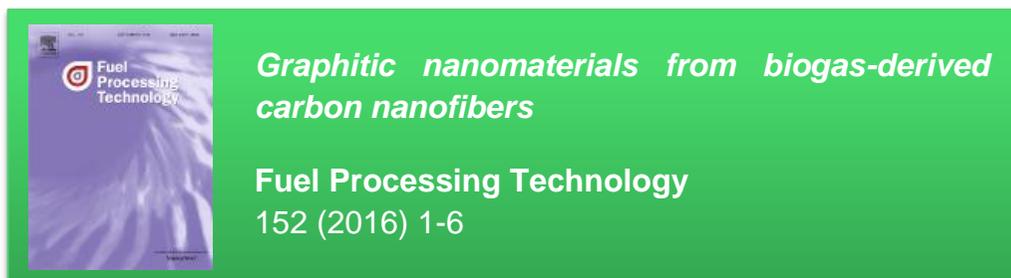
The authors acknowledge the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (MINECO) and the ERDF funds for the financial support of the Coordinated Project ENE2011-28318. The authors acknowledge EDP and BFC companies for the economical aid to carry out this work. S. de Llobet and N. Cuesta, respectively, thank the Diputación General de Aragón and the MINECO (BES-2012-052711) for Ph.D. grants to develop the work. A. Ramos thanks the Spanish Research Council for Scientific Research (CSIC) for a JAE-Doc contract, co-funded by the European Social Fund (ESF).

REFERENCES

- [1] Walsh JL, Ross CC, Smith MS, Harper SR. Utilization of biogas. *Biomass* 1989;20:277–90.
- [2] Xu J, Zhou W, Li Z, Wang J, Ma J. Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:6646–54.
- [3] Lau CS, Tzolakis A, Wyszynski ML. Biogas upgrade to syn-gas (H₂–CO) via dry and oxidative reforming. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:397–404.
- [4] Corthals S, Van Noyen J, Geboers J, Vosch T, Liang D, Ke X, et al. The beneficial effect of CO₂ in the low temperature synthesis of high quality carbon nanofibers and thin multiwalled carbon nanotubes from CH₄ over Ni catalysts. *Carbon* 2012;50:372–84.
- [5] Ryckebosch E, Drouillon M, Vervaeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass Bioenergy* 2011;35:1633–45.
- [6] Pinilla JL, de Llobet S, Suelves I, Utrilla R, Lázaro MJ, Moliner R. Catalytic decomposition of methane and methane/CO₂ mixtures to produce synthesis gas and nanostructured carbonaceous material. *Fuel* 2011;90:2245–53.
- [7] Wood gas as engine fuel. A report of the mechanical wood products branch of FAO Forestry. Food and Agriculture Organization of United Nations; 1986.
- [8] Utilisation dans les moteurs de gaz pauvres obtenus à partir de déchets végétaux: Techniques de l'ingénieur. B3 Moteurs Thermiques. Strasbourg, France: Imprimerie Strasbourgeoise; 1972.
- [9] Sridhar G, Dasappa S, Sridhar HV, Paul PJ, Rajan NKS. Gaseous emissions using producer gas fuel in reciprocating engines. In: Proceedings of SAE centenary conference (SP-1978), Detroit, 10–14 April 2005. 2005-01-1732.
- [10] Uma R, Kandpal TC, Kishore VVN. Emission characteristics of an electricity generation system in diesel alone and dual fuel modes. *Biomass Bioenergy* 2004;27:195–203.
- [11] Bhattacharya SC, Shwe Hla S, Pham HL. A study on a multi-stage hybrid gasifier-engine system. *Biomass Bioenergy* 2001;21:445–60.
- [12] Sridhar G, Paul PJ, Mukunda HS. Biomass derived producer gas as a reciprocating engine fuel – an experimental analysis. *Biomass Bioenergy* 2001;21:61–72.
- [13] Sridhar G, Sridhar HV, Dasappa S, Paul PJ, Rajan NKS, Mukunda HS. Development of producer gas engines. *Proc Inst Mech Eng D J Automot Eng* 2005;219:423–38.

- [14] Muñoz M, Moreno F, Morea-Roy J, Ruiz J, Arauzo J. Low heating value gas on spark ignition engines. *Biomass Bioenerg* 2000;18:431–9.
- [15] Shah A, Srinivasan R, Filip To SD, Columbus EP. Performance and emissions of a spark-ignited engine driven generator on biomass based syngas. *Bioresour Technol* 2010;101:4656–61.
- [16] Mustafi NN, Miraglia YC, Raine RR, Bansal PK, Elder ST. Spark-ignition engine performance with 'Powergas' fuel (mixture of CO/H₂): a comparison with gasoline and natural gas. *Fuel* 2006;85:1605–12.
- [17] Shudo T, Nagano T, Kobayashi M. Combustion characteristics of waste-pyrolysis gases in an internal combustion engine. *Int J Automot Techn* 2003;4:1–8.
- [18] Ando Y, Yoshikawa K, Beck M, Endo H. Research and development of a low-BTU gas-driven engine for waste gasification and power generation. *Energy* 2005;30:2206–18.
- [19] Sebastián D, Ruiz AG, Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ, Baglio V, et al. Enhanced oxygen reduction activity and durability of Pt catalysts supported on carbon nanofibers. *Appl Catal B Environ* 2012;115–116:269–75.
- [20] Utrilla R, Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R. Catalytic decomposition of methane for the simultaneous co-production of CO₂-free hydrogen and carbon nanofibre based polymers. *Fuel* 2011;90:430–2.
- [21] Cameán I, García AB, Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R, et al. Influence of the inherent metal species on the graphitization of methane-based carbon nanofibers. *Carbon* 2012;50:5387–94.
- [22] García AB, Cameán I, Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Palacios JM, et al. The graphitization of carbon nanofibers produced by the catalytic decomposition of natural gas. *Carbon* 2009;47:2563–70.
- [23] Cameán I, García AB, Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R. Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: importance of textural and structural properties. *J Power Sources* 2012;198:303–7.
- [24] Arnold M. Reduction and monitoring of biogas trace compounds. Espoo: JULKAISIJA-UTGIVARE-PUBLISHER; 2009.
- [25] Dewil R, Appels L, Baeyens J. Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energ Convers Manage* 2006;47:1711–22.
- [26] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Palacios JM. A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8016–22.
- [27] 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. *Catal Today* 2006;116:271–80.
- [28] de Llobet S, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R, Suelves I. Catalytic decomposition of biogas to produce H₂-rich fuel gas and carbon nanofibers. parametric study and characterization. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:7067–76.
- [29] Pinilla JL, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM. Influence of nickel crystal domain size on the behaviour of Ni and NiCu catalysts for the methane decomposition reaction. *Appl Catal A Gen* 2009;363:199–207.
- [30] Arroyo J, Moreno F, Muñoz M, Monné C. Efficiency and emissions of a spark ignition engine fueled with synthetic gases obtained from catalytic decomposition of biogas. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:3784–92.
- [31] Moreno F, Muñoz M, Morea-Roy J. Sunflower methyl ester as a fuel for automobile diesel engines. *Trans Am Soc Agric Eng* 1999;42:1181–5.
- [32] Heywood JB. Internal combustion engine fundamentals. McGraw-Hill Science Engineering; 1988.
- [33] Moreno F, Muñoz M, Arroyo J, Magén O, Monné C, Suelves I. Efficiency and emissions in a vehicle spark ignition engine fueled with hydrogen and methane blends. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:11495–503.
- [34] Biscoe J, Warren BE. An X-ray study of carbon black. *J Appl Phys* 1942;13:364–71.
- [35] Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, Tascon JMD. Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. *J Mater Chem* 1998;8:2875–9.
- [36] Franklin R. The structure of graphitic carbons. *Acta Crystallogr* 1951;4:253–61.
- [37] Emmerich FG. Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons. *Carbon* 1995;33:1709–15.
- [38] Marsh H, Warburton AP. Catalysis of graphitisation. *J Appl Chem* 1970;20:133–42.
- [39] Oberlin A, Rouchy JP. Transformation des carbones non graphitables par traitement thermique en presence de fer. *Carbon* 1971;9:39–46.
- [40] Ramos A, Cameán I, García AB. Graphitization thermal treatment of carbon nanofibers. *Carbon* 2013;59:2–32.

4.2.2. Publicación II



Esta Publicación, dados los prometedores resultados obtenidos en la Publicación I, contiene un exhaustivo estudio sobre la influencia de la temperatura del tratamiento y particularmente, de la composición (contenido en metales) de las BCNFs procedentes de la CDB en las propiedades estructurales y texturales de los nanomateriales gráfiticos (BGNFs) preparados a partir de ellas. Para ello, se seleccionaron BCNFs provenientes de la descomposición de mezclas $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (biogás sintético), con relaciones v:v 50:50 y 60:40, en un reactor rotatorio, en presencia de un catalizador de Ni o de Ni-Co, y a temperaturas de 600 °C y 700 °C. Adicionalmente, se prepararon BCNFs con diferentes relaciones atómicas Si/Ni o Si/Ni+Co (1, 5, y 7) mediante adición de sílice. Todas ellas, en total veinte, que presentaron diferencias en cuanto a microestructura y composición en función de las condiciones experimentales en las que fueron obtenidas, se trataron a 2.600 °C y 2.800 °C en un horno eléctrico de grafitización. Las técnicas empleadas para la caracterización estructural y textural de las BCNFs de partida y de las BGNFs resultantes fueron XRD, espectroscopía Raman, isothermas de adsorción de N_2 y HRTEM, todas ellas explicadas en detalle en el Apartado 3.2.

En términos generales, los nanomateriales preparados a partir de las BCNFs estudiadas son en todos los casos de naturaleza gráfitica (BGNFs). Ahora bien, el grado de orden estructural tridimensional (tipo grafito) de las BGNFs depende de la temperatura de tratamiento, y en mucha mayor medida, de las características de las BCNFs, particularmente del contenido en metales. En concreto, el aumento de dicha temperatura de 2.600 °C a 2.800 °C tiene

como resultado la disminución del espacio entre planos (d_{002}) y el crecimiento de los tamaños del microcristal, especialmente, en la dirección del plano basal (L_a) que se puede atribuir a la coalescencia preferente de los cristales en esta dirección; así como las disminuciones de la intensidad relativa de la banda D (I_D/I_t) y de la anchura de la banda G (W_G) del espectro Raman, y de la porosidad de los BGNFs preparadas, todo lo cual está asociado con el desarrollo de una estructura gráfica más ordenada. Sin embargo, el alcance de dichos cambios, esto es, el efecto de la temperatura en el orden gráfico finalmente alcanzado por las BGNFs es mucho más notorio en el tratamiento de las BCNFs con microestructura *fishbone* que en aquellas con una mezcla *fishbone/ribbon* muy probablemente debido a la presencia de más bordes de planos gráficos, es decir, más sitios activos (Fig. 4.1), lo que podría favorecer el crecimiento del cristal por coalescencia en la dirección del plano basal.

El Si, en presencia de Ni o Ni+Co, actúa como catalizador del proceso de grafitización de las BCNFs estudiadas, a través de diferentes siliciuros como estados intermedios los cuales, a su vez, favorecen la formación de carburo de silicio cuya posterior descomposición, a temperaturas > 2.400 °C, produce carbono gráfico, provocando de esta manera el crecimiento de las láminas gráficas lo que, en esencia, conduce a una mejora del grado de paralelismo entre ellas, esto es, al incremento del orden gráfico. En concreto, el grado de orden estructural de las BGNFs preparadas aumenta de forma progresiva con la relación atómica Si/Ni o Si/Ni+Co en las BCNFs de partida. Como consecuencia de este efecto catalítico, se han preparado BGNFs con un desarrollo de la estructura tridimensional ($d_{002} \sim 0,3360$ nm, $L_c \sim 48$ nm y $L_a > 100$ nm) comparable a grafitos de tamaño micrométrico que se producen a partir de derivados del petróleo, y que están siendo, en la actualidad, comercializados para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía, tales como materiales activos en baterías de ión-litio. Por tanto, la utilización de las BGNFs derivadas del biogás para esta aplicación parece, a priori, viable.



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel Processing Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuproc

Graphitic nanomaterials from biogas-derived carbon nanofibers

N. Cuesta^a, I. Cameán^a, A. Ramos^a, S. de Llobet^b, A.B. García^{a,*}^a Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain^b Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 March 2016

Received in revised form 26 May 2016

Accepted 31 May 2016

Available online xxxx

Keywords:

Biogas

Carbon nanofibers

High-temperature heat treatment

Graphitic nanomaterials

ABSTRACT

Carbon nanofibers with different microstructure and elemental composition that were produced in the catalytic decomposition of synthetic biogas mixtures, in a rotary-bed reactor using nickel and nickel-cobalt catalysts at 600 °C and 700 °C, were heat treated in the temperature interval 2600–2800 °C to explore their ability to graphitize. The influence of treatment temperature as well as carbon nanofibers composition, particularly metallic species, on the structural and textural properties of the materials prepared is discussed. Graphitic nanomaterials with great development of the three-dimensional structure ($d_{002} \sim 0.3360$ nm, $L_c \sim 48$ nm, $L_a > 100$ nm) and low porosity ($S_{BET} \sim 20$ m² g⁻¹) have been achieved. Because of the catalytic effect of silicon in the presence of inherent nickel and cobalt metals, more structurally ordered materials were obtained from the carbon nanofibers by adding silica. Based on the results of this work, the utilization of biogas-derived carbon nanofibers for the production of synthetic nanographite to be used in different applications, such as electrode material in energy storage devices in which both high degree of graphitic order and small surface area are required, appears feasible.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Carbon nanofibers (CNFs) have achieved a prominent relevance in the last decade due to their excellent mechanical properties, high electrical and thermal conductivities as well as mesoporosity, making them promising materials for an extensive range of applications such as energy storage [1–4], composites [5], catalysts [6,7] or adsorbents [8,9], among others. CNFs are graphitic fibers made of stacks of graphene layers aligned perpendicular, tilted or parallel to the fiber axis, thus resulting in different microstructures [10]. They are mainly produced by decomposition of hydrocarbons over a transition metal or alloy as catalyst at temperatures in the range 500–1200 °C. Furthermore, CNFs can be subjected to a wide variety of post-production treatments to improve their performance in several applications, such as the heat treatment at high temperature (HTT) under inert atmosphere to achieve the transformation of CNFs into graphitized CNFs (graphitization heat treatment), i.e., synthetic nanographite, which involves the growth of the graphitic three-dimensional order and the electrical conductivity accompanied by a decrease of the porosity and the surface area. Since these changes are known to improve the performance of carbon materials as anodes in lithium-ion batteries (LIBs), graphitized CNFs have been investigated for this application [10]. In this respect, graphitized stacked-cup CNFs have been successfully tested in LIBs, outperforming synthetic graphite having micrometric particle size (nowadays the anode material in the majority of the commercial

LIBs), particularly in terms of battery charge-discharge rate, due to their nanometric particle size that reduces the diffusion length of the lithium ion in the electrode, thus allowing faster intercalation/de-intercalation processes [11].

In previous works carried out by our research group, fishbone CNFs that were obtained by catalytic decomposition of methane (CDM) to simultaneously produce CO₂-free hydrogen were subjected to HTT to explore their ability to graphitize [12–14]. Nickel catalysts supported on SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ or MgO were used in this decomposition process, thus leading to CNFs containing different metals which have been traditionally employed as graphitization catalysts of carbon materials [15]. As indicated by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy (TEM), graphitic nanomaterials with high degree of crystallinity were prepared from these methane-derived CNFs at temperatures above 2400 °C, mainly because of the catalytic effect of the metal-containing species (namely Ni and Si). Moreover, these materials were further applied as anodes in LIBs showing good performance in terms of specific capacity, capacity retention along cycling and cycling efficiency with values of these electrochemical parameters similar to those of the micrometric synthetic graphite which, as mentioned above, is the anode material par excellence in commercial LIBs [16].

Based on this background, it can be concluded that graphitized hydrocarbon-derived CNFs might be highly valuable carbon materials to be used in LIBs as well as other applications. However, like synthetic graphite (whose main precursor is petroleum coke, [17]), they have the drawback of being obtained from non-renewable energy sources. In contrast, biogas is a renewable energy source composed mainly of

* Corresponding author.

E-mail address: anabgs@incar.csic.es (A.B. García).

CH₄ and CO₂ from which electricity and heat are currently produced by its direct combustion in co-generation plants. Nevertheless, the exploitation of biogas for different applications appears as an interesting option, particularly when considering its renewable origin. In this context, the Catalytic Decomposition of Biogas (CDB) to simultaneously produce syngas (SG) with high hydrogen contents and bio-carbon nanofibers (BCNFs) has been studied in detail [18,19]. As CNFs, BCNFs from biogas have initially a certain degree of structural order and therefore, they are classified within graphitic carbons. In addition, depending on the catalyst used in the CDB, they also may contain different metals which, a priori, are expected to promote their graphitization. Consequently, CNFs from biogas appear as a potential alternative precursor for the preparation of graphite-like materials to be considered.

The purpose of this work is to study the graphitization of the BCNFs produced in the catalytic decomposition of biogas. To this end, BCNFs with different microstructure and elemental composition that were obtained from synthetic biogas mixtures, in a rotary-bed reactor using nickel and nickel-cobalt catalysts under different experimental conditions, were heat treated in the temperature interval 2600–2800 °C. The influence of treatment temperature as well as BCNFs composition, especially metallic species, on the structural and textural properties of the graphitic materials prepared is discussed.

2. Materials and methods

2.1. Production and composition of BCNFs

BCNFs were produced in a rotary-bed reactor by catalytic decomposition of biogas at a space velocity of 30 L_N g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Two synthetic biogas mixtures containing only CH₄ and CO₂ with volume ratios (v:v) of 50:50 and 60:40 designed as BG1 and BG2 were used. Experiments were carried out at two different temperatures, 600 and 700 °C. A detailed description of the experimental set up was previously reported [20]. Nickel or nickel-cobalt catalysts using Al₂O₃ as textural promoter with Ni:Al or Ni + Co:Al molar ratio of 67:33 were prepared by the fusion method described in [21]. Following biogas designation, the as-produced BCNFs were denoted BCNF1 and BCNF2 together with CDB reaction temperature (6 for 600 °C or 7 for 700 °C), such as BCNF2-7 for those obtained from a CH₄:CO₂ mixture of 60:40, at 700 °C. Moreover, to distinguish between catalysts, an asterisk was added to BCNFs produced with bimetallic Ni—Co catalyst, i.e. BCNF2-7*. BCNFs with different Si/metal atomic ratio (1, 5 and 7) were prepared by mixing as-produced BCNFs with powder silica. The resulting as-prepared BCNFs were named accordingly by including this atomic ratio. Thus, BCNF2-7-1 and BCNF2-7*-1 are the acronyms for as-prepared BCNFs with Si/Ni and Si/Ni + Co atomic ratios of 1, respectively. The Al, Co and Ni contents in the as-produced BCNFs that were determined by inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy and the calculated metal contents in the as-prepared BCNFs are reported in Table 1.

2.2. Heat treatments of BCNFs

The BCNFs were heat treated in the temperature interval of 2600–2800 °C for 1 h in an argon flow using a graphite electrical furnace. The heating rates were 25 °C min⁻¹ from room temperature to 1000 °C, 20 °C min⁻¹ in the range 1000–2000 °C and 10 °C min⁻¹ from 2000 °C to the prescribed temperature. The graphitic materials thus prepared were named by adding a suffix with the treatment temperature in the BCNFs designation, such as BCNF2-7/2600 (from as-produced BCNF2-7) or BCNF2-7*-7/2800 (from as-prepared BCNF2-7*-7).

2.3. Characterization techniques: XRD, Raman spectroscopy, nitrogen adsorption isotherms and TEM

The diffractograms were recorded in a Bruker D8 powder diffractometer equipped with a Göbel mirror in the incident beam and a

Table 1
Metal contents of as-produced and as-prepared BCNFs (wt%, dry basis).

BCNFs	Al	Ni	Co	Si
BCNF1-6 ^a	1.47	5.11		
BCNF1-6-1 ^b	1.40	4.86		2.31
BCNF1-6-5 ^b	1.17	4.05		9.67
BCNF1-6-7 ^b	1.08	3.74		12.53
BCNF1-7 ^a	2.01	6.80		
BCNF1-7-1 ^b	1.88	6.36		3.05
BCNF1-7-5 ^b	1.49	5.04		12.07
BCNF1-7-7 ^b	1.35	4.57		15.33
BCNF2-6 ^a	1.07	3.83		
BCNF2-6-1 ^b	1.38	3.57		1.71
BCNF2-6-5 ^b	1.20	3.11		7.44
BCNF2-6-7 ^b	1.13	2.92		9.79
BCNF2-7 ^a	1.43	3.70		
BCNF2-7-1 ^b	1.03	3.69		1.76
BCNF2-7-5 ^b	0.89	3.20		7.66
BCNF2-7-7 ^b	0.84	3.01		10.06
BCNF2-7*-1 ^b	1.88	4.18	4.17	
BCNF2-7*-1 ^b	1.75	3.59	3.88	3.25
BCNF2-7*-5 ^b	1.37	3.04	3.04	12.70
BCNF2-7*-7 ^b	1.23	2.75	2.74	16.04

^a As-produced BCNFs: determined.

^b As-prepared BCNFs with atomic Si/metal (Ni or Ni + Co) of 1, 5 or 7: calculated.

parallel-slits analyzer in the diffracted beam. Diffraction data were collected by step scanning with a step size of 0.02° 2θ and scan step of 3 s. For each sample, three diffractograms were obtained, using a representative batch of sample for each run. The interlayer spacing, *d*₀₀₂, was determined from the position of the (002) peak by applying Bragg's equation. The crystallite sizes, along *c*, *L_c*, and *a*, *L_a*, axes were calculated from (002) and (10) peaks, respectively, using the Scherrer formula, with values of *K* = 0.9 for *L_c* and *K* = 1.84 for *L_a* [22]. The broadening of diffraction peaks due to instrumental factors was corrected with the use of an internal silicon standard. Standard errors of XRD parameters are <3% and <5% of the reported values for *L_c* and *L_a*, respectively; the interlayer spacing values are more precise, with standard errors of <0.06%. These parameters are used to evaluate the degree of structural order of the materials [23].

Raman spectra were obtained in a Raman microspectrometer HR800 Jobin Yvon Horiba using the green line of an argon laser (λ = 532 nm) as an excitation source and was equipped with a charge-coupled device (CCD) camera. The 100× objective lens of an Olympus M Plan optical microscope was used both to focus the laser beam (at a power of ~25 mW) and collect the scattered radiation. Extended scans from 1700 to 1250 cm⁻¹ were carried out to obtain the Raman spectra of the samples, with typical exposure times of 30 s. To assess differences within samples, at least 21 measurements were performed on different particles of each individual sample. The Raman spectra were satisfactorily deconvoluted into three different bands, namely D, G, and D' (for an example, see Fig. S1 in Supporting Information). The intensity *I* (integrated area) and the width *W* of the Raman bands was measured using a mixed Gaussian-Lorentzian curve-fitting procedure. The relative intensity of the Raman D-band (*I_D*/*I_G*, with *I_G* = *I_D* + *I_{D'}*) was calculated with standard errors lower than 5%. In addition to provide information about the structural order of the graphitic materials prepared, *I_D*/*I_G* has also been used to estimate the degree of orientation of the crystallites since it has been proved that orientation has a large influence on the D-Raman band [23].

The textural properties of the materials were derived from the nitrogen adsorption-desorption isotherms performed at -196 °C in a Micromeritics ASAP 2420 apparatus. Before measurements, the samples were outgassed overnight by heating at 250 °C under vacuum. Specific surface areas (*S*_{BET}) were calculated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, taking 16.2 nm² for the cross-sectional area of the nitrogen-adsorbed molecule. Total pore volumes (*V_t*) were determined by the amount of N₂ adsorbed at *p/p*^o = 0.97. Mesopore (2–50 nm) and

micropore volumes were calculated from the cumulative pore size distributions obtained by applying Density Functional Theory (DFT) methods to the N₂ adsorption isotherm ($p/p^* = 0.97$).

TEM analysis was carried out on a JEOL-2000 FXII microscope operating at 200 kV. Firstly, samples were dispersed in ethanol and a drop of solution was deposited on a copper grid, previously covered by a holey amorphous carbon film. Examination of the sample was focused on parts of the samples lying across the holes to obtain information free of the contribution of the amorphous supporting carbon film.

3. Results and discussion

3.1. Influence of BCNFs treatment temperature

The interlayer distance, d_{002} , and the mean crystallite sizes along c and a axes, L_c and L_a , of the as-produced BCNFs (BCNF1–6, BCNF1–7, BCNF2–6, BCNF2–7, BCNF2–7*) and those of the materials prepared from them at 2600 °C and 2800 °C are reported in Table 2. The Raman structural parameters, width of the G band, W_G , and relative intensity of the D band, I_D/I_G , are also included in this table. According to XRD parameters, as-produced BCNFs already have a certain degree of structural order with d_{002} values < 0.344 nm, therefore they can be classified within graphitic materials [24]. In general terms, the HTT of BCNFs clearly leads to materials with higher development of the graphite-like structure as shown by the decrease of d_{002} , and the growth of the crystallite sizes, particularly along the basal plane (L_a), which can be attributed to the preferential coalescence of adjacent crystallites in this direction, or to the coexistence of this lateral coalescence with a vegetative process (growth in-plane by incorporation of disordered carbon) [25]. Unlike L_a , the growth of L_c just occurs by coalescence along the c -axis.

The structural evolution of the BCNFs during HTT can be better appreciated in Fig. 1, in which as an example, the XRD patterns of as-produced BCNF1–7 and of the graphitic materials prepared, BCNF1–7/2600 and BCNF1–7/2800, are displayed. The peaks corresponding to nickel metal from the catalyst at $\sim 45^\circ$, $\sim 52^\circ$, and $\sim 76^\circ$ in the pattern of BCNF1–7 were not observed after heat treatment. Moreover, the (002) peak at $\sim 26^\circ$ became more intense and narrower. This fact together with the presence in the profiles of BCNF1–7/2600 and BCNF1–7/2800 materials of the (10) band in the range 42° – 45° and, (004), (110) and (112) peaks at $\sim 55^\circ$, $\sim 77^\circ$, and $\sim 84^\circ$ are associated with the development of a three-dimensional crystalline graphite-type structure.

Raman data of materials are consistent with the above discussed XRD results. The first-order Raman spectra (1000 – 2000 cm^{-1}) have three bands: a prominent G-band at $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$, characteristic of graphite, a less intense D-band at $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, assigned to disorder or structural defects, and a D'-band at $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$, close to G band (as a shoulder) which in carbons has been ascribed to edge planes [26]. The

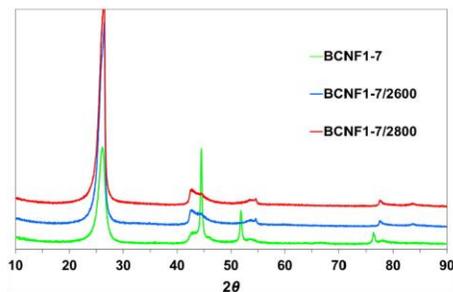


Fig. 1. XRD profiles of BCNF1–7/2600 and BCNF1–7/2800 graphitic materials, and as-produced BCNF1–7.

spectra of BCNF2–6/2600 and BCNF2–6/2800 materials are shown in Fig. 2. For comparison, that of as-produced BCNF2–6 precursor is also included. As seen, the intensity of the D band decreases relative to that of the G band with HTT, indicating the removal of structural defects, in other words, the improvement of the degree of structural order. Moreover, a narrowing of the G band is observed that is related to an increase of the size and/or orientation of the graphitic domains [23,27,28]. These two effects are summarized in the decrease of the relative intensity of the D-band (I_D/I_G) (Table 2). Thus for example, I_D/I_G values of 54%, 33% and 29% have been determined for BCNF2–6 (as-produced BCNFs), BCNF2–6/2600 and BCNF2–6/2800, respectively.

The textural parameters of both graphitic materials prepared and as-produced BCNFs appear in Table 3. The BET surface areas of BCNFs are in the range 80 – $113\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, and the V_t in the interval 0.240 – $0.392\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. The porosity is mainly due to the presence of mesopores although there are a few micropores as well. The mesopores are formed by the hollow space in the nanofiber interior and in their interlacing, whereas the micropores are created because of defects on the surface of the filaments [29]. The HTT of the BCNFs leads to a substantial decrease of the surface area and porosity, i.e. S_{BET} of BCNF1–6 decreased by 2.5 times after heat treatment at 2800 °C. Even so, as expected from their nanometric nature and morphology, the surface area/porosity of the graphitic materials prepared is still larger than that of micrometric graphite and other graphite-like materials obtained from different precursors [16,30,31].

By comparing the XRD (Table 2) and textural (Table 3) parameters of the materials it is evident that the decrease of the porosity can be associated with the improvement of the structural order as a consequence of the growth of the crystallite size and the removal of the structural defects. In this context, the smallest values of the surface

Table 2

Interlayer distance d_{002} , crystallite sizes L_c and L_a , G-Raman band width W_G and D-Raman band relative intensity I_D/I_G of as-produced BCNFs and graphitic materials prepared by HTT.

Material	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	W_G (cm^{-1})	I_D/I_G (%)
BCNF1–6	0.3418	5.9	17.2	49	53
BCNF1–6/2600	0.3399	10.5	36.9	24	29
BCNF1–6/2800	0.3398	10.5	37.7	25	24
BCNF1–7	0.3422	5.9	15.0	44	48
BCNF1–7/2600	0.3420	6.9	27.8	24	24
BCNF1–7/2800	0.3417	7.2	33.8	22	23
BCNF2–6	0.3417	6.0	15.5	48	54
BCNF2–6/2600	0.3410	9.3	25.4	31	33
BCNF2–6/2800	0.3407	9.8	26.5	27	29
BCNF2–7	0.3424	5.7	13.7	46	48
BCNF2–7/2600	0.3423	6.7	22.4	27	25
BCNF2–7/2800	0.3420	7.1	26.4	27	24
BCNF2–7*	n.d.	n.d.	n.d.	49	51
BCNF2–7*/2600	0.3430	6.2	25.7	29	29
BCNF2–7*/2800	0.3428	6.4	30.6	28	26

n.d.: not determined because of Co fluorescence with Cu X-ray radiation source.

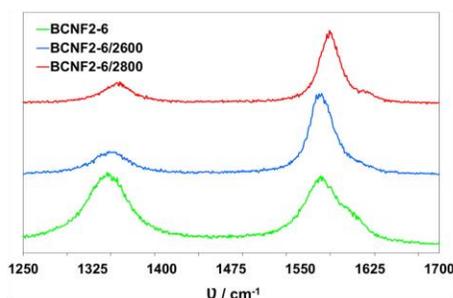


Fig. 2. First-order Raman spectra of BCNF2–6/2600 and BCNF2–6/2800 graphitic materials, and as-produced BCNF2–6.

Table 3
Textural parameters of as-produced BCNFs and graphitic materials prepared by HTT.

Materials	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	V_t ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	V_{MESO} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^c	V_{MICRO} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^d
BCNF1-6	96	0.240	0.171	0.011
BCNF1-6/2600	39	0.194	0.156	0.004
BCNF1-6/2800	38	0.191	0.157	0.005
BCNF1-7	80	0.241	0.188	0.008
BCNF1-7/2600	57	0.187	0.171	0.005
BCNF1-7/2800	56	0.150	0.153	0.004
BCNF2-6	101	0.240	0.166	0.012
BCNF2-6/2600	52	0.190	0.189	0.007
BCNF2-6/2800	50	0.173	0.169	0.007
BCNF2-7	99	0.299	0.252	0.010
BCNF2-7/2600	64	0.236	0.235	0.009
BCNF2-7/2800	60	0.210	0.207	0.008
BCNF2-7*	113	0.392	0.333	0.010
BCNF2-7*/2600	73	0.279	0.297	0.010
BCNF2-7*/2800	71	0.284	0.286	0.010

^a BET surface area calculated from the N_2 adsorption data.

^b Total N_2 pore volume (at $p/p^* = 0.976$).

^c Mesopore volume obtained by DFT.

^d Micropore volume obtained by DFT.

area ($38\text{--}39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) were determined for those materials (BCNF1-6/2600, 2800) having larger development of graphite three-dimensional structure. In previous works, this decrease was also attributed to a partial recrystallization of carbon resulting in the removal of surface defects on the thinnest fibers as well as to the formation of loops at the edges of the graphene layers [10].

3.2. Influence of BCNFs composition

A comparative analysis of the graphitization thermal treatment results (Table 2) allows concluding that materials with higher degree of structural order are obtained from BCNFs produced by CDB at 600°C regardless biogas composition. Thus, materials with d_{002} of 0.3398 nm (BCNF1-6/2800), 0.3417 nm (BCNF1-7/2800) 0.3407 nm (BCNF2-6/2800), and 0.3420 nm (BCNF2-7/2800) were prepared from BCNF1-6, BCNF1-7, BCNF2-6 and BCNF2-7, respectively; the corresponding L_c values are $\sim 11 \text{ nm}$, $\sim 7 \text{ nm}$, $\sim 10 \text{ nm}$, and $\sim 7 \text{ nm}$. In any event, these variations are not very remarkable and could be attributed to small differences among as-produced BCNFs characteristics such as microstructure and/or composition. Based on TEM observations, the BCNFs produced at 600°C (BCNF1-6, BCNF2-6) show a fishbone microstructure, whereas a mixture of fishbone and ribbon microstructures was found in those at 700°C (BCNF1-7 and BCNF2-7). As an example, the high-resolution TEM images of the as-produced BCNF2-6 and BCNF2-7 are shown in Fig. 3. Therefore,

it seems that fishbone microstructure having much more active edge sites than ribbon type might improve the incorporation of disordered carbon (vegetative growth in-plane), thus increasing the already-existing graphene layers and therefore, somehow favouring the coalescence of the crystallites that has been proposed to be the mechanism of the crystal growth in carbons during the graphitization thermal treatment [25].

Although additional work should be done to confirm this point, it is somehow in accordance with the higher H/C atomic ratio of BCNF1-6 (H/C 0.025) and BCNF2-6 (H/C 0.021) as regards to BCNF1-7 (H/C 0.017) and BCNF2-7 (H/C 0.013). During the HTT of graphitizable carbons, the heteroatomic (oxygen and nitrogen) and their corresponding hydrogen compounds are removed, unlocking the graphene layers and, therefore, eliminating a significant obstacle to their structural reorganization. The residual hydrogen would be located in light aromatic molecules which can act as suspensive medium for the structural basic units (BSUs), facilitating their later rearrangement to form the crystallites [32].

Finally, the influence of the inherent metallic species of the BCNFs (Al, Ni, Co) in the graphitization cannot be ruled out, particularly, considering that Al, Ni and Co have been used previously as catalysts for the graphitization of different carbon materials [15,33]. However, no apparent improvement of the graphitic three-dimensional order of the materials prepared was observed in this work by using BCNFs with higher inherent metal content, such as for example BCNF1-7 instead of BCNF1-6 (Tables 1-3). On the contrary, as discussed above, materials with higher structural order as well as lower porosity were obtained from the latter BCNFs. Therefore, it appears that because of the different microstructure of the BCNFs studied, these results are inconclusive in stabilising the specific contribution of the inherent metal content to their graphitization.

The influence of the metal species on the graphitization of CNFs from CDM, all of them showing a fishbone microstructure but different metal contents, has been previously studied in our research group [12–14]. The catalytic effect of Ni metal was evident. However, the importance of this effect appeared to be governed by the presence of Si because of the synergy of these two species. In fact, a progressive improvement of the degree of structural order of the materials prepared with increasing Si/Ni weight ratio in the CNFs was observed. The formation of a nickel silicide phase as an intermediate state which further promotes the production of silicon carbide during the graphitization process of the CNFs was inferred from the XRD analysis of the materials obtained at different temperatures. Furthermore, this carbide was found to decompose at high temperature ($>2400^\circ\text{C}$) leading to graphitic carbon and, therefore increasing the size of already-forming graphene layers, in accordance with the model proposed for the catalytic graphitization of hard carbons [33]. As a result, graphitic nanofibers with crystalline

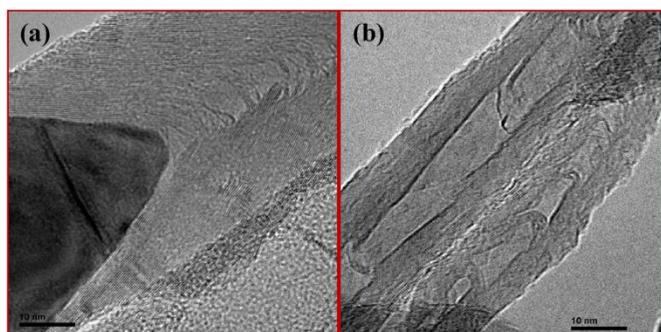


Fig. 3. TEM images of as produced (a) BCNF2-6: fishbone microstructure and (b) BCNF2-7: fishbone/ribbon mixture microstructure.

parameters in the range of micrometric synthetic graphite which are currently employed in different applications were prepared in these works.

On the basis of these previous results, as-prepared BCNFs with different Si/metal (Ni or Ni + Co) atomic ratios (1, 5, 7) were heat treated at 2800 °C with the aim of improving the graphitization results of the as-produced BCNFs already discussed (Tables 2–3). The as-prepared BCNFs were obtained from the as-produced BCNFs by adding increasing amounts of powder silica (Table 1). A comparative analysis of the HTT results of as-produced and as-prepared BCNFs in Table 4 shows that more-ordered materials were obtained from the latter, thus inferring the catalytic effect of the metal species. Furthermore, there is a clear tendency of the materials degree of structural order to grow on increasing metal content in the BCNFs (see Fig. S2 in Supporting Information). As a result, graphitic materials with great development of the three-dimensional structure ($d_{002} \sim 0.3360$ nm, $L_c \sim 48$ nm, $L_a > 100$ nm) have been obtained (Table 4). Moreover, the graphitic degree of the materials improves progressively as the Si/Ni or Si/Ni + Co weight ratio in a specific BCNFs increases, in agreement with the results of previous works above cited [12–14]. For example, materials with crystallite sizes L_c of 7, 9, 25 and 31 nm were prepared from BCNF2–7, BCNF2–7-1, BCNF2–7-5 and BCNF2–7-7, respectively.

The XRD patterns of these materials in Fig. 4 show clearly the progressive development of more graphitic structures as noticed by the following observations: (i) the (002), (004), (110) and (112) reflections at $\sim 26^\circ$, $\sim 55^\circ$, $\sim 77.5^\circ$, and $\sim 83.7^\circ$ become more intensive, narrower and symmetric, (ii) the (10) band in the range $42^\circ\text{--}45^\circ$ splits into (100) and (101) well-defined peaks and (iii) the (006) peak at $\sim 87^\circ$ which is typical of highly ordered graphite appears. However, materials with very different graphitic degree, i.e. BCNF1–7-7/2800 and BCNF2–6-7/2800, have been prepared from different BCNFs containing equal Si/Ni ratio (Table 4). Provided that the influence of the characteristics of as-produced BCNFs on their graphitization was not remarkable (Tables 1–3), this difference can only be attributed to the amount of Si in the BCNFs available to form silicide phases that were found to finally promote the production of graphite [34,35]. In this context, the nanographitic materials with the highest graphitic degree have been obtained from the BCNFs containing larger weight percentages of silicon (Tables 1, 4, Fig. S3 in Supporting Information).

Unlike the XRD parameters, practically no variations of the materials I_D/I_G Raman ratio were observed by progressively increasing the metal content in the BCNFs (Table 4). The development of a more graphite-

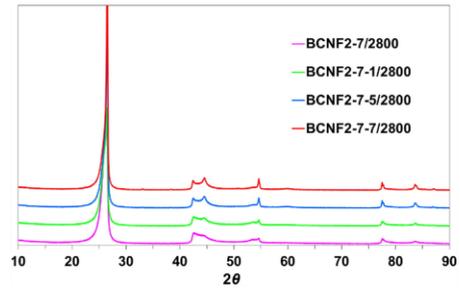


Fig. 4. XRD profiles of BCNF2–7/2800, BCNF2–7-1/2800, BCNF2–7-5/2800 and BCNF2–7-7/2800 graphitic materials.

like structure is associated with the increase of the G-band (after graphite) and the decrease of the D-band (after defects) intensities of the Raman spectrum [23], therefore a decrease of this ratio was expected to occur. The formation of loops between adjacent active edge planes on the graphene layers of the BCNFs during HTT could account for the gap in the evolution of the I_D/I_G ratio with increasing structural order, as assessed by XRD, since loops are known to contribute to the D' band intensity [36], which in carbons has been ascribed to edge planes [26]. Several authors have observed the presence of loops (or multiloops) in graphitized CNFs [10].

As expected from the results of the temperature influence on the graphitization of BCNFs (Tables 2–3), the progressive improvement of the structural order of the materials by increasing metal content in the BCNFs, also involves an additional decrease of porosity. Therefore, graphitic materials with significantly lower S_{BET} and total pore volume were obtained (Table 4), particularly from those BCNFs containing higher Si/metal atomic ratio. For example, surface area values of 71, 73, 47 and $36\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ were determined for graphitic materials with increasing structural degree that have been prepared from BCNFs containing Si/Ni + Co atomic ratios of 0, 1, 5 and 7, respectively.

4. Conclusions

Graphitic nanomaterials with great development of the three-dimensional structure ($d_{002} \sim 0.3360$ nm, $L_c \sim 48$ nm, $L_a > 100$ nm) and low porosity ($S_{BET} \sim 20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) have been achieved by heat treatment of carbon nanofibers produced in the catalytic decomposition of synthetic biogas. Specifically, more structurally ordered materials were obtained from carbon nanofibers containing silica because of the catalytic effect of silicon in the presence of inherent nickel and cobalt metals. Furthermore, it appeared that the fishbone microstructure facilitates the graphitization of the carbon nanofibers. On the basis of these results, the utilization of biogas-derived carbon nanofibers for the production of nanometric synthetic graphite to be used in different applications, such as electrode material in energy storage devices in which both high degree of graphitic order and small surface area are required, appears feasible.

Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministries of Science and Innovation (MICINN) and Economy and Competitiveness (MINECO) under Projects ENE2008-06516 and ENE2011-28318, respectively, is gratefully acknowledged. A. Ramos, N. Cuesta and S. de Llobet, respectively, thank the Spanish Research Council for Scientific Research (CSIC) for a JAE-Doc contract, co-funded by the European Social Fund (ESF), the MINECO for a Ph.D. grant (BES-2012-052711) and the Diputación General de Aragón for a Ph.D. grant to develop the work.

Table 4 Interlayer distance d_{002} , crystallite sizes L_c and L_a , D-Raman band relative intensity I_D/I_G , surface area S_{BET} and total pore volume V_t of the graphitic materials obtained from as-produced and as-prepared BCNFs at 2800 °C.

Material	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	I_D/I_G (%)	S_{BET} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_t ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)
BCNF1–6-2800	0.3398	10.5	37.7	24	38	0.191
BCNF1–6-1/2800	0.3397	10.1	39.6	27	44	0.217
BCNF1–6-5/2800	0.3372	19.8	50.3	29	33	0.161
BCNF1–6-7/2800	0.3362	35.4	99.6	23	21	0.103
BCNF1–7/2800	0.3417	7.2	33.8	23	56	0.150
BCNF1–7-1/2800	0.3402	8.9	45.9	23	43	0.124
BCNF1–7-5/2800	0.3361	40.9	>100.0	22	59	0.169
BCNF1–7-7/2800	0.3360	46.8	>100.0	22	33	0.107
BCNF2–6/2800	0.3407	9.8	26.5	29	50	0.173
BCNF2–6-1/2800	0.3399	10.1	34.2	30	46	0.169
BCNF2–6-5/2800	0.3380	14.9	51.3	24	41	0.152
BCNF2–6-7/2800	0.3370	21.6	55.9	28	37	0.123
BCNF2–7/2800	0.3420	7.1	26.4	24	60	0.210
BCNF2–7-1/2800	0.3402	9.3	41.0	25	61	0.223
BCNF2–7-5/2800	0.3367	25.1	57.3	24	50	0.169
BCNF2–7-7/2800	0.3364	31.1	62.9	24	45	0.130
BCNF2–7-7/2800	0.3428	6.4	30.6	26	71	0.284
BCNF2–7-1/2800	0.3374	21.1	53.1	26	73	0.270
BCNF2–7-5/2800	0.3363	46.2	98.0	25	47	0.146
BCNF2–7-7/2800	0.3363	48.3	>100.0	24	36	0.114

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.05.043>.

References

[1] Y. Li, B. Guo, L. Ji, Z. Lin, G. Xu, Y. Liang, et al., Structure control and performance improvement of carbon nanofibers containing a dispersion of silicon nanoparticles for energy storage, *Carbon* 51 (2013) 185–194.

[2] X.-B. Cheng, Q. Zhang, H.-F. Wang, G.-L. Tian, J.-Q. Huang, H.-J. Peng, et al., Nitrogen-doped herringbone carbon nanofibers with large lattice spacings and abundant edges: catalytic growth and their applications in lithium ion batteries and oxygen reduction reactions, *Catal. Today* 249 (2015) 244–251.

[3] M. Marella, M. Tomaselli, Synthesis of carbon nanofibers and measurements of hydrogen storage, *Carbon* 44 (2006) 1404–1413.

[4] L. Zeng, X. Wei, J. Wang, Y. Jiang, W. Li, Y. Yu, Flexible one-dimensional carbon–selenium composite nanofibers with superior electrochemical performance for Li–Se/Na–Se batteries, *J. Power Sources* 281 (2015) 461–469.

[5] M.M. Rahman, M. Hosur, K.-T. Hsiao, L. Wallace, S. Jeelani, Low velocity impact properties of carbon nanofibers integrated carbon fiber/epoxy hybrid composites manufactured by OOA–VBO process, *Compos. Struct.* 120 (2015) 32–40.

[6] J. Kang, R. Han, J. Wang, L. Yang, G. Fan, F. Li, In situ synthesis of nickel carbide-promoted nickel/carbon nanofibers nanocomposite catalysts for catalytic applications, *Chem. Eng. J.* 275 (2015) 36–44.

[7] S. Verma, S. Kumar, E. Shawat, G.D. Nessim, S.L. Jain, Carbon nanofibers decorated with oxo–rhenium complexes: highly efficient heterogeneous catalyst for oxidation of amines with hydrogen peroxide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 402 (2015) 46–52.

[8] N. Talreja, D. Kumar, N. Verma, Removal of hexavalent chromium from water using Fe-grown carbon nanofibers containing porous carbon microbeads, *J. Water Process. Eng.* 3 (2014) 34–45.

[9] Y. Bai, Z.-H. Huang, F. Kang, Surface oxidation of activated electrospun carbon nanofibers and their adsorption performance for benzene, butanone and ethanol, *Colloid Surf. A* 443 (2014) 66–71.

[10] A. Ramos, I. Cameán, A.B. García, Graphitization thermal treatment of carbon nanofibers, *Carbon* 59 (2013) 2–32.

[11] A. Ramos, I. Cameán, N. Cuesta, A.B. García, Graphitized stacked-cup carbon nanofibers as anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 146 (2014) 769–775.

[12] A.B. García, I. Cameán, J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, The graphitization of carbon nanofibers produced by catalytic decomposition of methane: synergistic effect of the inherent Ni and Si, *Fuel* 89 (2010) 2160–2162.

[13] A.B. García, I. Cameán, I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, J.M. Palacios, R. Moliner, The graphitization of carbon nanofibers produced by catalytic decomposition of natural gas, *Carbon* 47 (2009) 2563–2570.

[14] I. Cameán, A.B. García, I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.N. Rouzaud, Influence of inherent metal species on the graphitization of methane-based carbon nanofibers, *Carbon* 50 (2012) 5387–5394.

[15] H. Marsh, A.P. Warburton, Catalysis of graphitization, *J. Appl. Chem.* 20 (1970) 133–142.

[16] I. Cameán, A.B. García, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: Importance of textural and structural properties, *J. Power Sources* 198 (2012) 303–307.

[17] M. Inagaki, Applications of Polycrystalline Graphite, in: P. Delhaës (Ed.), *Graphite and Precursors*, Gordon and Breach, Amsterdam, 2001, pp. 179–198.

[18] J.L. Pinilla, S. de Llobet, I. Suelves, R. Utrilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, Catalytic decomposition of methane and methane/CO₂ mixtures to produce synthesis gas and nanostructured carbonaceous material, *Fuel* 90 (2012) 2245–2253.

[19] S. de Llobet, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, I. Suelves, Catalytic decomposition of biogas to produce H₂-rich fuel gas and carbon nanofibers. Parametric study and characterization, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 7067–7076.

[20] J.L. Pinilla, R. Utrilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, J.M. Palacios, A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers, *Int. J. Hydrog. Energy* 24 (2009) 8016–8022.

[21] I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, Y. Echegoyen, J.M. Palacio, Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermos catalytic decomposition of methane, *Catal. Today* 116 (2006) 217–280.

[22] J. Bischof, B.E. Warren, An X-ray study of carbon black, *J. Appl. Phys.* 13 (1942) 364–371.

[23] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascon, Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2875–2879.

[24] R.E. Franklin, The structure of graphitic carbons, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 253–261.

[25] F.G. Emmerich, Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons, *Carbon* 33 (1995) 1709–1715.

[26] G. Katagiri, H. Ishida, A. Ashitani, Raman spectra of graphite edge planes, *Carbon* 26 (1998) 565–571.

[27] F. Tunistrá, J.L. Koenig, Raman spectra of graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130.

[28] W. Zerdá, T. Gruber, Raman studies of kinetic of graphitization of carbon blacks, *Rubber Chem. Technol.* 73 (2000) 289–292.

[29] G.G. Kuvshinov, I.S. Chukanov, Y.L. Krutsky, V.V. Ochkov, V.I. Zaikovskii, D.G. Kuvshinov, Changes in the properties of fibrous nanocarbons during high temperature heat treatment, *Carbon* 47 (2009) 215–225.

[30] I. Cameán, P. Lavela, J.L. Tirado, A.B. García, On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries, *Fuel* 89 (2010) 986–991.

[31] I. Cameán, A.B. García, Graphite materials prepared by HTT unburned carbon from coal combustion fly ashes: performance as anodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 4816–4820.

[32] D. González, M.A. Montes-Morán, I. Suárez-Ruiz, A.B. García, Structural characterization of graphite materials prepared from anthracites of different characteristics: a comparative analysis, *Energy Fuel* 18 (2004) 365–370.

[33] A. Oberlin, J.P. Rouchy, Catalytic graphitization of hard carbons, *Carbon* 9 (1971) 39–46.

[34] J.V. Milewski, F.D. Gac, J.J. Petrovic, S.R. Skaggs, Growth of beta-silicon carbide whiskers by the VLS process, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1160–1166.

[35] F.J. Narciso-Romero, F. Rodríguez-Reinos, Synthesis of SiC from rice husks catalysed by iron, cobalt and nickel, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 779–784.

[36] K. Fujisawa, T. Hasegawa, D. Shimamoto, H. Muramatsu, Y.C. Jung, T. Hayasaki, et al., Boron atoms as loop accelerator and surface stabilizer in platelet type carbon nanofibers, *ChemPhysChem* 11 (2010) 2345–2348.

4.2.3. Publicación III



En esta Publicación se discuten los resultados de la aplicación de las bionanofibras de grafito (BGNFs), ampliamente descritas en cuanto a preparación y propiedades en la Publicación II, como material activo en ánodos de baterías ión-litio. Las prestaciones electroquímicas de las diferentes BGNFs para esta aplicación se evaluaron en términos de capacidad reversible, capacidad irreversible en el primer ciclo, retención de la capacidad durante el ciclado y eficiencia de ciclo, determinados a partir del ciclado galvanostático a diferentes intensidades de corriente eléctrica (Apartado 3.4.2), considerando la influencia de las propiedades estructurales (parámetros XRD y Raman) y texturales (área superficial) de cada material. Además, se estudió el mecanismo de intercalación/desintercalación de los iones Li^+ en estos nanomateriales que, tal como era de esperar, resultó ser el estándar de los materiales grafiticos (Apartado 4.1.3) con perfiles de potencial en los que se observan tres *plateaux*.

La capacidad específica proporcionada por las BGNFs durante el ciclado está relacionada con el grado de orden estructural de estos materiales, particularmente, con el tamaño del microcristal, L_c , observándose una tendencia a aumentar con dicho tamaño. En cuanto a la retención de la capacidad a lo largo del ciclado, de gran importancia para evaluar la validez de un material anódico, se han determinado valores en el rango 70-80 % tras 50 ciclos para las distintas BGNFs estudiadas, existiendo, al igual que para la capacidad, una tendencia a mejorar con el grado de desarrollo de la estructura tridimensional de estos nanomateriales, y siendo la eficiencia del ciclo del 100 % en todos los casos. No obstante, la presencia de mesoporos (típica en los nanofilamento de

materiales de carbono), por encima de un determinado volumen, incrementa la posibilidad de intercalar iones Li^+ solvatados que puede provocar daños estructurales que conducen a menores retenciones. En conclusión del estudio galvanostático de las BGNFs, a baja intensidad de corriente eléctrica ($37,2 \text{ mAh g}^{-1}$), se puede afirmar que las prestaciones electroquímicas mencionadas son comparables a las del grafito sintético de tamaño micrométrico y derivado del petróleo que ha sido utilizado como material de referencia, el cual, a su vez, se comercializa para ánodos de LIBs. Sin embargo, las BGNFs, incluso aquellas más gráficas tienen, como corresponde a nanomateriales, un área superficial ligeramente mayor que el grafito ($21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vs $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que si bien mejora el acceso de los iones Li^+ al aumentar el área de contacto material activo-electrolito; al mismo tiempo, conlleva un aumento de la pérdida de capacidad (C_{irr}) durante el primer ciclo de descarga/carga debido a la formación de la capa pasivante que en los materiales de carbono se encuentra directamente relacionada con este parámetro textural.

Finalmente, siempre y cuando el grado de orden estructural sea comparable, las BGNFs derivadas del biogás proporcionan, a altas intensidades de corriente eléctrica ($> 37,2 \text{ mAh g}^{-1}$), capacidades específicas mayores que el grafito en todo el rango de intensidades estudiado ($93\text{-}744 \text{ mAh g}^{-1}$) con buena estabilidad durante el ciclado. Además, la disminución de la capacidad suministrada como consecuencia del incremento de la intensidad de corriente es menos acusada que en el grafito micrométrico. Estas mejoras son, principalmente, debidas al tamaño de partícula nano de las BGNFs que reduce el tiempo de difusión de los iones Li^+ en la intercalación/desintercalación, permitiendo cargas/descargas más rápidas.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta

Graphitized biogas-derived carbon nanofibers as anodes for lithium-ion batteries

Nuria Cuesta, Ignacio Cameán*, Alberto Ramos, Ana B. García

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 July 2016

Received in revised form 12 October 2016

Accepted 26 October 2016

Available online xxx

Keywords:

Biogas

Carbon nanofibers

Graphitic nanomaterials

Anodes

Lithium-ion batteries

ABSTRACT

The electrochemical performance as potential anodes for lithium-ion batteries of graphitized biogas-derived carbon nanofibers (BCNFs) is investigated by galvanostatic cycling versus Li/Li^+ at different electrical current densities. These graphitic nanomaterials have been prepared by high temperature treatment of carbon nanofibers produced in the catalytic decomposition of biogas. At low current density, they deliver specific capacities comparable to that of oil-derived micrometric graphite, the capacity retention values being mostly in the range 70–80% and cycling efficiency $\sim 100\%$. A clear tendency of the anode capacity to increase alongside the BCNFs crystal thickness was observed. Besides the degree of graphitic tri-dimensional structural order, the presence of loops between the adjacent edges planes on the graphene layers, the mesopore volume and the active surface area of the graphitized BCNFs were found to influence on battery reversible capacity, capacity retention along cycling and irreversible capacity. Furthermore, provided that the development of the crystalline structure is comparable, the graphitized BCNFs studied show better electrochemical rate performance than micrometric graphite. Therefore, this result can be associated with the nanometric particle size as well as the larger surface area of the BCNFs which, respectively, reduces the diffusion time of the lithium ions for the intercalation/de-intercalation processes, i.e. faster charge-discharge rate, and increases the contact area at the anode active material/electrolyte interface which may improve the Li^+ ions access, i.e. charge transfer reaction.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Political, scientific and social sectors of modern society agree about the need for reducing the widespread use of fossil fuels as energy resources which has made the global economy fully-dependent on them. This approach is the result of the growing concern about the non-renewable nature of these resources with inevitably end reserves and the environmental pollution associated with their utilization. To tackle the challenge of decreasing the dependency on fossil fuels, the attention has been focused on the exploitation of renewable energy sources for electricity generation and the implementation of the electric vehicle (EV), which require of highly-efficient electrical energy storage/supply (EES) systems [1]. Among them, lithium-ion batteries (LIBs), which are the energy source for most of the mobile electronic devices (laptops, smartphones, tablets, etc.), with a global market value of 17.6 billions \$ USA in 2013 [2], are being used in some stationary large scale EES systems from wind and solar energies which are

extremely discontinuous and stochastic [3]. Moreover, LIBs have been scaled-up for powering EVs. In this context, the development of long-life, environmentally friendly, low-cost, high-power and high-energy density LIBs to meet the needs of these applications (e.g., more autonomy and faster recharges for EVs) is a subject of great interest for the scientists in the 21st century [4].

Given that the overall performance of LIBs is largely governed by the electrode active materials, the development of new ones, particularly nanomaterials to replace those of micrometer size, which are currently used, is receiving significant attention by the researchers [5]. The main advantages of nanomaterials over micrometer-sized materials are associated with the reduction of the solid-phase diffusion time of the lithium ions (Li^+), thus allowing faster intercalation/de-intercalation processes, i.e. faster charge-discharge rate, and the increase of the area at electrode/electrolyte interface which may improve the Li^+ access (charge transfer reaction) [6]. As a result of these two effects, both the power and the energy of the battery would be improved.

Focusing on the anode, graphite is nowadays the active material of choice *par excellence* in commercial LIBs. This fact is due to economical (easily accessible and low cost) and operational (relatively high capacity/energy density, long cycle life and low

* Corresponding author.

E-mail address: icamean@incar.csic.es (I. Cameán).<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.170>
0013-4686/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Li^+ intercalation/de-intercalation potential) reasons, particularly, in comparison with other non-carbon materials [7]. However, the anode of graphite shows relatively low charge rate which limits the battery power density. To overcome this drawback, different types of nanomaterials [8], including nanocarbons such as carbon nanotubes (CNTs), carbon nanofibers (CNFs), graphene, etc. [9] have been investigated as anodes for LIBs. Among them, CNFs, specifically graphitized CNFs, have been successfully tested [10–16]. The graphitization process of CNFs by heating at high temperature (HTT), under inert atmosphere, involves the increase of the graphitic tri-dimensional order and the electrical conductivity accompanied by a decrease of the porosity and the surface area [17,18]. This fine-tuning of the structure and properties of the CNFs was in line with an improvement of the electrochemical performance as anodes on LIBs [17]. In this respect, graphitized stacked-cup CNFs and graphitized methane-derived CNFs that were prepared in our research group by HTT [19], were further investigated for this application [18,20]. These nanomaterials showed good performance in terms of specific capacity, capacity retention along cycling and cycling efficiency, even outperforming synthetic graphite having micrometric particle size, particularly as regards battery charge-discharge rate.

Based on these precedent results, it can be concluded that graphitized hydrocarbon-derived CNFs might be valuable nanomaterials to be used in LIBs. However, it is important to consider that, like graphite (whose main precursor is petroleum coke), they have been obtained from non-renewable energy sources. In an attempt to find an ideal anodic material from the points of view of efficiency and source, graphitized biogas-derived carbon nanofibers (BCNFs) are herein considered, for the first time. Biogas is a renewable energy source which is currently used in co-generation combustion plants for the production of heat and electricity. Nevertheless, the exploitation of biogas for different applications seems to be an interesting option (i.e. the catalytic decomposition of biogas to simultaneously produce syngas and BCNFs [21]), particularly when considering its renewable origin.

In this work, the electrochemical performance as potential anodes for LIBs of graphitized BCNFs was investigated by galvanostatic cycling versus Li/Li^+ at different electrical current densities. These graphitic nanomaterials have been prepared by HTT of BCNFs produced in the catalytic decomposition of biogas as reported previously [21,22]. The anodic behavior of different graphitized BCNFs is discussed in terms of battery reversible capacity, irreversible capacity in the first cycle, retention of capacity along cycling and cycle efficiency by considering the influence of structural (graphitic order as evaluated from XRD parameters) and textural (surface area, pore volume) properties. The mechanism of Li^+ ion intercalation/de-intercalation into/from these novel nanomaterials is also analyzed.

2. Materials and methods

2.1. Graphitized BCNFs: source and preparation

Five different BCNFs from the catalytic decomposition of biogas were heat treated in the temperature interval of 2600–2800 °C for 1 h in argon flow, by using a graphite electrical furnace. The graphitized BCNFs (25 in total) thus prepared were named by adding a suffix with the temperature in the BCNFs precursor designation (e.g. BCNF1-6), such as BCNF1-6/2600. The experimental set up and BCNFs characteristics can be found in [22]. Furthermore, a description of the production and composition of the BCNFs that are used in this work as precursors is provided (see Table S1 in the Electronic Supporting Information). For simplicity, the original graphitized BCNFs designation (e.g. BCNF1-6/2600) has been abbreviated in this paper (e.g. BCNF16/26).

2.2. Characterization techniques

The interlayer spacing, d_{002} , and the mean crystallite sizes along a, L_a , and c, L_c , axes are used to evaluate the degree of structural order of the graphitized BCNFs [23]. They were calculated from the X-ray diffractograms which were recorded in a Bruker D8 powder diffractometer as described elsewhere [24]. The d_{002} was determined from the position of the (002) peak by applying Bragg's equation while the L_c and L_a were calculated from (002) and (110) peaks, respectively, using the Scherrer formula, with values of $K=0.9$ for L_c and $K=1.84$ for L_a [25]. Typical standard errors of the XRD parameters are < 3% and < 5% of the reported values for L_c and L_a , respectively; the interlayer spacing values are more precise, with standard errors of < 0.06%.

The textural properties of the graphitized BCNFs were measured by N_2 adsorption-desorption at -196°C in a Micromeritics ASAP 2420 volumetric adsorption system. Before measurements, the samples were degassed overnight at 250°C . The specific surface areas (S_{BET}) were calculated by applying the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method, taking 16.2 nm^2 for the cross-sectional area of the nitrogen-adsorbed molecule. Total pore volumes (V_t) were determined by the amount of N_2 adsorbed at $p/p^0=0.97$. Mesopore volumes (2–50 nm) were calculated from the cumulative pore size distributions obtained by applying the DFT (Density Functional Theory) method to the N_2 adsorption isotherms ($p/p^0=0.97$).

For comparison purposes, a synthetic graphite (SG) with micrometric particle size that is currently commercialized for anode in LIBs was also characterized by these techniques.

2.3. Cell preparation and electrochemical measurements

To carry out the electrochemical study of the graphitized BCNFs and SG graphite of reference, two-electrode (working + counter) Swagelok-type laboratory cells were used. To prepare the working electrode, firstly the graphitized BCNFs (active material, 80 wt.%) and the polyvinylidene fluoride (PVDF) binder (20 wt.%) were mixed in 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution. The slurry was dried at 60°C for 24 h. Afterwards, a small amount of this composite (active material + binder) was deposited onto a copper disc (12 mm of diameter and $25\ \mu\text{m}$ of thickness) and a few drops of NMP were added. Then it was dried at 120°C under vacuum for at least 2 h. Finally, it was pressed twice with a hydraulic press at 45 MPa to obtain the working electrode. The electrode load (active material + binder) was calculated by weight difference, being in the range $3.5 - 14.5\text{ mg cm}^{-2}$. A metallic lithium disc of 12 mm of diameter was used as counter electrode. The assembly of the cell was carried out in a dry box with O_2 and H_2O contents below 0.1 ppm. The electrodes were separated by two micro-fiber glass discs impregnated with a few drops of the electrolyte solution, 1 M LiPF_6 in ethylene carbonate (EC):diethyl carbonate (DEC), 1:1, w:w.

The electrochemical measurements of the cells were conducted in a Biologic multichannel VMP2/Z potentiostat/galvanostat. The galvanostatic cycling of the all working electrodes was performed in the 2.1–0.003 V potential range vs Li/Li^+ at a constant current density of 37.2 mA g^{-1} (C/10) for 50 cycles, or variable (93 mA g^{-1} , 186 mA g^{-1} , 372 mA g^{-1} and 744 mA g^{-1} , i.e. C/4, C/2, 1C, and 2C rates) 10 cycles at each current density, starting and finishing at the lowest one).

3. Results and discussion

3.1. Li^+ ion intercalation/de-intercalation mechanism

The potential vs Li/Li^+ against discharge-charge capacity plots (potential profiles) of the graphitized BCNFs are typical of graphite-

like materials, thus exhibiting different *plateau* regions [26]. As an example, Fig. 1a–c shows the potential curves of BCNF27*/26, BCNF27*1/28 and BCNF27*7/28 for cycles 1, 2, 10 and 50. During the first discharge, the potential vs Li/Li⁺ drops rapidly until ~0.8 V. At this potential, a *plateau* is observed which is assigned to SEI (Solid Electrolyte Interface) formation on the surface of the electrode. This phenomenon occurs in all carbon materials and its extension depends mainly on their surface properties [27]. With further discharging, the potential gradually decreases to ~0.2 V at which the lithium intercalation into the graphene layers of the materials starts, as confirmed by the appearance of three *plateaux* at ~0.18 V, ~0.09 V and ~0.06 V [28]. These *plateaux* which are

also observed in the corresponding first charge, indicating that Li⁺ ions intercalation is a reversible process, can be better appreciated in the zoom area below 0.2 V inset in Fig. 1a–c. As expected, no *plateaux* at 0.8 V appear in the profiles of this first charge due to the irreversible nature of the SEI formation. Comparable charge-discharge potential profiles are obtained in the following cycles (Fig. 1a–c). However, the length of these *plateaux* decreases slightly along cycling as can be confirmed by the analysis of the differential charge-discharge capacity against potential vs Li/Li⁺ (< 0.5 V) plots in Fig. 2a–c, in which the peaks corresponding to the different stages of Li⁺ ions intercalation (~0.18 V, ~0.09 V, ~0.06 V in the negative axis) and de-intercalation (0.11 V, ~0.15 V and ~0.24 V in

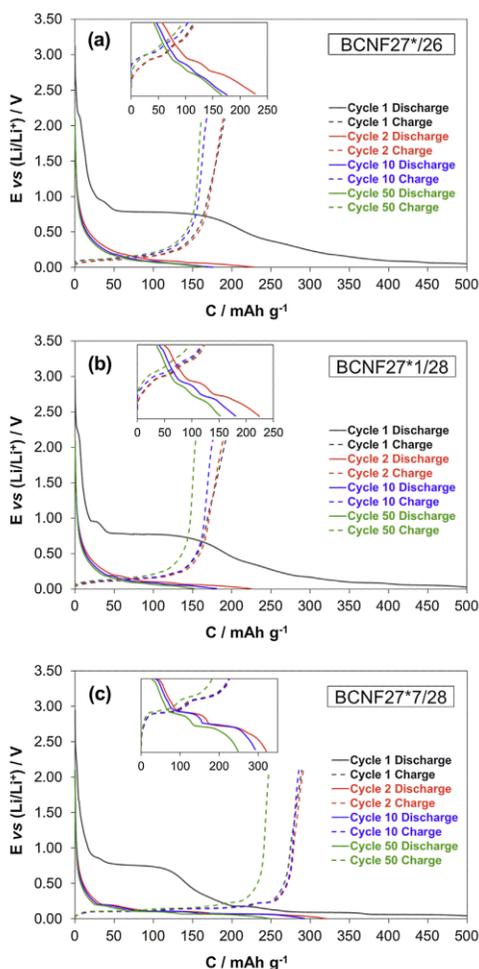


Fig. 1. Potential vs charge-discharge capacity plots (potential profiles) of graphitized BCNFs: (a) BCNF27*/26, (b) BCNF27*1/28 and (c) BCNF27*7/28 for the 1st, 2nd, 10th and 50th cycles at 37.2 mA g⁻¹. Inset: Magnification of the area below 0.2 V.

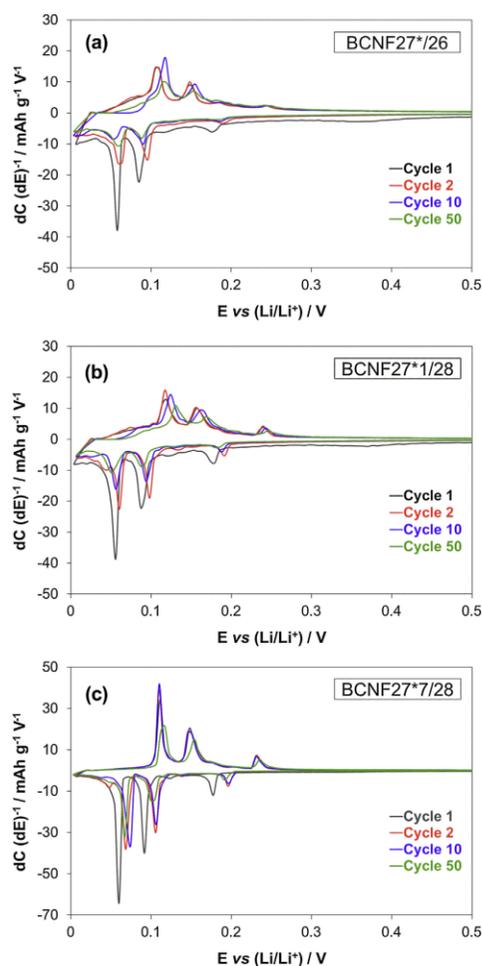


Fig. 2. Differential charge-discharge capacity vs potential plots of graphitized BCNFs: (a) BCNF27*/26, (b) BCNF27*1/28 and (c) BCNF27*7/28 for the 1st, 2nd, 10th and 50th cycles at 37.2 mA g⁻¹.

the positive axis) appear. Anyhow, as will be discussed below, this decrease is not of much significance, as shown by the values of the capacity retention along cycling. Furthermore, small charging and discharging cell overpotential with a general trend to slightly increase from cycle 2 to cycle 50 is observed (see Fig. S1 and Table S2 of the Electronic Supporting Information). This fact may be associated with the increase of the charge transfer resistance of the SEI layer [29], thus to some extent explaining the above mentioned capacity loss with cycling.

3.2. Galvanostatic cycling at constant electric current density

The main electrochemical parameters, discharge capacity (C_{disc}) in the 1st, 2nd, 50th cycles, irreversible capacity in the 1st cycle (C_{irr}), and capacity retention (R) from the galvanostatic cycling, at a constant electrical current density of 37.2 mA g⁻¹, of all graphitized BCNFs are summarized in Table 1. Furthermore, to support the discussion of the electrochemical results, the structural (XRD parameters) and textural (surface area) properties of the materials are compiled in Table 2. From a general perspective of this data, it can be concluded that BCNFs having higher degree of graphitic structural order (i. e. larger L_c and L_a as well as smaller d_{002}) deliver larger capacity along cycling. In line with this, discharge capacities up to ~ 320 mAh g⁻¹ and to ~ 250 mAh g⁻¹ at cycles 2 and 50, respectively, were calculated for BCNF27*7/28 ($L_c \sim 48$ nm), which compare well with those of SG graphite of reference studied ($L_c \sim 47$ nm), versus values of ~ 230 mAh g⁻¹ and ~ 165 mAh g⁻¹ for BCNF27*/26 ($L_c \sim 6$ nm). The dependence of the electrochemical intercalation of lithium ions in graphite-like materials (i. e. anode capacity) on their crystal structure is well known. Specifically, the crystal thickness, L_c , was reported to be the most influencing structural parameter provided that the morphology and the particle size of the materials are similar [20,30–35]. In this context, reasonably good linear correlations between L_c and capacity were attained in previous works in which the electrochemical performance as anode in LIBs of graphitic materials derived from anthracites [30] and coal combustion wastes [35] was

Table 2
Interlayer distance d_{002} , crystallite sizes L_c and L_a , and surface area S_{BET} of graphitized BCNFs and SG graphite.

Material	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)
BCNF16/26	0.3399	10.5	6.9	39
BCNF16/28	0.3398	10.5	37.7	38
BCNF161/28	0.3397	10.1	39.6	44
BCNF165/28	0.3372	19.8	50.3	33
BCNF167/28	0.3362	35.4	99.6	21
BCNF17/26	0.3420	6.9	27.8	57
BCNF17/28	0.3417	7.2	33.8	56
BCNF171/28	0.3402	8.9	45.9	43
BCNF175/28	0.3361	40.9	>100.0	59
BCNF177/28	0.3360	46.8	>100.0	33
BCNF26/26	0.3410	9.3	25.4	52
BCNF26/28	0.3407	9.8	26.5	50
BCNF261/28	0.3399	10.1	34.2	46
BCNF265/28	0.3380	14.9	51.3	41
BCNF267/28	0.3370	21.6	55.9	37
BCNF27/26	0.3423	6.7	22.4	64
BCNF27/28	0.3420	7.1	26.4	60
BCNF271/28	0.3402	9.3	41.0	61
BCNF275/28	0.3367	25.1	57.3	50
BCNF277/28	0.3364	31.1	62.9	45
BCNF27*/26	0.3430	6.2	25.7	73
BCNF27*/28	0.3428	6.4	30.6	71
BCNF27*1/28	0.3374	21.1	53.1	73
BCNF27*5/28	0.3363	46.2	98.0	47
BCNF27*7/28	0.3363	48.3	>100.0	36
SG	0.3360	47.0	99.5	5

investigated. As regards the graphitized BCNFs studied in this work, a clear tendency of the electrode capacity to increase alongside the materials crystal thickness was observed (see Fig. S2 in the Electronic Supporting Information).

Focusing on the irreversible capacity (irreversible consumption of Li⁺ ions due to SEI formation) in the first discharge-charge cycle (C_{irr}) in Table 1, the graphitized BCNFs show values in the range 32–66% which are much higher than that of SG graphite (18%), and

Table 1
Electrochemical parameters from the galvanostatic cycling at 37.2 mA g⁻¹ of graphitized BCNFs and SG graphite.

Material	C_{disc} /mAh g ⁻¹ (1 st cycle)	C_{disc} /mAh g ⁻¹ (2 nd cycle)	C_{disc} /mAh g ⁻¹ (50 th cycle)	C_{irr} (%) ^a (1 st cycle)	R (%) ^b
BCNF16/26	462	275	234	38	85
BCNF16/28	452	264	224	46	85
BCNF161/28	467	263	190	50	72
BCNF165/28	419	275	214	38	78
BCNF167/28	444	316	258	32	82
BCNF17/26	482	214	152	66	71
BCNF17/28	454	201	155	64	77
BCNF171/28	435	235	187	52	79
BCNF175/28	548	302	254	46	84
BCNF177/28	510	311	251	46	81
BCNF26/26	484	228	181	58	80
BCNF26/28	441	235	162	52	69
BCNF261/28	464	250	179	53	72
BCNF265/28	484	299	231	48	77
BCNF267/28	515	292	231	49	79
BCNF27/26	505	233	177	62	76
BCNF27/28	504	227	144	63	63
BCNF271/28	480	227	171	60	75
BCNF275/28	546	271	220	57	81
BCNF277/28	492	262	209	52	80
BCNF27*/26	567	231	166	66	72
BCNF27*/28	548	234	157	65	67
BCNF27*1/28	531	228	156	64	68
BCNF27*5/28	532	294	199	50	68
BCNF27*7/28	537	321	249	46	77
SG	317	285	244	18	86

^a Irreversible capacity (%) = $[C_{disc} (1^{st} \text{ cycle}) - C_{charge} (1^{st} \text{ cycle})] / C_{disc} (1^{st} \text{ cycle}) \times 100$.

^b Capacity retention (%) = $[C_{disc} (50^{th} \text{ cycle})] / C_{disc} (2^{nd} \text{ cycle}) \times 100$.

Please cite this article in press as: N. Cuesta, et al., Graphitized biogas-derived carbon nanofibers as anodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.170>

unusually large as compared to other micrometric sized graphitic materials that were investigated as anodes for LIBs [24,30]. *A priori*, this fact could be associated with the surface area since, as mentioned above, the C_{irr} in carbon materials has been reported to depend on this parameter [27]. Thus, by comparing the electrochemical (Table 1) and the structural/textural (Table 2) data of the materials studied, it is evident that the irreversible capacity of the graphitized BCNFs tends to decrease parallel to the surface area. This tendency can be better appreciated in Fig. 3. In the graphitization process, the decrease of the materials porosity (surface area/pore volume) is attributed to the improvement of the structural order as a consequence of the crystal growth and the removal of structural defects. In this context, the smallest values of the surface area ($21\text{--}35\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) were determined for materials having larger development of the graphite tri-dimensional structure (Table 2). However, even graphitized BCNFs (e.g. BCNF167/28 or BCNF27*7/28) with structural order comparable to SG graphite have higher S_{BET} (21 or $36\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ vs $5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ for SG graphite) because of their nanometric particle size. Furthermore, the so-called active surface area (ASA) has been reported to be directly proportional to the irreversible lithium consumption at the negative carbon electrode during the first charge [36]. On a graphite surface, the edge planes as well as the crystal structural imperfections including vacancies and dislocations are responsible for the active sites [37]. Considering that the loops (and multi-loops), which are typically formed between adjacent active graphene edges planes during the graphitization thermal treatment of carbon nanofibers [17], are dislocations, they are expected to influence on the extent of the irreversible capacity. In this context, the presence of loops in the graphitized BCNFs investigated herein as anodes for LIBs has been noticed in a previous work [22], thus contributing to the higher C_{irr} of these nanofilaments as compared to SG graphite (Table 1).

Other important parameter which is basic to evaluate the performance as anode in lithium-ion batteries of any material is the cyclability, i.e., capacity retention (R) along cycling after the SEI formation. The graphitized BCNFs show good-to-excellent cyclability with R values mostly in the range 70–80% after 50 cycles (Table 1) and cycling efficiency ($[\text{charge capacity/discharge capacity}] \times 100$) $\sim 100\%$. In general, as it was concluded for the discharge capacity, those more structurally ordered graphitized BCNFs lead to better capacity retentions (Table 1). However, the presence of mesopores, which is typical in these carbon nanofilaments [17], also appears to influence on this electrochemical parameter because they might increase the probability of inserting

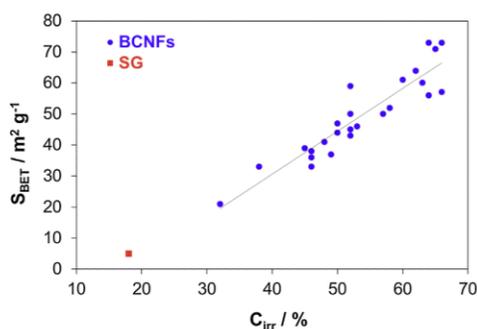


Fig. 3. Surface area, S_{BET} , of the materials vs irreversible capacity, C_{irr} (%).

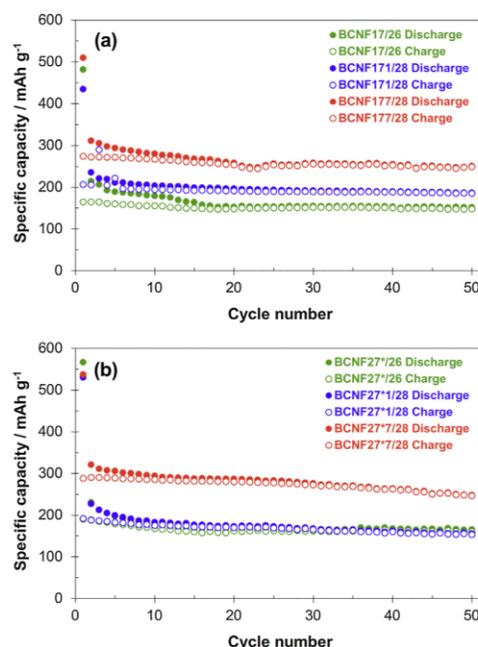


Fig. 4. Galvanostatic cycling at 37.2 mA g^{-1} of two graphitized BCNFs series: (a) BCNF17/26, BCNF171/28, BCNF177/28, and (b) BCNF27*/26, BCNF27*/28, BCNF27*/28.

solvated lithium ions and consequently, resulting in structural damage. As an example, the galvanostatic plots (specific capacity vs cycle number) of two graphitized BCNFs series are presented in Fig. 4. An improvement of the cycling performance of these nanomaterials in terms of specific reversible capacity and capacity retention along cycling is clearly observed by increasing the degree of structural order within the same series (Table 2). However, materials from different series and similar development of the tri-dimensional graphitic structure, such as BCNF177/28 ($L_c \sim 47\text{ nm}$) and BCNF27*/28 ($L_c \sim 48\text{ nm}$), show some differences as regards the capacity retention value (81% vs 77%). Provided that lithium ion intercalation into all of these materials is basically reversible (100% cycling efficiency), the lower R value of BCNF27*/28 may be explained on the basis of its larger mesopore volume ($0.107\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ vs $0.080\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ for BCNF177/28). This effect is more noticeable by comparing the cycling performance of BCNF171/28 ($R = 79\%$) and BCNF27*/28 ($R = 68\%$) with mesopore volumes of 0.105 and $0.293\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, respectively. As a result of the larger mesopore volume and surface area (Table 2) which, as mentioned, increase the irreversible consumption of lithium during the first cycle, lower specific reversible capacity was delivered at the end of cycling by BCNF27*/28 with higher degree of structural order ($L_c \sim 21\text{ nm}$) as compared to BCNF171/28 ($L_c \sim 9\text{ nm}$). Furthermore, higher overpotential, increasing along cycling, which may be associated with the increase of the charge transfer resistance of the SEI layer [29] and therefore affecting the capacity, was calculated for BCNF27*/28 (see Fig. S1 and Table S2 of the Electronic Supporting Information).

Finally, the influence of the loops, which as mentioned above were found in the graphitized BCNFs studied [22], on the specific capacity provided by these nanomaterials cannot be discarded since, attending the values of the crystal thickness, more differences among them should be expected (i.e., BCNF16/26 and BCNF167/28 with L_c values of ~ 11 and ~ 35 nm deliver discharged capacities at the end of cycling of 234 and 258 mA h g^{-1} , Tables 1–2). The loops in the carbon nanofibers have been suggested to hamper the intercalation of the lithium ions into all of the graphene layers available, thus decreasing the specific capacity [15].

3.3. Effect of electrical current density on galvanostatic cycling

The cycling behavior of BCNF177/28 and BCNF27*7/28 electrodes at increasing electrical current density (93 mA g^{-1} , 186 mA g^{-1} , 372 mA g^{-1} and 744 mA g^{-1} , i.e. C/4, C/2, 1C and 2C rates) is depicted in Fig. 5. Among the different graphitized BCNFs, they were selected because they showed good electrochemical performance at the lowest electrical current density of 37.2 mA g^{-1} (Table 1, Fig. 4). First of all, it should be remarked that the capacity values provided by these nanomaterials at any current density are higher than that of SG graphite of reference, whose electrochemical results are also included in Fig. 5. As an example, discharge capacity values of ~ 240 , ~ 176 and ~ 91 mAh g^{-1} were calculated for BCNF27*7/28, BCNF177/28 and SG, respectively, after cycling at 186 mA g^{-1} . Moreover, as can be seen by comparing the electrochemical results in Table 1 and those appearing in Fig. 5, these graphitized BCNFs are able to basically retain the whole cell capacity on increasing two half times the current density (from the lowest 37.2 mA g^{-1} to 93 mA g^{-1}). A further increase of the current density up to 186 mA g^{-1} has moderate repercussions on the specific capacity delivered by both BCNF27*7/28 and BCNF177/28. Thus, discharge capacity losses in the range of ~ 50 mAh g^{-1} were detected. Even at the current density of 372 mA g^{-1} (1C rate which is usually required for consumer electronic applications), these nanomaterials still provide specific capacities over 100 mAh g^{-1} . Furthermore, the initial specific capacity at 93 mA g^{-1} is mostly recovered when returning to this cycling current from 744 mA g^{-1} (Fig. 4). In contrast, the SG graphite electrode shows higher sensitiveness to the increase of this electrical parameter and thus, larger capacity losses were observed during cycling (Fig. 5). Consequently, the specific capacity delivered by this electrode falls below 50 mAh g^{-1} at this 1C rate. Moreover, the graphitized BCNFs exhibit stable capacity in the whole range of current densities

studied, even after cycling back to the initial one (R values of $\sim 88\%$, 96%, 71%, 76% and 93% were calculated for BCNF27*7/28 at C/4, C/2, C, 2C and C/4, respectively).

4. Conclusions

At low electrical current density (C/10 charge-discharge rate), the graphitized biogas-derived carbon nanofibers (BCNFs) can provide specific capacities comparable to that of oil-derived graphite of reference, which is commercialized for anodes of LIBs, the capacity retention values being mostly in the range 70–80% and the cycling efficiency $\sim 100\%$. However, the use of these nanomaterials leads to higher irreversible capacities as compared to micrometric sized graphitic materials because of their higher surface area. A clear tendency of the anode capacity to increase alongside the BCNFs crystal thickness was observed. Besides the degree of graphitic tri-dimensional structural order, the presence of loops between the adjacent edges planes on the graphene layers, the mesopore volume and the active surface area of the graphitized BCNFs were found to influence on battery reversible capacity, capacity retention along cycling and irreversible capacity.

Provided comparable development of the crystalline structure, the graphitized BCNFs studied show better electrochemical rate performance than micrometric graphite. Therefore, this result can be associated with the nanometric particle size as well as the larger surface area of the BCNFs which, respectively, reduces the diffusion time of the lithium ions for the intercalation/de-intercalation processes, i.e. faster charge-discharge rate, and increases the contact area at the anode active material/electrolyte interface which may improve the Li^+ ions access, i.e. charge transfer reaction.

Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under Projects ENE2011–28318–CO3–02 and ENE2014–52189–C2–2–R is gratefully acknowledged. A. Ramos and N. Cuesta, respectively, thank the Spanish Research Council for Scientific Research (CSIC) for a JAE–Doc contract, co-funded by the European Social Fund (ESF), and the MINECO for a Ph.D. grant (BES–2012–052711) to develop the work. Thanks are also given to I. Suelves, J. L. Pinilla and S. de Llobet of the ICB (CSIC) for providing the as-produced BCNFs.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.170>.

References

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, Towards an electricity-powered world, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3193–3222.
- [2] V. Sapru, in: F. Sullivan (Ed.), Analysis of the global lithium-ion battery market: growth opportunities and market outlook, Frost & Sullivan, LONDON, 2014. June <http://www.frost.com/>.
- [3] Office of electricity delivery and energy reliability – United States Department of Energy (DOE), Global energy storage database, www.energy.gov, 2016.
- [4] J. Warner, Chapter 15 – lithium-ion battery applications, *The Handbook of Lithium-ion Battery Pack Design*, Elsevier, Amsterdam, 2015, pp. 177–209.
- [5] N.S. Hudak, 4 – Nanostructured electrode materials for lithium-ion batteries A2 – Pistoia, Gianfranco, *Lithium-ion batteries*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 57–82.
- [6] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries, *Angew. Chem. Int. Ed. (English)* 47 (2008) 2930–2946.
- [7] B. Scrosati, Recent advances in lithium ion battery materials, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2461–2466.
- [8] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources* 257 (2014) 421–443.

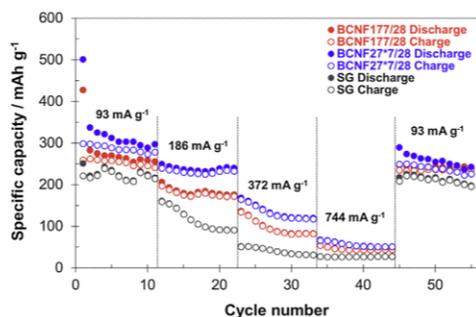


Fig. 5. Cycling performance of BCNF177/28 and BCNF27*7/28 nanomaterials, and SG graphite electrodes at different electrical current densities.

Please cite this article in press as: N. Cuesta, et al., Graphitized biogas-derived carbon nanofibers as anodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.170>

- [9] I. Lahiri, W. Choi, Carbon nanostructures in lithium ion batteries: past, present, and future, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 38 (2013) 128–166.
- [10] R. Lawrence, J. Gnanaraj, X. Geng, J. Liang, Carbon nanofibers as effective, low cost replacements for carbon nanotubes in high performance lithium-ion batteries, *Science of Advanced Materials* 4 (2012) 877–880.
- [11] D. Deng, J.Y. Lee, One-step synthesis of polycrystalline carbon nanofibers with periodic dome-shaped interiors and their reversible lithium-ion storage properties, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4198–4204.
- [12] D. Burton, P. Lake, G.G. Tibbetts, M.L. Lake, Novel applications of carbon nanofibers, *SAMPE J.* 43 (2007) 36–40.
- [13] G. Zou, D. Zhang, C. Dong, H. Li, K. Xiong, L. Fei, Y. Qian, Carbon nanofibers: synthesis, characterization, and electrochemical properties, *Carbon* 44 (2006) 828–832.
- [14] V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, High rate reversibility anode materials of lithium batteries from vapor-grown carbon nanofibers, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7178–7183.
- [15] H. Habazaki, M. Kiriu, H. Konno, High rate capability of carbon nanofilaments with platelet structure as anode materials for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1275–1279.
- [16] Z. Shi, C. Chong, J. Wang, C. Wang, X. Yu, Electrospun pitch/polyacrylonitrile composite carbon nanofibers as high performance anodes for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.* 159 (2015) 341–344.
- [17] A. Ramos, I. Cameán, A.B. García, Graphitization thermal treatment of carbon nanofibers, *Carbon* 59 (2013) 2–32.
- [18] A. Ramos, I. Cameán, N. Cuesta, A.B. García, Graphitized stacked-cup carbon nanofibers as anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 146 (2014) 769–775.
- [19] A.B. García, I. Cameán, I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, J.M. Palacios, R. Moliner, The graphitization of carbon nanofibers produced by the catalytic decomposition of natural gas, *Carbon* 47 (2009) 2563–2570.
- [20] I. Cameán, A.B. García, I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: Importance of textural and structural properties, *J. Power Sources* 198 (2012) 303–307.
- [21] S. de Llobet, J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, J. Arroyo, F. Moreno, M. Muñoz, C. Monné, I. Cameán, A. Ramos, N. Cuesta, A.B. García, Catalytic decomposition of biogas to produce hydrogen rich fuels for SI engines and valuable nanocarbons, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 15084–15091.
- [22] N. Cuesta, I. Cameán, A. Ramos, S. de Llobet, A.B. García, Graphitic nanomaterials from biogas-derived carbon nanofibers, *Fuel Process. Technol.* 152 (2016) 1–6.
- [23] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascon, Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2875–2879.
- [24] I. Cameán, A.B. García, Graphite materials prepared by HTT of unburned carbon from coal combustion fly ashes: performance as anodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 4816–4820.
- [25] J. Biscoe, B.E. Warren, An X-Ray study of carbon black, *J. Appl. Phys.* 13 (1942) 364–371.
- [26] K. Guerin, A. Fevrier-Bouvier, S. Flandrois, M. Couzi, B. Simon, P. Biensan, Effect of graphite crystal structure on lithium electrochemical intercalation, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3660–3665.
- [27] M.E. Spahr, H. Buga, A. Würsig, D. Goers, L. Hardwick, P. Novák, F. Krumeich, J. Dentzer, C. Vix-Guterl, Surface reactivity of graphite materials and their surface passivation during the first electrochemical lithium insertion, *J. Power Sources* 153 (2006) 300–311.
- [28] Z. Ogumi, M. Inaba, Carbon Anodes, in: W. van Schalkwijk, B. Scrosati (Eds.), *Advances in lithium-ion batteries*, Springer Science & Business Media, 2007, pp. 79–101.
- [29] A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J.-M. Tarascon, M.R. Palacin, In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8572–8583.
- [30] I. Cameán, P. Lavela, J.L. Tirado, A.B. García, On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries, *Fuel* 89 (2010) 986–991.
- [31] J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, Graphitized carbons of variable morphology and crystallinity: a comparative study of their performance in lithium cells, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A986–A992.
- [32] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, Recent development of carbon materials for Li ion batteries, *Carbon* 38 (2000) 183–197.
- [33] J. Dahn, A. Sleight, H. Shi, J. Reimers, Q. Zhong, B. Way, Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1179–1191.
- [34] M. Endo, Y. Nishimura, T. Takahashi, K. Takeuchi, M. Dresselhaus, Lithium storage behavior for various kinds of carbon anodes in Li ion secondary battery, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 725–728.
- [35] I. Cameán, A. Ramos, N. Cuesta, A.B. García, Anodic rate performance in lithium-ion batteries of graphite materials based on carbonaceous wastes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A2026–A2030.
- [36] F. Béguin, F. Chevallier, C. Vix-Guterl, S. Saadallah, V. Bertagna, J. Rouzaud, E. Frackowiak, Correlation of the irreversible lithium capacity with the active surface area of modified carbons, *Carbon* 43 (2005) 2160–2167.
- [37] W.P. Hoffman, F.J. Vastola, P.L. Walker, Chemisorption of alkanes and alkenes on carbon active sites, *Carbon* 22 (1984) 585–594.

4.3. Alcance de los resultados

En base a un análisis del mercado mundial de CNFs se detectó la ausencia de materiales de este tipo con un grado de desarrollo de la estructura gráfica comparable al alcanzado por las BGNFs preparadas en este trabajo. Así, surge la idea de crear una *spin-off* o Empresa Innovadora de Base Tecnológica para introducir en el mercado estos materiales de carbono de alto valor añadido con aplicaciones en sectores tan interesantes como el del almacenamiento de energía, la biomedicina, la automoción o la aeronáutica. Tras varios años de desarrollo del proyecto empresarial, surge NANOGRAPHITE (www.nanographitematerials.com), cuya constitución como Sociedad Limitada tuvo lugar el 14 de Julio de 2016.

El conocimiento exhaustivo de las variables que influyen en la producción tanto de las BCNFs de partida como de las BGNFs permite un control total de las características del material, siendo posible de esta manera, obtener un producto con las especificaciones requeridas por el cliente, lo cual, junto con el empleo de biogás como materia prima, constituye las principales innovaciones y las señas de identidad de la empresa. Todo ello, ha despertado el interés de productores de biosensores, baterías eléctricas o pinturas para el sector aeronáutico, con las cuales se han realizado o se están realizando pruebas de concepto con el objetivo de validar el material para dichas aplicaciones.

Dado el alto grado de innovación del proceso surgió la necesidad de proteger tanto la tecnología como el producto. Ambos se encuentran protegidos por una patente que ha entrado en fase europea el 11 de Febrero de 2016 (EP14822242.5) después de haber sido solicitada la PCT el 23 de Junio de 2014 (PCT/ES2014/070509) con un Informe de Búsqueda Internacional positivo. Previamente, el 11 de Julio de 2013, se solicitó la patente nacional (P201331057) cuyo Informe sobre el Estado de la Técnica también resultó favorable y que ha sido concedida el 6 de Abril de 2016.

4.3.1. Patente de invención (Publicación IV)



Las BCNFs así como las BGNFs fueron desarrolladas a partir del *know-how* tecnológico surgido de la colaboración de dos grupos de investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), el grupo Materiales de Carbono para Aplicaciones en Catálisis, Energía y Medio Ambiente, MATENERCAT, del Instituto Nacional del Carbón (INCAR) de Oviedo [121] en el cual se ha desarrollado el trabajo de esta Tesis Doctoral, y el grupo Conversión de Combustibles Fósiles y Residuos del Instituto de Carboquímica (ICB) de Zaragoza [122].

El objeto de la patente abarca la descomposición de un biogás compuesto por CH_4 y CO_2 a una temperatura comprendida entre 500 °C y 800 °C con distintos catalizadores para obtener biofilamentos de carbono así como el posterior tratamiento térmico entre 2.400 °C y 3.000 °C en atmósfera inerte de los biofilamentos. Las nanofibras de grafito (BGNFs) así obtenidas y su aplicación como materiales activos en ánodos de LIBs también se encuentran protegidas.

Los principales aspectos innovadores de la invención, ya comentados en parte en las Publicaciones I, II y III, se enumeran a continuación:

- Uso de biogás como materia prima de nanofilamentos de carbono en lugar de metano u otros hidrocarburos, lo que hace que el proceso sea más respetuoso con el medio ambiente además de constituir un aprovechamiento alternativo del gas que, a su vez, supone una valorización del mismo.

- No es necesaria la etapa de purificación del gas para retirar el CO_2 , siendo por el contrario, necesaria en otros procesos de obtención de nanofilamentos a partir de metano u otros hidrocarburos que también se encuentran patentados.
- Catálisis del proceso de grafitización por adición de sílice en polvo a las BCNFs, consiguiéndose así un elevado desarrollo de la estructura gráfica en las BGNFs resultantes.

Por tanto, se ha desarrollado un nuevo procedimiento respetuoso con el medio ambiente para preparar materiales gráficos de tamaño nanométrico de alto valor añadido con numerosas aplicaciones, principalmente, en el sector energético.

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 540 005**

21) Número de solicitud: 201331057

51) Int. Cl.:

D01F 9/127 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22) Fecha de presentación:
11.07.2013

43) Fecha de publicación de la solicitud:
07.07.2015

Fecha de la concesión:
06.04.2016

45) Fecha de publicación de la concesión:
13.04.2016

73) Titular/es:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
Serrano nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES**

72) Inventor/es:
**CAMEÁN MARTÍNEZ, Ignacio;
CUESTA PEDRAYES, Nuria;
DE LLOBET CUCALÓN, Saúl;
GARCÍA SUÁREZ, Ana Beatriz;
MOLINER ÁLVAREZ, Rafael;
PINILLA IBARZ, José Luis;
RAMOS ALONSO, Alberto y
SUELVE LAIGLESIA, Isabel**

74) Agente/Representante:
PONS ARIÑO, Ángel

54) Título: **Procedimiento de preparación de nanofibras de grafito a partir de biogás**

57) Resumen:
Procedimiento de preparación de nanofibras de grafito a partir de biogás.
La presente invención se refiere a la producción de fibras de grafito sintético de tamaño nanométrico a partir de un material de carbono de origen renovable que se obtiene junto con un gas combustible rico en hidrógeno en el proceso de revalorización de biogás mediante descomposición catalítica. Este material que está constituido por nanofilamentos de carbono se transforma progresivamente en nanofibras con una estructura tipo grafito mediante tratamiento térmico en atmósfera inerte a temperaturas iguales o superiores a 2400°C debido, en parte, a la presencia de residuos metálicos que catalizan el proceso. Estos materiales de carbono sintetizados poseen un alto valor añadido y numerosas aplicaciones, entre las que se incluyen su uso como ánodo en baterías de ión-litio, componentes fundamentales de dispositivos electrónicos, tales como teléfonos móviles u ordenadores portátiles.

ES 2 540 005 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

ES 2 540 005 B1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE NANOFIBRAS DE GRAFITO A PARTIR DE BIOGÁS

SECTOR Y OBJETO DE LA INVENCION

El procedimiento objeto de la presente invención se encuadra en el sector del desarrollo de nuevos materiales y sus aplicaciones.

- 5 Constituye un objeto de la presente invención un procedimiento de preparación de nanofibras de grafito que comprende una etapa de descomposición catalítica de un biogás compuesto por metano y dióxido de carbono a una temperatura comprendida entre 500°C y 800°C para obtener bionanofilamentos de carbono, sometiéndose a continuación los bionanofilamentos de carbono a tratamiento térmico en atmósfera inerte siguiendo un
- 10 programa de calentamiento hasta una temperatura final entre 2400°C y 3000°C para obtener las nanofibras de grafito.

- Son también objetos de la presente invención las nanofibras de grafito obtenidas mediante el referido procedimiento, así como la utilización de las mismas como materiales activos en
- 15 ánodos de baterías ión-litio recargables.

ESTADO DE LA TECNICA

- Las nanofibras de carbono (NFCs) tienen diámetros < 100 nm y están formadas por láminas de grafeno apiladas de diferentes formas: perpendiculares, paralelas o inclinadas con
- 20 respecto al eje de la fibra, dependiendo del método de preparación y condiciones. Entre ellos, la producción de NFCs mediante deposición química en fase vapor, utilizando CO y diferentes hidrocarburos, sobre catalizadores de metales de transición, tales como Fe, Co o Ni, ha sido ampliamente estudiada, incluso desde el punto de vista de su comercialización a gran escala, desde que en la década de los 70 (S. D. Robertson, *Carbon* 8, 365-368, 1970)
- 25 se observó la formación de materiales de carbono con diferentes estructuras sobre la superficie del catalizador durante la descomposición catalítica de metano (DCM). En concreto, el desarrollo y puesta a punto de la DCM para la producción simultánea de NFCs e hidrógeno libre de CO₂ ha sido el objetivo de numerosos trabajos de investigación (Y. Li *et al.*, *Catalysis Today* 162, 1-48, 2011) y patentes (Suelves *et al.*, ES2345805).

30

Las NFCs procedentes de la DCM tienen conductividades térmicas y eléctricas relativamente altas en comparación con otros materiales de carbono. Estas propiedades junto con el tamaño nanométrico y el carácter mesoporoso las convierte en materiales

ES 2 540 005 B1

adecuados para muy diversas aplicaciones. Sin embargo, en general, son necesarios diferentes tratamientos post-producción de las NFCs para optimizar sus propiedades con vistas a su posterior utilización, entre ellos el tratamiento térmico a alta temperatura (> 2000 °C) que aumenta el ordenamiento estructural tridimensional tipo grafito y la conductividad eléctrica, al mismo tiempo que reduce los centros activos en la superficie, obteniéndose, en algunos casos, materiales similares al grafito sintético que se produce en la industria a partir de derivados del petróleo (A. Ramos *et al.*, *Carbon* 59, 2-32, 2013). La grafitización de NFCs procedentes de la DCM en un reactor en lecho fluido, utilizando catalizadores de Ni dopados con Cu y soportados en SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ o MgO, ha sido estudiada por García *et al.* (10 *Carbon* 47, 2563-79, 2009) y Caméan *et al.* (*Carbon* 50, 5387-94, 2012). Para ello, las NFCs fueron tratadas en un horno eléctrico de grafito en el intervalo de temperaturas 1800-2800 °C durante 1 h y en flujo de argón. Los materiales preparados a partir de las NFCs fueron caracterizados, entre otras técnicas, mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Raman y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Además, se estudió la influencia tanto de la temperatura de tratamiento de las NFCs como de las especies metálicas presentes (Ni, Si, Ti, Al, Mg procedentes del catalizador utilizado en la DCM). El análisis de los resultados de estos trabajos demostró claramente que las especies metálicas catalizan el proceso de grafitización de las NFCs, de modo que se prepararon materiales grafiticos con morfología de nanofibras (nanofibras de grafito) y parámetros cristalinos y texturales en el rango del grafito sintético de tamaño micrométrico que se utiliza en las baterías de ión-litio comerciales. Estas nanofibras de grafito se utilizaron como ánodos en baterías de ión litio, mostrando excelentes prestaciones, tanto por lo que se refiere a capacidad de carga proporcionada como a la retención de dicha capacidad durante el ciclado (~ 320 mAhg⁻¹ después de 50 ciclos de descarga-carga). Además, se concluyó que este tipo de materiales resultan especialmente indicados para trabajar a elevadas intensidades de corriente debido a su tamaño nanométrico que facilita la difusión de los iones litio en su estructura (Cameán *et al.*, *Journal of Power Sources* 198, 303-7, 2012).

No obstante, y a pesar de la calidad y prestaciones de las nanofibras de grafito preparadas a partir de las NFCs producidas en la DCM, hay que considerar que el metano procede del gas natural (90-95 % CH₄) que es un combustible fósil y por tanto, una fuente de energía no renovable. Teniendo en cuenta estas consideraciones, estas NFCs se sustituyeron por otras procedentes de la descomposición catalítica de biogás, denominadas bio-nanofibras de carbono BNFCs. Por tanto, el objetivo fundamental de esta invención es producir fibras de grafito sintético de tamaño nanométrico (nanofibras de grafito, NFGs) y con propiedades adecuadas en cuanto a estructura, textura y conductividad eléctrica para ser utilizadas como

ánodos en las baterías de ión-litio y/u otros dispositivos de almacenamiento de energía, partiendo de las BNFCs y mediante tratamiento a temperaturas superiores a 2000 °C.

5 El proceso de descomposición catalítica de biogás para la producción simultánea de nanofibras de carbono (BNFCs) y gas de síntesis ha sido investigado por S. de Llobet *et al.* (*Internacional Journal of Hydrogen Energy* 37, 7067-7076, 2012) y Pinilla *et al.* (*Fuel* 90, 2245-2253, 2011), utilizando catalizadores de Ni. En este proceso se pueden utilizar diferentes mezclas CH₄:CO₂ (60:40, 50:50 y 70:30 en volumen) que simulan las concentraciones posibles en el biogás y diversos tipos de reactores (lecho fijo, rotatorio, 10 fluidizado), así como rango de temperaturas, obteniéndose en consecuencia BNFCs con muy diferentes características estructurales. La principal novedad de este procedimiento es la utilización de biogás como material de partida sin que sea necesaria ninguna etapa de purificación para retirar el CO₂, y esta es de hecho la diferencia fundamental con la patente de Tada *et al.* (Patente US2006/0257310) que han desarrollado un proceso para la 15 producción de nanomateriales de carbono e hidrógeno a partir de metano, y sugieren la posibilidad de utilizar metano a partir de la purificación del biogás, es decir, metano con pequeñas cantidades (0.05-10 % en volumen) de CO₂. Sería de interés, por tanto disponer de un procedimiento para la preparación de nanofibras de grafito utilizando como precursor nanofibras de carbono, obtenidas a su vez a partir de un biogás sin necesidad de reducir el 20 contenido de CO₂ presente en el mismo.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Constituye un primer objeto de la presente invención un procedimiento de preparación de nanofibras de grafito a partir de biogás sin modificar su composición original con 25 proporciones en volumen de metano y dióxido de carbono comprendidas entre 40% y 80% para el metano y entre 60% y 20% para el dióxido de carbono y que comprende las siguientes etapas:

a) una primera etapa de descomposición térmica catalítica del biogás en un rango de 30 temperaturas comprendido entre 500°C y 800°C, durante un periodo de tiempo de al menos una hora para obtener bionanofilamentos de carbono;

b) una segunda etapa en la cual los bionanofilamentos de carbono se someten a 35 tratamiento térmico, a presión atmosférica y en un flujo de gas inerte siguiendo un programa de calentamiento hasta una temperatura final comprendida entre 2400°C y 3000°C, a la cual se mantiene durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 min y 4 horas.

ES 2 540 005 B1

En un modo de realización preferente, la etapa de descomposición del biogás se lleva a cabo en presencia de un catalizador metálico que se selecciona entre Ni, Co, Fe, Mo, Cu y Pd, soportado sobre materiales que seleccionan entre Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 y MgO y particularmente preferido es que

- 5 el catalizador sea Ni soportado sobre Al_2O_3 con una relación molar Ni:Al comprendida entre 0,17:3,33 y 1,53:0,37.

- En un modo de realización particular del procedimiento el catalizador es Ni soportado sobre Al_2O_3 con una relación molar Ni:Al de 2:1, preparado por el método de fusión y reducido con una corriente de hidrógeno a 550°C durante 1h antes de su utilización.
- 10

- En todos los modos de realización descritos de la etapa de descomposición catalítica, el biogás tiene preferentemente una composición CH_4 : CO_2 con una relación en volumen que se selecciona entre 60:40 y 50:50 y se alimenta utilizando una velocidad espacial entre 3 y
- 15 $120 \text{ L}_\text{N}\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

- Dentro del intervalo de temperaturas indicado, la descomposición catalítica del biogás se lleva a cabo en sendas realizaciones particulares del procedimiento a una temperatura de 600°C o a una temperatura de 700°C.
- 20

En cuanto a la etapa de tratamiento térmico de los bionanofilamentos de carbono el gas que constituye la atmósfera inerte es Ar y el programa de calentamiento comprende las siguientes rampas:

- $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en el intervalo desde la temperatura inicial hasta 700 °C;
- 25 - $100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en el intervalo desde 700°C a 1000 °C;
- $25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en el intervalo desde 1000 °C a 2000 °C;
- y, finalmente, $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en el intervalo desde 2000°C a la temperatura final comprendida entre 2400°C y 3000°C.

- 30 La temperatura final en diversas realizaciones particulares del procedimiento se fija en 2400°C, 2500°C, 2600°C, 2700°C, 2800°C o 2900°C, manteniéndose dicha temperatura final durante un periodo de 1 hora.

- Opcionalmente, tras la etapa de descomposición catalítica de biogás y antes del tratamiento
- 35 térmico en atmósfera inerte se añade sílice en polvo a los bionanofilamentos de carbono

hasta alcanzar una relación atómica entre Si y Ni comprendida entre 1 y 7, preferentemente con agitación mecánica para conseguir mezclas homogéneas.

- Constituye otro objeto de la presente invención las nanofibras de grafito obtenidas mediante el procedimiento descrito anteriormente. Dichas nanofibras de grafito presentan:
- espaciados entre planos (d_{002}) comprendidos entre 0.3354 y 0.3410 nm;
 - tamaños medios de microcristal comprendidos entre 6 y 70 nm en el eje c (L_c);
 - tamaños medios de microcristal comprendidos entre 10 y 100 nm en el eje a (L_a);
- Por último constituye también otro objeto de la presente invención el uso de dichas nanofibras de grafito como materiales activos en ánodos de baterías ion-litio recargables.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1: Imagen SEM de las BNFCs

- Figura 2:** Imagen SEM de las nanofibras de grafito NFG-6-7/2800

Figura 3: Capacidad de descarga vs número de ciclos, a diferentes intensidades de corriente, de las nanofibras de grafito NFG-6-7/2800

Figura 4: Capacidad de descarga vs número de ciclos, a diferentes intensidades de corriente, de un grafito comercial a tamaño micrométrico.

20

MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION

Ejemplo 1. Producción de bio-nanofibras de carbono (BNFCs)

- Las BNFCs se obtienen mediante descomposición catalítica de biogás en un reactor de lecho rotatorio calentado en un horno eléctrico. En concreto, en este ejemplo, se utilizó una mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ con una relación en volumen de 60:40 y un catalizador de níquel soportado en alúmina con una relación molar Ni:Al de 2:1 que había sido preparado por el método de fusión y reducido con una corriente de hidrógeno a 550 °C durante 1 h antes de su utilización. Los experimentos de descomposición del biogás se llevaron a cabo a dos temperaturas, 600 °C y 700 °C, utilizando una velocidad espacial de $30 \text{ L}_\text{N}\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Las BNFCs obtenidas en estos experimentos se denominaron añadiendo el número 6 por 600 °C o 7 por 700 °C al acrónimo general BNFC, a saber BNFC-6 y BNFC-7. La producción (gramo de carbono por gramo de catalizador por hora, $\text{gC}\cdot\text{gCat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) y el análisis elemental de estos materiales se dan en la Tabla 1. Los contenidos en carbono, nitrógeno e hidrógeno en las BNFCs se determinan mediante oxidación total de la muestra y posterior detección en un analizador, mientras que los elementos níquel y aluminio que proceden del catalizador se analizan mediante ICP masas.

ES 2 540 005 B1

Tabla 1. Producción y análisis elemental (% peso) de las BNFCs obtenidas por descomposición catalítica de biogás (CH₄:CO₂ relación v:v 60:40)

BNFCs	Producción (gC·gcat ⁻¹ ·h ⁻¹)	C (%)	N (%)	H (%)	Ni (%)	Al (%)
BNFC-6	2.0	91,11	0,11	0,16	3,70	1,43
BNFC-7	1.9	89,25	0,15	0,10	3,83	1,07

5

Las BNFCs que están constituidas mayoritariamente por carbono se depositan sobre el catalizador en forma de nanofilamentos de unas pocas micras de longitud; en consecuencia, contienen partículas metálicas algunas de las cuales se sitúan en sus extremos, tal como se puede observar en la imagen obtenida mediante microscopía electrónica SEM de la Figura 1. Además, se observa la presencia de restos metálicos heterogéneamente distribuidos entre los nanofilamentos de carbono.

10

Ejemplo 2. Producción de nanofibras de grafito (NFGs)

La producción de NFGs se lleva a cabo mediante tratamiento térmico de las BNFCs obtenidas como co-producto en la descomposición catalítica de biogás (ver Ejemplo 1) en un horno eléctrico trifásico con una resistencia de grafito, provisto de un controlador/programador y un sistema externo de refrigeración 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 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 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. En un experimento tipo, la muestra 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 BNFC fueron tratadas en flujo de Ar (2 lmin⁻¹) a temperaturas de 2600 °C y 2800 °C durante 1 h, utilizando las siguientes rampas de calentamiento: 50 °Cmin⁻¹ en el intervalo 0-700 °C; 100 °Cmin⁻¹ en el intervalo 700-1000 °C; 25 °Cmin⁻¹ en el intervalo 1000-2000 °C; y, finalmente, 10 °Cmin⁻¹ en el intervalo 2000-2600 °C o 2800 °C. Las NFGs

20

25

30

obtenidas se denominaron a partir de la correspondiente BNFC añadiendo la temperatura de tratamiento. Por ejemplo, NFG-6/2800 son las nanofibras de grafito obtenidas a partir de BNFC-6 mediante tratamiento a 2800 °C en las condiciones anteriormente mencionadas.

- 5 Además de las BNFCs directamente producidas en la descomposición catalítica de biogás (BNFC-6 y BNFC-7), se prepararon, a partir de ellas, otras mediante adición de diferentes cantidades de sílice en polvo (hasta relaciones atómicas Si/Ni en la nanofibra de 1, 5 y 7) seguida de agitación mecánica para conseguir mezclas homogéneas. Estas nuevas BNFCs, denominadas añadiendo dicha relación Si/Ni a la nanofibra original (por ejemplo, BNFC-6-1
- 10 es aquella preparada a partir de BNFC-6 mediante adición de sílice hasta alcanzar una relación Si/Ni de 1) fueron también tratadas térmicamente a 2800 °C, en las condiciones anteriormente descritas, para preparar NFGs.

Ejemplo 3. Evaluación de la calidad de las nanofibras de grafito (NFGs)

- 15 Las NFGs preparados a partir de las BNFCs se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y se determinaron los parámetros cristalinos: distancia entre planos, d_{002} , y los tamaños de cristal en la dirección de los ejes, perpendicular, L_c , y basal, L_a . Los difractogramas a partir de los cuales se calcularon dichos parámetros se obtuvieron en un equipo con un tubo de rayos X $\text{CuK}\alpha$ monocromático, un espejo Göbel y un detector de
- 20 radiación paralela. Las muestras se prepararon 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 2. Para cada material, 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
- 25 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
- 30 referencia pura y bien cristalizada, en este caso Si, permite la corrección de la anchura experimental de las señales, que se evaluó en 0,16°.

ES 2 540 005 B1

Tabla 2. Parámetros de medida utilizados para el análisis por DRX de los materiales

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Intensidad	40 mA
Voltaje	40 kV
Tamaño de paso	0,02 °
Tiempo de paso	3 s
Posición inicial	5 °
Posición final	90 °
Tipo Detector	Centelleo

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

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta_{002}}$$

Los tamaños de los cristales en la dirección del eje c, L_c , y en la dirección del plano basal, L_a , se han obtenido a partir de las siguientes ecuaciones:

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta_{002})} \quad L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta \cos(\theta_{110})}$$

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

El grado de orden estructural de un material determinado, y en consecuencia la calidad y posibles aplicaciones, se estima en función de los valores de los parámetros cristalinos. 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 valor teórico del 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 . Los parámetros cristalinos de las NFGs preparadas y de las BNFCs utilizadas como materiales de partida se dan en la Tabla 3.

25

Tabla 3. Parámetros cristalinos (d_{002} , L_c , L_a) de las BNFCs (BNFC-6 y BNFC-7) y de las NFGs preparadas mediante tratamiento térmico

<i>Material</i>	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)
BNFC-6	0,3417	6,0	15,5
NFG-6/2600	0,3410	9,3	25,4
NFG-6/2800	0,3407	9,8	26,5
NFG-6-1/2800	0,3399	10,1	34,2
NFG-6-5/2800	0,3380	14,9	51,3
NFG-6-7/2800	0,3370	21,6	55,9
BNFC-7	0,3424	5,7	13,7
NFG-7/2600	0,3423	6,7	22,4
NFG-7/2800	0,3420	7,1	26,4
NFG-7-1/2800	0,3402	9,3	41,0
NFG-7-5/2800	0,3367	25,1	57,3
NFG-7-7/2800	0,3364	31,1	62,9

Las NFGs preparadas tienen un grado de orden estructural tridimensional alto, especialmente, aquellas obtenidos a partir de las BNFCs con mayores relaciones atómica Si/Ni, por ejemplo NFG-7-7/2800, debido al efecto catalítico de estos elementos en la grafitización de materiales de carbono. En líneas generales, como se puede ver por la estructura de los nanofilamentos en la Figura 2, se han preparado NFGs de alta calidad y que, además, tienen parámetros cristalinos totalmente comparables a grafitos sintéticos comerciales de tamaño micrométrico, producidos a partir de derivados del petróleo, y que están siendo usados para muy diferentes aplicaciones a nivel industrial desde electrodos para las industrias del acero y aluminio hasta ánodos en baterías de ión-litio comerciales o componentes en celdas de combustible para la producción de hidrógeno.

15 Ejemplo 4. Aplicación de las nanofibras de grafito (NFGs) como ánodo en baterías de ión-litio

En primer lugar se lleva a cabo la preparación del electrodo de trabajo. Para ello, 80 mg de NFG (material activo) se mezclan con 20 mg de un polímero que actúa como aglomerante, en este caso Fluoruro de polivinilideno (PVDF), y a la mezcla se le añaden unas gotas de un disolvente orgánico, en este caso 1-metil-2-pirrolidona, para formar una suspensión que, a continuación, se extiende sobre la superficie de una lámina de Cu de 25 μm de espesor y 12 mm de diámetro previamente pesada. La lámina de cobre recubierta de una fina capa de la suspensión se seca en una estufa a 120 $^{\circ}\text{C}$ y vacío durante, al menos, 2 horas, con el fin de

ES 2 540 005 B1

eliminar el disolvente. Una vez seca, se le aplica una presión de 1t con una prensa hidráulica y después se pesa para determinar por diferencia la cantidad de material activo.

El electrodo de trabajo formado por el material compuesto NFG/PVDF sobre la lámina de cobre se caracteriza electroquímicamente utilizando una celda de laboratorio modelo Swagelok de dos electrodos, electrodo de trabajo y contra-electrodo, cuyo montaje se lleva a cabo en el interior de una caja de guantes en la cual los niveles de H₂O y O₂ son inferiores a 0,1 ppm, y cuyo gas de trabajo es Ar. Este modelo de celda consta de dos racores exteriores de teflón de unión recta en cuyo interior se disponen el electrodo de trabajo, dos fibras de vidrio de 12 mm de diámetro impregnadas con el electrolito y el contra-electrodo. El electrolito es una disolución 1M de LiPF₆ en una mezcla 1:1 en peso de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) y el contra-electrodo es una pastilla de litio de 12 mm de diámetro. En los extremos de cada racor se coloca un colector de acero inoxidable que permite el paso de la corriente eléctrica. Las celdas así montadas que tienen un voltaje inicial de 3-3,3 V se conectan a un potencióstato/galvanostato y se someten a ciclos galvanostáticos (ciclos sucesivos de descarga-carga a intensidad de corriente constante), a diferentes densidades de corriente, entre los voltajes 2,1 V-0,003 V hasta completar 50 ciclos.

En la Figura 3 se muestra, como ejemplo, la capacidad de descarga, a densidades de corriente en el intervalo 18,6-744,0 mA g^{-1} , de la celda en el que se ha utilizado como material activo en el electrodo de trabajo la nanofibra de grafito denominada NFG-6-7/2800 (ver Tabla 3 y Figura 2).

Las nanofibras de grafito NFG-6-7/2800 presentan buena ciclabilidad (retención de la capacidad de descarga a lo largo del ciclado), incluso a densidades de corriente altas. Además, las capacidades de descarga proporcionadas por estas NFGs son comparables e incluso superiores (a densidades de corriente > 100 mA g^{-1}) que las correspondientes a un grafito sintético de tamaño micrométrico utilizado como ánodo en baterías de ión-litio comerciales (Figura 4). El tamaño nanométrico de las NFGs favorece la difusión de los iones litio en su estructura y a medida que se aumenta la densidad de corriente, es decir, la velocidad de carga-descarga de la celda, este efecto positivo es más notorio.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de nanofibras de grafito a partir de biogás que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) una primera etapa de descomposición térmica catalítica del biogás en un rango de temperaturas comprendido entre 500°C y 800°C, durante un periodo de tiempo de al menos una hora para obtener bionanofilamentos de carbono;
- 10 b) una segunda etapa en la cual los bionanofilamentos de carbono se someten a tratamiento térmico, a presión atmosférica y en un flujo de gas inerte siguiendo un programa de calentamiento hasta una temperatura final comprendida entre 2400°C y 3000°C, a la cual se mantiene durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 min y 4 horas;
- caracterizado porque el procedimiento parte de biogás sin modificar su composición original con proporciones en volumen de metano y dióxido de carbono comprendidas entre 40% y 80% para el metano y entre 60% y 20% para el dióxido de carbono.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de descomposición del biogás se lleva a cabo en presencia de un catalizador metálico que se selecciona entre Ni, Co, Fe, Mo, Cu y Pd, soportado sobre materiales que seleccionan entre Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ y MgO.
- 20
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador es Ni soportado sobre Al₂O₃ con una relación molar Ni:Al comprendida entre 0,17:3,33 y 1,53:0,37.
- 25
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador es Ni soportado sobre Al₂O₃ con una relación molar Ni:Al de 2:1, preparado por el método de fusión y reducido con una corriente de hidrógeno a 550°C durante 1h antes de su utilización.
- 30
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la etapa de descomposición catalítica el biogás tiene una composición CH₄: CO₂ con una relación en volumen que se selecciona entre 60:40 y 50:50 y se alimenta utilizando una velocidad espacial entre 3 y 120 L_Nh⁻¹.g⁻¹.
- 35
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la etapa de descomposición catalítica del biogás se lleva a cabo a una temperatura de 600°C.

ES 2 540 005 B1

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la etapa de descomposición catalítica del biogás se lleva a cabo a una temperatura de 700°C.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque en la etapa de tratamiento térmico de los bionanofilamentos de carbono el gas que constituye la atmósfera inerte es Ar.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el programa de calentamiento comprende las siguientes rampas:
- 50 °C.min⁻¹ en el intervalo desde la temperatura inicial hasta 700 °C;
 - 100 °C.min⁻¹ en el intervalo desde 700°C a 1000 °C;
 - 25 °C.min⁻¹ en el intervalo desde 1000 °C a 2000 °C;
- y, finalmente, 10 °C.min⁻¹ en el intervalo desde 2000°C a la temperatura final comprendida entre 2400°C y 3000°C.
10. Procedimiento de preparación de nanofibras de grafito según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura final es 2400°C.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura final es 2500°C.
12. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura final es 2600°C.
13. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura final es 2700°C.
14. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura final es 2800°C.
15. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura final es 2900°C.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, caracterizado porque se mantiene la temperatura final durante un periodo de 1 hora.

ES 2 540 005 B1

17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque tras la etapa de descomposición catalítica de biogás y antes del tratamiento térmico en atmósfera inerte se añade sílice en polvo a los bionanofilamentos de carbono hasta alcanzar una relación atómica entre Si y Ni comprendida entre 1 y 7.
- 5
18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la sílice se añade con agitación mecánica para conseguir mezclas homogéneas.
19. Nanofibras de grafito obtenidas mediante un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 18, caracterizadas porque presentan:
- 10
- espaciados entre planos (d_{002}) comprendidos entre 0.3354 y 0.3410 nm;
 - tamaños medios de microcristal comprendidos entre 6 y 70 nm en el eje c (L_c);
 - tamaños medios de microcristal comprendidos entre 10 y 100 nm en el eje a (L_a);
- 15
20. Uso de nanofibras de grafito según la reivindicación 19 como materiales activos en ánodos de baterías ión-litio recargables.

ES 2 540 005 B1

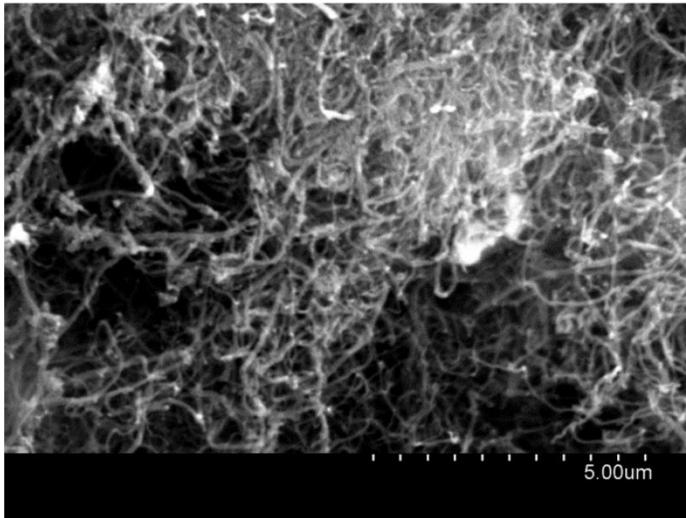


Fig. 1

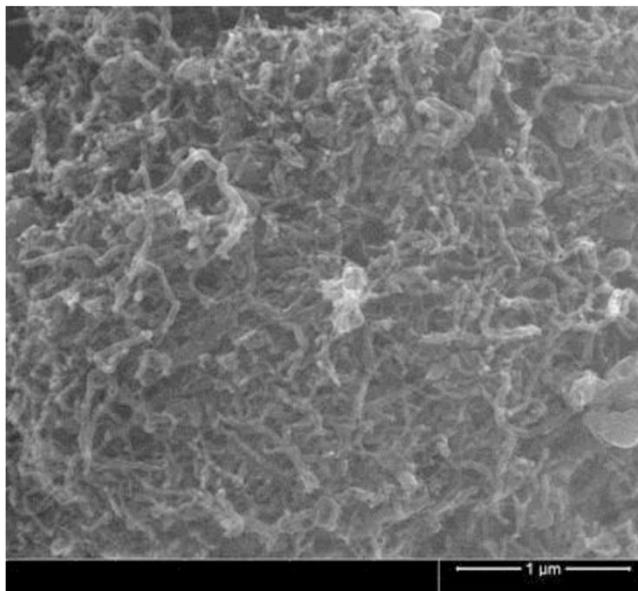


Fig. 2

ES 2 540 005 B1

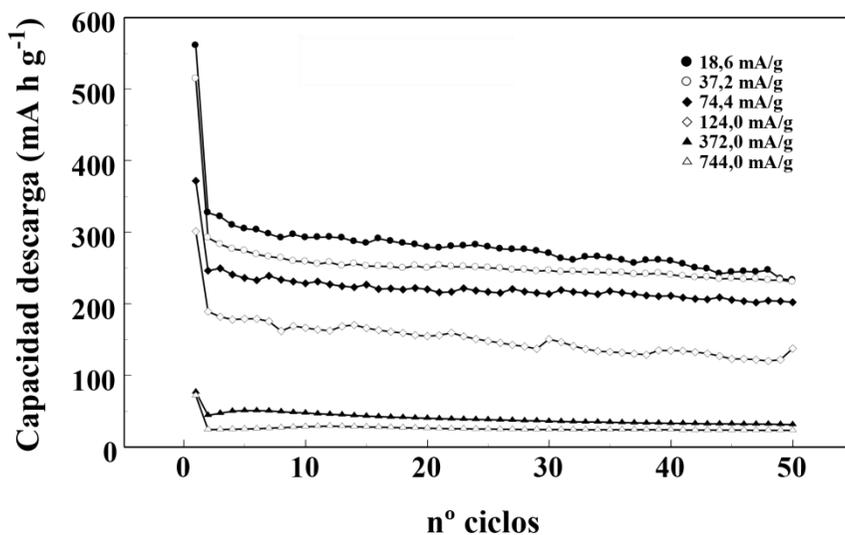


Fig. 3

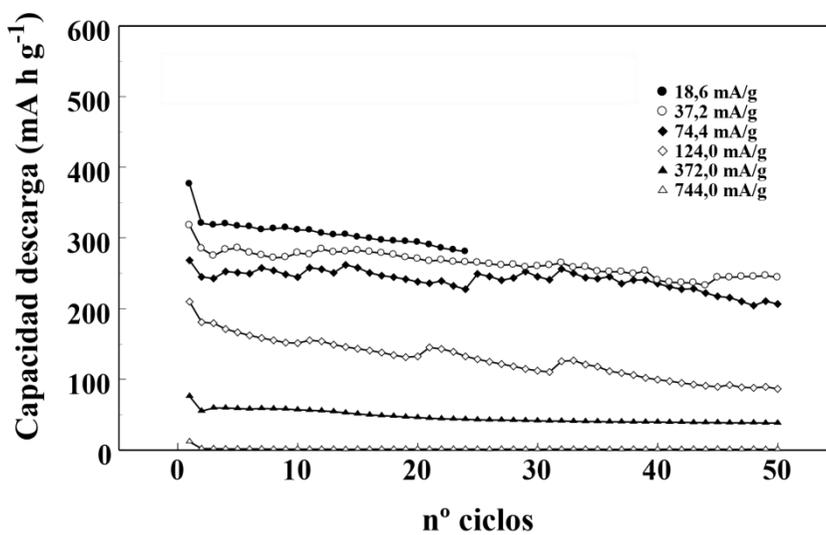
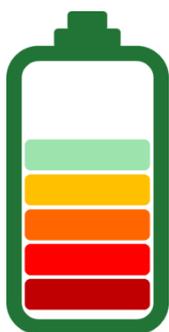


Fig. 4



CAPÍTULO 5

Hidrocoloides: aglomerantes en ánodos de baterías de ión-litio

5. Hidrocoloides: aglomerantes en ánodos de baterías de ión-litio

5.1. Introducción y antecedentes

5.1.1. Poli(fluoruro de vinilideno) como aglomerante: problemática

El polímero sintético PVDF es el aglomerante más utilizado para la preparación, junto con el material activo y el aditivo conductor, de los electrodos de LIBs comerciales debido a su gran poder de cohesión y adhesión, y estabilidad química en el rango de potencial en el que opera una batería de este tipo ($\sim 2,5-4,2$ V vs Li/Li⁺). Además, la elasticidad de este aglomerante permite contrarrestar los cambios de volumen que ocurren en los electrodos de grafito como consecuencia de la intercalación/desintercalación de los iones Li⁺ durante el funcionamiento de la batería [123-125]. Sin embargo, la utilización de PVDF presenta importantes inconvenientes que inciden negativamente en el funcionamiento, la seguridad y/o el coste de la batería, así como en el medio ambiente, a saber:

- Reactividad, a altas temperaturas, con los compuestos de litio, específicamente con el compuesto de intercalación LiC₆ que se forma con el grafito que actúa como material activo en el ánodo, obteniéndose especies fluoradas mediante una reacción exotérmica, aumentando de

esta manera el riesgo de explosión de la batería por sobrecalentamiento [126-128].

- La preparación de los electrodos requiere la utilización de disolventes orgánicos capaces de disolver el PVDF, principalmente 1-metil-2-pirrolidona (NMP), que tienen una alta toxicidad [125]. De acuerdo con la Ficha Internacional de Seguridad Química de la NMP, se trata de una sustancia que puede causar problemas reproductivos en seres humanos así como efectos teratógenos.
- El PVDF es difícil de eliminar al final de la vida útil de la batería, al igual que los disolventes orgánicos necesarios durante el procesado de la misma [125, 129].
- Elevado coste ($\sim 18 \text{ € kg}^{-1}$ precio industrial) [130].

Por tanto, se debe ahondar en la búsqueda de aglomerantes alternativos al PVDF que, además de tener gran poder de adhesión y cohesión, cumplan las siguientes características:

- No fluorados, evitando así la posible reacción con los compuestos de litio, aumentando de este modo la seguridad de la batería.
- Solubles en agua de manera que no sea necesario el uso de disolventes orgánicos.
- Biodegradables e inocuos.
- De menor coste que el PVDF, lo cual es especialmente importante teniendo en cuenta que constituyen aproximadamente el 10 % en peso del electrodo.

En este sentido, existen algunos polímeros de origen natural (biopolímeros) conocidos como hidrocoloides, que cumplen estos requisitos y que, por tanto, podrían constituir una alternativa al uso de PVDF como aglomerante en los electrodos de las LIBs.

5.1.2. *Hidrocoloides: aspectos generales*

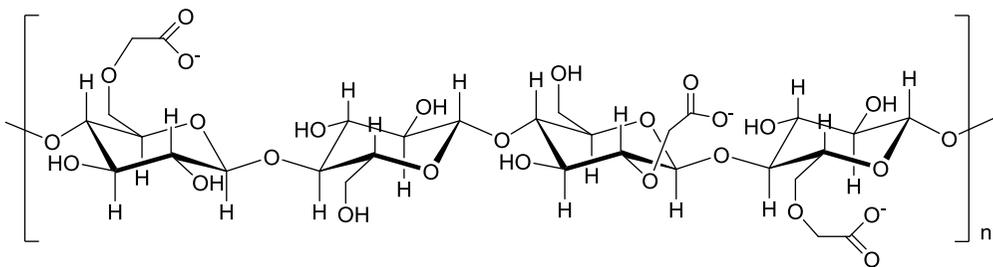
Los hidrocoloides pertenecen a la familia de los biopolímeros hidrosolubles en la cual se agrupan una serie de polisacáridos y proteínas usadas en industrias del sector farmacéutico, cosmético y, especialmente, alimentario con funciones estabilizantes, espesantes, gelificantes, emulsionantes o dispersantes, entre otras [131]. Los hidrocoloides más utilizados actualmente a nivel comercial, así como sus principales aplicaciones, se recogen en la Tabla 5.1.

Los hidrocoloides tienen alto peso molecular, debido a que están constituidos por grupos de moléculas o monómeros que se repiten para formar polímeros de cadena larga. A modo de ejemplo, en las Figuras 5.1a y 5.1b se muestran las estructuras moleculares del agar-agar, carragenato, goma guar, goma xantana, alginato y carboximetilcelulosa que han sido estudiados en este trabajo como aglomerantes. Se caracterizan por tener un gran número de grupos hidroxilo, lo que les permite hidratarse y retener gran cantidad de agua modificando así la reología del fluido y dando lugar a dispersiones viscosas y/o a la formación geles. En general, se disuelven en agua a temperatura ambiente con facilidad, aunque en algunos casos, es necesario calentar y/o agitar vigorosamente. Como resultado, se obtienen soluciones espesas y viscosas, incluso a pequeñas concentraciones (< 1 %). Sin embargo, existen algunas excepciones en las cuales es necesario utilizar altas concentraciones del hidrocoloide (> 50 %) para conseguir soluciones viscosas; este es el caso, por ejemplo, de la goma arábica [131]. Estas particularidades se deben a diferencias estructurales, concretamente al volumen hidrodinámico de las moléculas de cada una de estas sustancias, esto es, el volumen efectivo ocupado por la cadena del polímero en disolución. Así, las moléculas lineales rígidas tienen mayor volumen hidrodinámico que aquellas flexibles y altamente ramificadas, y en consecuencia, dan lugar a suspensiones con una viscosidad mucho más elevada incluso a igualdad de masa molecular [132]. Otros parámetros, además de la concentración de hidrocoloide, que influyen en la viscosidad final de la suspensión son el pH y la temperatura.

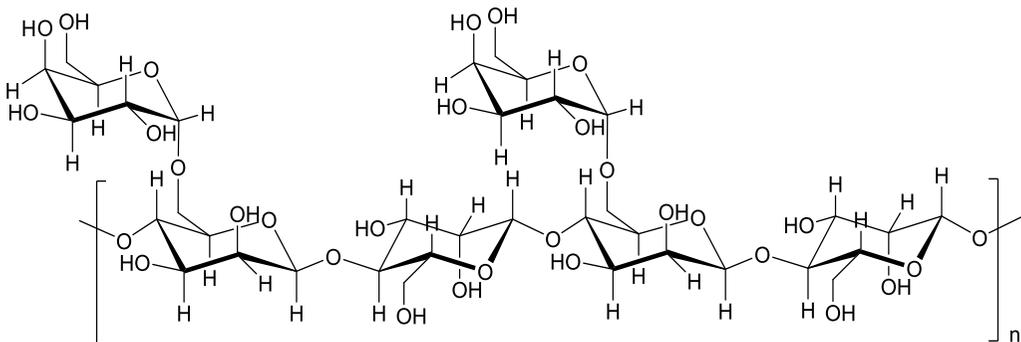
Tabla 5.1. Hidrocoloides: origen, materia prima y principales aplicaciones.

Hidrocoloide	Materia prima	Aplicación
ORIGEN BOTÁNICO		
Celulosa	Madera de árboles y plantas de algodón principalmente	Espesante Gelificante
Carboximetilcelulosa	Celulosa	Espesante
Metilcelulosa	Celulosa	Espesante Gelificante Emulsionante
Hidroxipropilmetilcelulosa	Celulosa	Espesante Emulsionante
Almidón	Maíz, trigo, patata, arroz...	Espesante Gelificante
Pectina	Frutas cítricas y pulpa de manzana	Gelificante
Goma arábica	Exudado de árbol (acacias)	Emulsionante
Goma karaya	Exudado de árbol (stercula urens)	Espesante
Goma tragacanto	Exudado de árbol (astragalus)	Espesante
Goma guar	Exudado de árbol (cyamopsis tetragonoloba)	Espesante
Goma garrofín	Semillas (algarrobo)	Espesante
Glocomanano o konjac	Tubérculos (amorphophallus konjac)	Espesante Gelificante
Agar-agar	Algas rojas	Gelificante
Carragenato	Algas rojas	Gelificante
Alginato	Algas pardas (ácido algínico)	Gelificante Emulsionante Estabilizante
ORIGEN MICROBIANO		
Goma xantana	Bacteria Xanthomonas campestris	Espesante
ORIGEN ANIMAL		
Gelatina	Colágeno de huesos y pieles animales	Gelificante

Los geles se forman por entrelazamiento de las cadenas de los polímeros, dando lugar a una red tridimensional. El mecanismo por el cual las cadenas de polímeros se unen para formar esta red puede variar dependiendo de parámetros como la temperatura, la presencia de iones, y la estructura propia de cada hidrocoloide [132]. Por tanto, no todos los hidrocoloides tienen la capacidad de formar geles. En aquellos casos en los que sí, la concentración será otro factor determinante, existiendo un valor mínimo característico de cada sustancia para que el proceso tenga lugar. La gelificación puede ocurrir por calentamiento o por enfriamiento, siendo en algunos casos un proceso termoreversible [131].

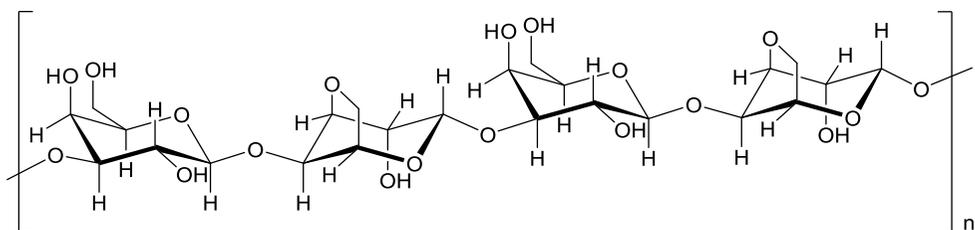


Carboximetilcelulosa

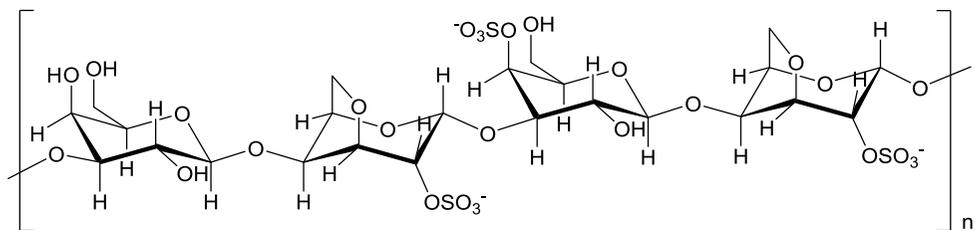


Goma guar

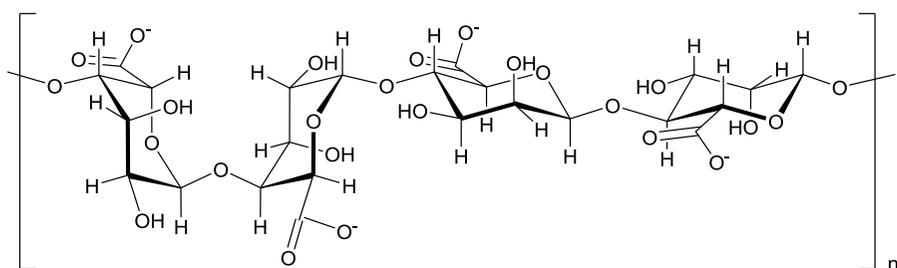
Figura 5.1a. Estructura molecular de los hidrocoloides Carboximetilcelulosa y Goma guar.



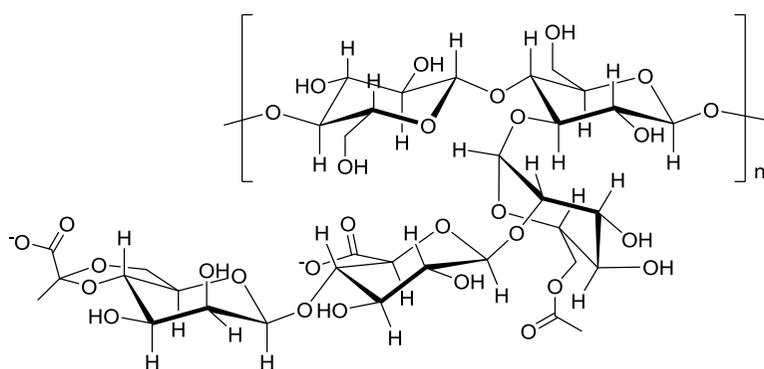
Agar-agar



Carragenato



Alginato



Goma xantana

Figura 5.1b. Estructura molecular de los hidrocoloides Agar-agar, Carragenato, Alginato y Goma xantana.

Finalmente, un aspecto importante de los hidrocoloides que determina su utilización para una u otra aplicación es el precio, puesto que hay importantes diferencias entre ellos. A modo de ejemplo, en la Tabla 5.2 se muestra el coste a nivel industrial de algunos de los que se utilizan en este trabajo como aglomerantes.

Tabla 5.2. Coste a nivel industrial de algunos de los hidrocoloides estudiados en este trabajo.

Aglomerante	€ kg ⁻¹
Carboximetilcelulosa sódica	2*
Alginato sódico	15**
Goma guar	10**
Goma xantana	8**

* Referencia [133].

** Precios proporcionados por Industrias Roko S.L.

5.1.3. Hidrocoloides como aglomerantes: estado actual del tema

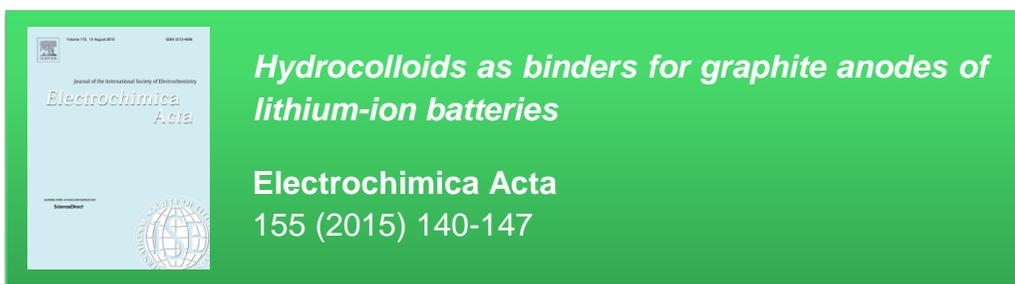
La utilización de los hidrocoloides como aglomerantes de los materiales activos de los electrodos de LIBs constituye un nuevo campo de aplicación de estos biopolímeros del cual existen escasas e incluso, de algunos de ellos, nulas referencias en la bibliografía científica. Además, la mayoría de ellas están relacionadas con la preparación de ánodos de silicio para este tipo de baterías, y se comentarán en detalle en el Capítulo 6 de esta memoria. Este es el caso, por ejemplo, de la Na-CMC [40, 42, 43, 45, 134-138], el Na-Alg [139] o, de forma muy reciente y posterior a la finalización de este trabajo, de la GG [140] y la GA [141].

Respecto a los materiales anódicos tipo grafito empleados en LIBs comerciales, en la bibliografía científica existen algunos estudios preliminares sobre la utilización de aglomerantes solubles (o procesables) en agua, en su mayoría de origen biológico, como la gelatina [142-147] y la Na-CMC [136, 146, 148, 149], y también sintéticos como el ácido poliacrílico [150], el caucho

estireno butadieno [136, 149] y el cloruro de poli(acrilamida-co-dialildimetilamonio) [151], los dos primeros en combinación con Na-CMC. En general, los parámetros electroquímicos de las baterías son muy similares o en algún caso incluso ligeramente mejores que aquellos obtenidos utilizando PVDF como aglomerante en los electrodos. Además, la sustitución de los disolventes orgánicos (NMP) por agua en el procesado de los electrodos disminuye el coste ($1,5\text{-}3 \text{ € kg}^{-1}$ vs $< 0,40 \text{ € kg}^{-1}$) y reduce el impacto ambiental asociados. Más recientemente, Kovalenko *et al.* [139] llevaron a cabo un estudio, el único del que se tiene conocimiento, en relación al uso de Na-Alg en ánodos de grafito para LIBs, observándose una significativa mejora de la retención de la capacidad durante el ciclado respecto a aquellos preparados con PVDF incluso a altas densidades de corriente eléctrica (370 mA g^{-1}). De la misma manera, tan solo se ha encontrado una referencia sobre la utilización de XG para este fin [125] que forma parte de una patente publicada en 2011 [152]. En este trabajo, también se obtuvieron mejoras de la retención de la capacidad del ánodo; en concreto, se determinaron valores de este parámetro electroquímico cuatro veces superior con el aglomerante XG que con PVDF cuando la intensidad de corriente eléctrica del ciclado se multiplicó por seis con respecto a la inicial. Ambos hidrocoloides (Na-Alg, XG), junto con la GA son mencionados en una patente previa de distintos inventores en el año 2001 [153] como posibles aglomerantes alternativos al PVDF en ánodos de LIBs aunque no se incluyen resultados. No se han encontrado, sin embargo, referencias acerca de la utilización para esta aplicación de algunos de los hidrocoloides mencionados en el apartado anterior, entre ellos, AA, CAR o GG, por lo que su aplicación en este campo parece ser absolutamente innovador y además, permitiría la apertura de nuevos mercados para estos productos en el ámbito de la energía, y más en concreto, de la producción de este tipo de baterías.

5.2. Publicación V

Los resultados de este capítulo que están relacionados con el objetivo específico *Sustituir los compuestos fluorados de naturaleza orgánica usados como aglomerantes en los ánodos de las baterías-ión litio por hidrocoloides de origen natural, inocuos y biodegradables* de este trabajo, están discutidos en la publicación que se resume a continuación.



Esta Publicación contiene los resultados del estudio en el cual diferentes hidrocoloides fueron investigados como potenciales aglomerantes alternativos al PVDF utilizado en los ánodos de grafito de las baterías de ión-litio. En base a los antecedentes expuestos en el Apartado 5.1, para este trabajo se seleccionaron los hidrocoloides AA, CAR, GG, XG, GA, Na-Alg y Na-CMC que fueron, en primer lugar, caracterizados mediante análisis termogravimétrico (Apartado 3.2.6) y voltametría cíclica (Apartado 3.4.3) para evaluar, respectivamente, las estabilidades térmica y electroquímica en el rango de temperaturas y potenciales en los cuales operan las LIBs. Posteriormente, se prepararon electrodos empleando grafito sintético (SG) como material activo y cada uno de los hidrocoloides mencionados como aglomerantes y se estudió su morfología superficial por SEM (Apartado 3.3.2). Con la finalidad de optimizar la cantidad de hidrocoloide en el electrodo se utilizaron concentraciones en un amplio rango. Los electrodos se sometieron a ciclado galvanostático prolongado a intensidad de corriente constante o variable (Apartado 3.4.2). Las prestaciones electroquímicas de estos electrodos SG/hidrocoloide en las LIBs fueron evaluadas en términos de capacidad reversible, capacidad irreversible en el primer ciclo de descarga/carga y

retención de la capacidad durante el ciclado a diferentes intensidades de corriente eléctrica, y comparadas con las correspondientes al electrodo preparado con el aglomerante PVDF.

Todos los hidrocoloides estudiados son térmicamente estables hasta 200 °C, es decir, en el rango de temperatura al cual se preparan los electrodos ($T \leq 120$ °C) y se supone puede alcanzar la batería durante el funcionamiento prolongado; incluso algunos, como por ejemplo Na-CMC y AA, empiezan a descomponerse a temperaturas ligeramente mayores (~ 240 °C). Además, tampoco se observaron procesos redox en el rango de potencial en el que opera la celda (0,003-3 V vs Li/Li⁺) por lo que se puede concluir que todos ellos son estables en estas condiciones.

Los hidrocoloides Na-CMC, Na-Alg y GA fueron seleccionados para estudiar la cantidad de aglomerante necesaria para el correcto funcionamiento mecánico y electroquímico del electrodo. Tanto la naturaleza de los aglomerantes como la concentración de los mismos en el electrodo resultaron ser factores clave, obteniéndose capacidades de descarga superiores así como una mayor retención de la capacidad durante el ciclado con los electrodos preparados con los biopolímeros de estructura lineal, tales como Na-CMC y Na-Alg, que con aquellos como GA de estructura muy ramificada. En cuanto a la concentración del hidrocoloide en el electrodo, y en base tanto a la capacidad proporcionada como a la retención de la misma durante el ciclado, un 5 % en peso resultó ser la óptima. Por tanto, para llevar a cabo el estudio de la influencia de los diferentes hidrocoloides en las prestaciones electroquímicas de los electrodos de grafito, estos últimos se prepararon con esa concentración de aglomerante.

Entre los electrodos preparados con los hidrocoloides, SG/Na-CMC, SG/Na-Alg, SG/GG y SG/XG, mostraron una gran estabilidad durante el ciclado con retenciones de la capacidad cercanas al 100 % y capacidades de descarga en el rango 272-315 mAh g⁻¹ tras 50 ciclos de descarga/carga a intensidad de corriente eléctrica constante, superando ligeramente, en general, los valores

alcanzados por el electrodo con 8 % en peso del aglomerante PVDF. A intensidades altas, los valores de la retención de capacidad se mantienen ≥ 90 % y además, estos electrodos recuperan > 90 % de la capacidad inicial después del ciclado a intensidad variable. Sin embargo, la retención de la capacidad de los electrodos SG/AA y SG/CAR es pequeña, posiblemente, debido a la resistencia a la migración de los iones Li^+ en el electrodo provocada por la formación de una película de gel que cubre las partículas de material activo, y en consecuencia, las capacidades proporcionadas al final del ciclado apenas superan 100 mAh g^{-1} .

Los resultados de este estudio han demostrado la viabilidad de utilizar los hidrocoloides Na-CMC, Na-Alg, XG y GG (este último, nunca antes considerado para tal fin) como aglomerantes en los ánodos de grafito de LIBs en sustitución del PVDF, puesto que las prestaciones electroquímicas de dichos ánodos son similares, independientemente de las condiciones de ciclado. Además, la cantidad de aglomerante necesaria para el correcto funcionamiento del electrodo es menor, lo que unido a su precio y a la posibilidad de utilizar agua en lugar de un disolvente orgánico, supondría una importante reducción de costes así como del impacto ambiental provocado por estos dispositivos que ayudaría a la implementación de estos hidrocoloides para esta aplicación.



Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta

Hydrocolloids as binders for graphite anodes of lithium-ion batteries



Nuria Cuesta, Alberto Ramos*, Ignacio Cameán, Cristina Antuña, Ana B. García

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 September 2014

Received in revised form 16 December 2014

Accepted 19 December 2014

Available online 31 December 2014

Keywords:

Aqueous binders

Hydrocolloids

Graphite

Anodes

Lithium-ion batteries

ABSTRACT

A series of seven different hydrocolloids are tested as water-soluble binders for synthetic graphite (SG)-based electrodes of lithium-ion batteries (LIBs) and compared with the standard poly(vinylidene difluoride) (PVDF) binder. The hydrocolloids selected are sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC), sodium alginate (Na-Alg), gum arabic (GA), xanthan gum (XG), guar gum (GG), agar-agar (AA) and carrageenan (CAR), the latter three with no precedents in the literature. They all show thermal and electrochemical stability under the experimental conditions employed. For SG/hydrocolloid electrodes, binder concentrations of 5 wt% are found to be optimal, providing outstanding electrochemical performances for electrodes with Na-Alg Na-CMC, XG and GG in galvanostatic cycling experiments at constant (C/10, with C = 372 mA g⁻¹) and variable (from C/10 to 2C) current rates, which are comparable, or even superior to those of SG/PVDF electrodes with higher binder content (8 wt%). In contrast, SG/GA, SG/CAR and SG/AA electrodes show poorer electrochemical performances, most likely owing to the low adhesion capacity of the binder (GA and CAR), or the formation of films covering the SG particles (CAR and AA).

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Binders play a key role in the electrodes of Li-ion batteries (LIBs). Typically, they consist of polymers or polymer mixtures which (i) hold the active materials particles and conductive additives together, (ii) are electrochemically stable in the operational potential range of the battery (0–5 V), (iii) are elastic and/or able to withstand significant volume changes and (iv) provide adhesion to the electric current collectors. Among them, poly(vinylidene difluoride) (PVDF) complies with all the requirements and has been the binder of choice for most of the commercial LIBs since their introduction in the global market in 1991, both in carbon-based anodes and layered metal oxide cathodes [1,2]. However, the use of PVDF has some major drawbacks as well, the most important being the need to use a toxic organic solvent, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), to form slurries with the active materials and additives to cast the electrode formulation. Additionally, focusing on graphite-based anodes, there are some safety concerns due to exothermic formation of F-containing species at high temperatures by reaction of PVDF with LiC₆, which may trigger the onset of thermal runaway [3,4].

Therefore, the search for fluorine-free, “greener” and safer binders to replace PVDF has been an intensive area of research in

the last years. Among them, water-soluble polymers have been successfully used for both anode and cathode formulations [1]. Moreover, in the case of Si-based anodes, where the volume increase by lithiation is up to 400% and PVDF proved not to be an effective binder in terms of cycling stability, the use of water-processed polymeric binders such as polyacrylic acid (PAA) [5] and its sodium salt (Na-PAA) [6,7], combinations of sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) with [8,9] or without [7–15] styrene-butadiene rubber (SBR), sodium alginate (Na-Alg) [16] or carboxymethyl chitosan [17] provided superior cycle performance. Interestingly, three of the latter binders, namely Na-CMC, Na-Alg and carboxymethyl chitosan, belong to a family of bio-derived water-soluble and environmentally friendly polymers known as hydrocolloids, which encompass a wide range of polysaccharides and proteins traditionally used in different industrial sectors, especially food industry, to perform a number of functions including thickening and gelling aqueous solutions, stabilizing foams, emulsions and dispersions [18]. In addition to this, they are usually more cost-effective than PVDF (e.g., 1–2\$/Kg Na-CMC vs 15–18\$/Kg PVDF [15]).

Focusing on the utilization of hydrocolloids in graphite anodes, there are some examples in the literature which include: gelatin [19–24], Na-CMC [9,12,15,24–28], Li-CMC [29], Na-Alg [16], xanthan gum (XG) [29] or chitosan [30]. The electrochemical results obtained are comparable, and sometimes even superior, to those of PVDF-based anodes in terms of cyclability, rate capability and irreversible capacity in the first discharge-charge cycle, and in

* Corresponding author.

addition, lesser amount of the hydrocolloid was generally required to prepare suitable anodes. On the basis of these results and considering that the use of water instead of organic solvents for the electrode manufacturing involves lower costs and also reduces the associated environmental risks, hydrocolloids are a solid alternative as binders for commercial LIBs. In fact, graphite-based anodes of some of these batteries are being already produced using combinations of Na-CMC with the synthetic rubber SBR [31]. However, the implementation of these natural, cheap and environmental friendly binders still requires further research as regards origin, composition and properties to optimize the electrode preparation and electrochemical performance.

With these precedents in mind, in this paper different hydrocolloids are investigated as potential alternative binders to PVDF for anodes of LIBs containing synthetic graphite (SG) as active material. The following three groups of hydrocolloids were selected: agar-agar (AA), carrageenan (CAR) and guar gum (GG) which, to the best of our knowledge, have not been used for this application previously, xanthan gum (XG), sodium alginate (Na-Alg) and sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) which, as mentioned above, have already been studied as graphite binders, particularly the latter one, and finally, gum arabic (GA), which has been only documented in a patent [32]. In the first place, thermogravimetric and voltammetric analyses were performed for these binders to assess their thermal and electrochemical stabilities in the range of temperatures and potentials in which LIBs operate. Afterwards, the amount of hydrocolloid binder in the electrodes was optimized and the galvanostatic cycling behavior vs Li was tested at constant and variable current rates. Finally, the results were compared with those of the PVDF-based electrodes.

2. Experimental

2.1. Materials: source and characterization

Synthetic graphite (SG) TIMREX SLP50 provided by TIMCAL Spain (www.timcal.com) was used as the active material in the working electrodes. According to the supplier, this is a highly pure graphite (ash content < 0.10 wt%) with a perfect crystalline structure (interplanar distance 0.3354–0.3356 nm, crystallite size $L_c > 250$ nm) and a Potato® Shape particle morphology that is commercialized as active material for negative electrodes of lithium-ion batteries. Seven commercially available hydrocolloids were selected as binders: Na-CMC (Mw ~ 700,000, degree of substitution 0.80–0.95), GA from acacia tree and CAR, suitable for gel preparation, supplied by SIGMA-ALDRICH; Na-Alg, AA, GG and XG provided by INDUSTRIAS ROKO (www.rokoagar.com). These products are pure polysaccharides, except AA and GA that are, respectively, a mixture of two polysaccharides of high (agarose) and low (agaropectin) molecular weights and a complex mixture of oligosaccharides, polysaccharides and glycoproteins [18]. For comparative purposes, PVDF from SIGMA-ALDRICH was also utilized as binder. The molecular structure of all the polymeric binders can be seen in the Supporting Information (Fig. S1).

Thermogravimetric analyses (TGA) of the binders were performed in a TGA Q5000IR analyzer from TA instruments to study their thermal stability. The samples were placed in platinum pans and heated at 5°C min^{-1} up to 600°C in an air flow (100 mL min^{-1}).

2.2. Cell preparation and electrochemical measurements

Two-electrode (working+counter) Swagelok-type laboratory cells were used for the electrochemical characterization of both binders themselves (binder electrode) and SG in the presence of the different binders (SG/binder electrode). The

working SG/binder electrodes were prepared by mixing and vigorously stirring SG (98–88 wt%) and the corresponding hydrocolloid binder (2–12 wt%) aqueous solution at a concentration of ca. 0.3 wt%. The binder solutions were prepared at room temperature except for AA that was heated to the boiling point of water in order to achieve complete dissolution. A few drops of the resultant slurry were deposited onto a copper disc of 12 mm of diameter and $25\ \mu\text{m}$ of thickness and was then dried under vacuum at 120°C for 2 h. Finally, the electrode was hydraulically pressed at a pressure in the range of 9–90 MPa, and the load (active material + binder) was calculated by weight difference. As an exception, much lower pressure ($\ll 9$ MPa) was applied on the electrodes prepared with GA and CAR binders. The preparation of the electrodes using PVDF binder in 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution at a concentration of 1 wt% was analogous. The loadings in the electrodes were in the interval $1.77\text{--}10.62\ \text{mg cm}^{-2}$. For the preparation of the binder working electrodes, a few drops of an aqueous solution of the hydrocolloid or PVDF in NMP at a concentration of 1 wt% were spread over the copper discs followed by drying and pressuring in the conditions mentioned above. Binder loadings from 0.62 to $1.59\ \text{mg cm}^{-2}$ were calculated for these electrodes. In all cases, metallic lithium discs of 12 mm diameter were used as counter electrodes. The electrodes were separated by two micro-fiber glass discs impregnated with the electrolyte solution, 1 M LiPF₆ (EC:DEC, 1:1, w/w). The cell assembly was carried out in a dry box under argon atmosphere with oxygen and water contents below 0.1 ppm.

The electrochemical measurements of the cells (galvanostatic cycling and cyclic voltammetry) were conducted in a Biologic multichannel VMP2/Z potentiostat. The galvanostatic cycling of the SG/binder electrodes was carried out in the $2.1\text{--}0.003\ \text{V}$ potential range versus Li/Li⁺ using constant (50 cycles at C/10, C = $372\ \text{mA g}^{-1}$) or variable (10 cycles at C/10, C/5, C/2, C, 2 C and back to C/10,) rates. The cyclic voltammograms of the binder electrodes were collected at a scan rate of $0.5\ \text{mV s}^{-1}$ for 10 cycles in the $0\text{--}3\ \text{V}$ potential range versus Li/Li⁺. For comparison, the graphite-based electrode prepared with PVDF binder (SG/PVDF) and bare Cu discs were also subjected to cyclic voltammetry under the same experimental conditions.

The surface morphology of the SG/binder electrodes was analyzed with scanning electron microscopy (SEM) using a Zeiss DMS-942 microscope.

3. Results and discussion

3.1. Binders: thermal and electrochemical stability

The thermal stability of the binders was measured by TGA and the corresponding profiles of weight or derivative weight vs temperature are shown in Fig. 1. The hydrocolloids exhibit a weight loss in the range 7–13% below 150°C (Fig. 1a) with the maximum weight loss rate occurring at $50\text{--}60^\circ\text{C}$, as seen in the derivative thermograms (Fig. 1b). This certainly relates to desorption of water bound to the saccharide structure [33] and is in quite good agreement with the moisture content analysis provided by the commercial suppliers for the different hydrocolloids. More importantly, all of them proved to be thermally stable at least up to 200°C , which roughly corresponds to the onset temperature of the first decomposition stage for CAR and Na-Alg. The other hydrocolloids turned out to be slightly more stable with decomposition onset temperatures of ca. 220°C for XG and GG, 230°C for GA and 240°C for Na-CMC and AA. The present data fit well with those found in the literature for some of these and other related polysaccharide-based gums, which show decomposition stages starting above 200°C [29,33,34]. In all instances, additional decomposition stages can be observed up to 600°C leading to total

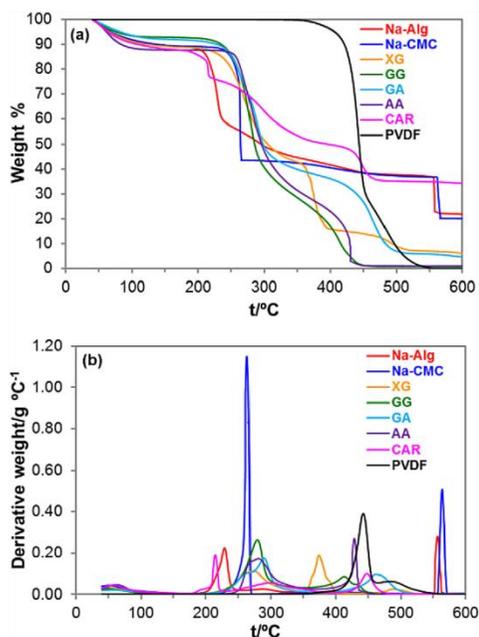


Fig. 1. TGA plots for the binders under study: PVDF, Na-Alg Na-CMC, XG, GG, GA, AA and CAR; (a) weight vs temperature and (b) derivative weight vs temperature.

weight losses ranging from 66 wt% for CAR to almost 100 wt% for AA and GG. These differences stem from the different nature of the hydrocolloids. Thus, polyelectrolytes such as Na-Alg [33] or Na-CMC [33,35] may lead to the formation of Na_2O or Na_2CO_3 by thermal decomposition under air, accounting for about 20 wt% of the observed solid residues, whereas hydrocolloids which are mainly composed of non-ionic polysaccharides, such as AA or GG, leave practically no solid residue. CAR, XG and GA are also anionic polysaccharides containing alkali metal cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) in different proportions according to the suppliers, and therefore they also leave a solid residue after heating at 600 °C as seen in the thermograms in Fig. 1a.

Much higher thermal stability was observed for PVDF, since negligible weight loss can be appreciated up to 400 °C. This is the onset temperature for a fast decomposition stage finishing at approximately 450 °C, which corresponds to a weight loss of 75%, closely followed by a somewhat slower one from 450 to 550 °C accounting for the rest of the weight, in a thermal decomposition pattern reminiscent of that found for Courtel et al. in a TGA under similar conditions [29]. In any event, we can conclude that all the binders herein studied are thermally stable under the temperature range used in this work for the preparation of the working electrodes ($T \leq 120$ °C).

Once checked that all the selected binders met the thermal stability required, their electrochemical stability was studied through cyclic voltammetry in the potential range of 0–3 V vs Li/Li^+ . The voltammograms corresponding to the cycles 1 and 5 of the binders (hydrocolloids and PVDF), SG/PVDF and bare Cu are reported in Fig. 2. All binders showed remarkable stability in the selected potential interval, with no significant red-ox processes occurring, and voltammograms almost overlapping that of bare Cu as can be appreciated in Fig 2a,b. Moreover, the contribution of these binders to the electrode capacity is practically negligible, when compared to the intense cathodic (ca. 0 V) and anodic (ca. 0.35 V) peaks due to intercalation-deintercalation of Li^+ ions observed in the profile of the SG/PVDF electrode in Fig 2c,d.

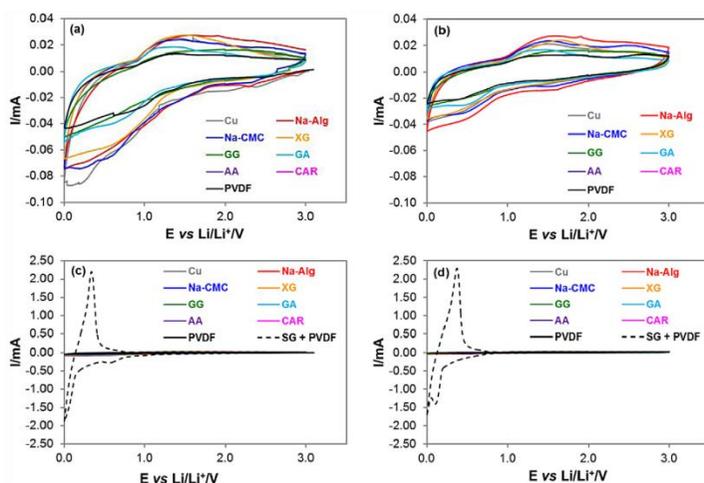


Fig. 2. CV voltammograms of cycle 1, (a) and (c), and cycle 5, (b) and (d), of the binder electrodes and bare Cu. (c) and (d) also include the SG/PVDF electrode for comparison purposes.

3.2. Electrochemical performance of graphite anodes containing hydrocolloid binders

3.2.1. Optimization of hydrocolloid binder concentration

In the first place, three hydrocolloids, namely Na-CMC, Na-Alg and GA, were selected in order to optimize the amount of binder required for a good performance of the graphite electrodes. For this purpose, electrodes with binder concentrations of 2, 5, 8 and 12 wt% were prepared and subjected to galvanostatic cycling at a C/10 rate for 50 discharge-charge cycles. The main electrochemical results are collected in Table 1 (plots of discharge capacity vs cycle number are provided in Fig. S2 of Supporting Information). As can be seen, hydrocolloid binder nature and concentration seem to play a key role in the performance of these electrodes. Regarding the hydrocolloid nature, as will be commented below, graphite electrodes containing Na-Alg and Na-CMC binders, both linear polysaccharides, generally provide larger discharge capacity as well as better capacity retentions along cycling (R) than those prepared with a highly-branched polysaccharide such as GA [18]. Focusing on hydrocolloid concentration, the capacity retention of the electrodes was moderate and even low when employing very low values (2 wt%) of Na-CMC and Na-Alg at which poor adhesion of the graphite particles to the Cu discs was observed during electrode preparation. However, on increasing the concentration of these hydrocolloids to 5 wt%, the electrochemical performance of the graphite electrode improves substantially, thus reaching R values up to ~100% and discharge capacities at the end of cycling of 299 mAh g⁻¹ (Na-Alg) and 272 mAh g⁻¹ (Na-CMC) (Table 1, Fig. S2 (a) and (b)). Conversely, higher concentrations had moderate-to-strong negative impact on electrochemical parameters. As observed in Table 1, the electrode discharge capacity falls dramatically by using a Na-CMC concentration of 12 wt%, with a value as low as 69 mAh g⁻¹. These results are in line with those published by Buqa et al. [9], who obtained the best cycling behavior for graphite electrodes with 5 wt% content of Na-CMC as well, confirming other previous studies of Gaberscek and co-workers, who concluded that concentrations ≥ 2 wt% of this hydrocolloid were required for good electrochemical performance of graphite electrodes [24,25]. On the other hand, Courtel et al. found that binder concentrations as high as 10 wt% resulted in poor electrode performances [29]. An increase of Na-Alg concentration in the electrode up to 12 wt% also led to a decrease of the discharge capacity, but to a lesser extent than those containing Na-CMC, showing still reasonable values (260 mAh g⁻¹) with high capacity retentions (93%) (Table 1). In this sense, we must mention that

Kovalenko et al. also observed outstanding electrochemical performances for graphite electrodes with a Na-Alg content of 10 wt% [16]. In terms of relative irreversible capacity in the first cycle (C_{irr}), there appears to be no clear common tendency, since it increases along with Na-CMC concentration in the electrode (from 14% at 2 wt% to 44% at 12 wt%) but it reaches the highest value (29%) at 5 wt% concentration of Na-Alg (Table 1). A plausible explanation for this divergent behavior will be given in the next epigraph.

The binding ability of GA turned out to be much lower than those of Na-CMC or Na-Alg. The use of this hydrocolloid as binder was especially problematic at 2 wt% concentration, since no suitable electrodes could be prepared due to total lack of adhesion of the graphite particles to the Cu disc after pressure. At higher concentrations, the electrodes could be prepared. However, in order to avoid unsticking of the graphite material, much lower pressure was applied to the electrode as compared to the other binders, as it was explained in the experimental section. A summary of the results of the electrochemical testing of these graphite-based electrodes containing GA binder are given in Table 1 and Fig. S2 (c). As seen, at a binder concentration of 5 wt%, both the discharge capacity at the end of cycling and the capacity retention were far below the results obtained using Na-CMC and Na-Alg. An improvement of electrochemical performance of the electrode, particularly as regards R, was detected by increasing GA concentration up to 12 wt%, although the electrochemical tests were somewhat unstable along cycling and of little reproducibility. These results may be explained on the basis of the highly-branched structure of this binder, thus requiring much higher concentration in water to achieve intermolecular entanglements than the linear Na-CMC and Na-Alg polysaccharides with larger hydrodynamic volumes [18].

From these preliminary experiments it can be concluded that the best electrochemical performances were achieved by the graphite-based electrodes containing Na-CMC and Na-Alg at 5 wt% concentration, which were comparable (Na-CMC) or slightly superior (Na-Alg) to that of PVDF-containing electrodes with higher binder content (8 wt%) as seen in Fig. 3. Additionally, the results obtained at these concentrations with the aforementioned water-soluble binders were also highly reproducible.

3.2.2. Galvanostatic cycling at C/10 rate: influence of hydrocolloid binder

In view of the results obtained in the previous section, a 5 wt% hydrocolloid binder concentration in the SG-based electrodes was

Table 1
Electrochemical parameters from the galvanostatic cycling at C/10 of SG-based electrodes prepared with Na-CMC, Na-Alg and GA hydrocolloids and PVDF as binders at different concentrations.

Binder	wt%	C _{disc} , (1st cycle) mAh g ⁻¹	C _{disc} , (2nd cycle) mAh g ⁻¹	C _{disc} , (50th cycle) mAh g ⁻¹	C _{irr} ^a mAh g ⁻¹	C _{irr} ^b [%]	R ^c
Na-CMC	2	350	307	233	49	[14]	76
	5	325	280	272	63	[19]	97
	8	371	279	161	118	[32]	58
	12	111	83	69	48	[44]	83
Na-Alg	2	377	333	174	55	[15]	52
	5	382	297	299	110	[29]	101
	8	347	295	279	72	[21]	95
	12	324	278	260	69	[21]	93
GA	2	–	–	–	–	–	–
	5	292	265	201	34	[12]	76
	8	232	197	158	42	[18]	80
PVDF	12	291	248	231	56	[19]	93
	8	387	309	275	75	[19]	89

^a Irreversible capacity = C_{disc}(1st cycle) – C_{charge}(1st cycle).

^b Percentage of irreversible capacity = [C_{disc}(1st cycle) – C_{charge}(1st cycle)] [C_{disc}(1st cycle)]⁻¹ × 100.

^c Capacity retention in percentage = [C_{disc}(50th cycle) – C_{disc}(2nd cycle)] [C_{disc}(2nd cycle)]⁻¹ × 100.

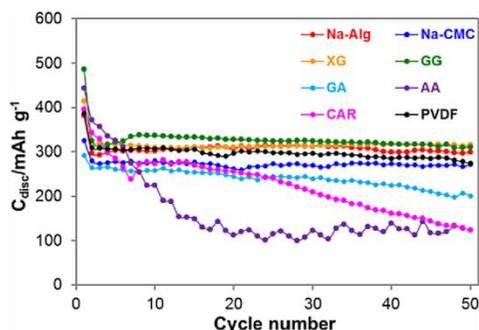


Fig. 3. Galvanostatic cycling at a C/10 rate (37.2 mA g⁻¹) for SG electrodes containing Na-CMC, Na-Alg GA, GG, XG, AA and CAR (5 wt%), and PVDF (8 wt%).

Table 2

Electrochemical parameters from the galvanostatic cycling at C/10 of SG electrodes with different water-soluble binders: Na-CMC, Na-Alg GA, XG, GG, CAR and AA at 5 wt% concentration. PVDF-based anode (8 wt%) is also included for comparison purposes.

Binder	wt%	C _{disc} , (1st cycle) mAh g ⁻¹	C _{disc} , (2nd cycle) mAh g ⁻¹	C _{disc} , (50th cycle) mAh g ⁻¹	C _{irr} ^a mAh g ⁻¹	C _{irr} ^b [%]	R ^c
Na-CMC	5	325	280	272	63	[19]	97
Na-Alg	5	382	297	299	110	[29]	101
GA	5	292	265	201	34	[12]	76
XG	5	415	324	315	107	[26]	97
GG	5	486	324	310	191	[39]	96
CAR	5	395	343	124	70	[18]	36
AA	5	443	371	124	96	[22]	33
PVDF	8	387	309	275	75	[19]	89

^a Irreversible capacity = C_{disc}(1st cycle) – C_{charge}(1st cycle).

^b Percentage of irreversible capacity = [C_{disc}(1st cycle) – C_{charge}(1st cycle)] / [C_{disc}(1st cycle)] × 100.

^c Capacity retention in percentage = [C_{disc}(50th cycle) – C_{disc}(2nd cycle)] / [C_{disc}(2nd cycle)] × 100.

selected to study the influence of the different hydrocolloids on galvanostatic cycling. The electrochemical parameters are summarized in Table 2. As can be observed, the electrodes prepared with Na-CMC, Na-Alg, GG and XG hydrocolloids show good-to-excellent electrochemical performances in terms of cycling stability, with capacity retentions of ca. 100%, and discharge capacities in the range 272–315 mAh g⁻¹ after 50 cycles, in general improving that of the SG/PVDF electrode with higher binder concentration (8 wt%). In stark contrast, the graphite electrodes containing AA and CAR hydrocolloids as binders have very low capacity retention along cycling (Fig. 3), showing either a rapid capacity decay from basically the second cycle to finally reach a more or less steady stage (AA) or a progressive capacity decay from cycle 20 (CAR). Moreover, as mentioned above for GA, the electrodes prepared with CAR showed little adherence to the Cu disc even when low pressures were applied, somehow accounting for their poor electrochemical performance. Plausible explanations for the different electrochemical behavior of electrodes with these two binders will be given later.

The capacity loss of the graphite electrode during the first discharge-charge cycle (C_{irr}), mainly owing to the formation of the solid-electrolyte interphase (SEI), depends on the binder used, with GA binder leading to the lowest value (12%), followed by AA, CAR, Na-CMC, and PVDF (ca. 20%), whereas higher values were obtained for Na-Alg (29%) and XG (26%) and particularly for GG (39%). According to previous reports, the replacement of PVDF

binder in graphite electrodes with binders such as Na-Alg [16], Na-CMC [9] or XG [29] results in the reduction of C_{irr}. However, this seems to be very dependent on the experimental settings, as other authors obtained similar [24,25] or even much higher [29] C_{irr} values using Na-CMC instead of PVDF under different conditions (e.g. binder amount, Cu coating method, electrolyte formulation, electrode thickness and loading, etc.). Of course, the same holds true to a certain extent for the rest of the electrochemical parameters. Nevertheless, in order to explain the high C_{irr} calculated for the electrodes containing XG and GG in particular, the potential vs capacity plots for the first discharge-charge (Li insertion-deinsertion) may be of assistance (Fig. 4). As expected, all the SG electrodes, regardless of the binder used, exhibited discharge profiles typical of a graphite anode [36], with a small plateau at 0.6–0.7 V vs Li/Li⁺ ascribed to the formation of the SEI passivation film on the surface of the graphite particles due to decomposition of the electrolyte, thus contributing to C_{irr}, and then several plateaux below 0.25 V corresponding to various intercalation stages from pure C to Li_xC₆. However, additional irreversible capacity losses were clearly observed in the profiles of SG/XG and

SG/GG electrodes in the potential range 2.5–1.0 V accounting for 48 and 74 mAh g⁻¹, that is, 11 and 15% of the first discharge capacity, respectively (Table 2). These additional cathodic processes may be attributed to the reduction of O₂ (2.0–1.5 V), or H₂O (1.5–1.2 V), present in the electrolyte solution, to give insoluble Li salts contributing to the passivation film on the graphite electrode

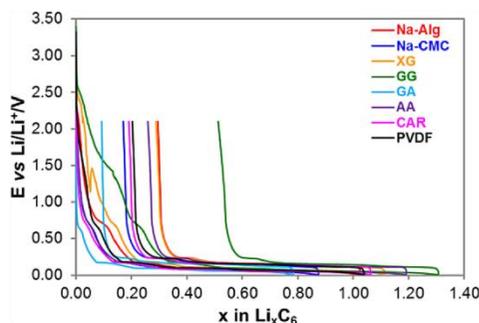


Fig. 4. Profiles of the first discharge-charge cycle at C/10 rate for the SG electrodes containing 5 wt% of hydrocolloid binder or 8 wt% of PVDF.

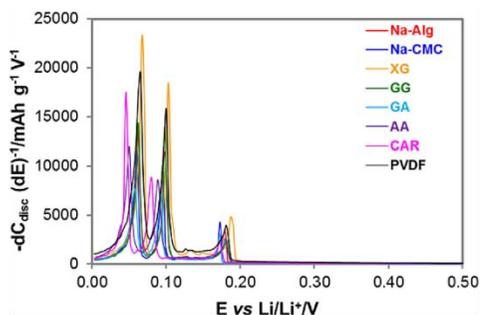


Fig. 5. Differential capacity vs potential plots for the first discharge for the SG electrodes containing 5wt% of hydrocolloid binder or 8 wt% of PVDF.

[37]. These species are unavoidably present in trace amounts in electrolyte solutions, but higher amounts may have been present in the experiments with XG and GG due to their adventitious presence in the glovebox. In any event, when subtracting their contribution to C_{irr} , values closer to that of the PVDF-based electrode are obtained (15% for XG and 24% for GG).

The plateaux owing to the different stages of Li intercalation in the graphite structure can be better appreciated in the differential capacity [$-dC_{disc} (dE)^{-1}$] vs potential plots (Fig. 5). As seen, all the electrodes with hydrocolloid binders display three main peaks attributed to transitions from different Li^+ intercalation stages found for regular graphite electrodes with PVDF binder, also represented in Fig. 5: dilute stage I (LiC_{72}) to stage IV (LiC_{36}) at ca.

0.18 V, stage III (LiC_{27}) to stage II (LiC_{12}) at ca. 0.10 V, stage II to stage I (LiC_6) at ca. 0.06 V, and even a fourth weak peak ca. 0.13 V assigned to stage IV to stage III [36,38]. Only slight variations in peak positions, intensities and breadths can be appreciated in the profiles of SG/Na-Alg Na-CMC, XG, GG or GA which may be attributed to small differences in thickness and loading of the electrodes [38]. However, considerable shifts to lower potentials (ca. 0.01–0.02 V vs Li/Li^+) are observed for electrodes with CAR and AA hydrocolloids for the peaks corresponding to transitions from stages III to II and II to I. Similar polarization to lower potentials in the first discharge as compared to SG/PVDF electrodes were previously reported to occur with other hydrocolloid binders such as chitosan [30] or gelatin [19,20,22].

Finally, in order to find a plausible reason to account for the different cycling behavior of the SG/hydrocolloid electrodes already discussed (Table 2, Fig. 3), they were subjected to SEM analyses prior to the electrochemical measurements. Overall, no significant differences between them were observed at low magnifications as regards particle distribution, usually more densely packed in the center than at the edges of the Cu disc (see Fig. S3 in supporting information). This difference in packing density may arise from the preparation protocol, as one might expect unequal distribution of the slurry droplet over the Cu disc (i.e., more concentrated in the center than at the edges) owing to the shape of the droplet itself, especially for high surface-tension water slurries. However, at greater magnifications (Fig. 6) some differences between SG/CAR and SG/AA electrodes with the poorest cycling performance (Fig. 3) and those with other hydrocolloids become evident: a film covering the graphite particles can be clearly appreciated for CAR and AA, but not observed for the others (e.g., Na-CMC-based electrode in Fig. 6c). We believe that this film formation is somehow related to the

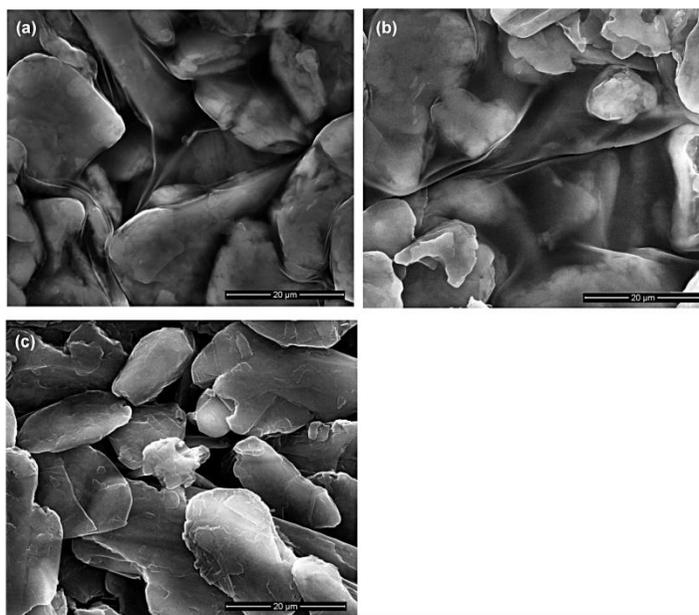


Fig. 6. SEM images of fresh SG electrodes with different hydrocolloid binders (a) CAR, (b) AA and (c) Na-CMC.

ability of these two hydrocolloids to form thermoreversible gels [18], the same as gelatin, tested as a binder for graphite electrodes by Gaberscek and co-workers [19–24], which is also known to form this type of films on graphite electrodes. In contrast to our results, Gaberscek and co-workers did achieve excellent electrochemical performances for graphite electrodes containing smaller amounts of gelatin (< 2 wt%), with higher cyclabilities and lower C_{irr} than those containing PVDF when using EC/dimethyl carbonate (DMC) as solvent mixtures for the electrolyte. However, this performance turned out to be dramatically dependent on the solvents employed, as lower cycling stability together with a higher C_{irr} were obtained in EC/DEC solvent mixtures [20,21], like the ones used in the present work. Therefore, we think that the insulating layer of gel-like binder covering the particles of the active material in SG/CAR and SG/AA electrodes may hamper their contact, thus leading to a higher overall resistance to the lithium migration in connection with the above mentioned electrode polarization to lower potentials (Fig. 5). Experimental work using CAR and AA hydrocolloids binders with SG and other anode materials such as Si-based composites with different electrolyte formulations is currently underway in our laboratory to confirm this theory.

3.2.3. Rate performance: influence of hydrocolloid binder

Finally, the influence of the hydrocolloid binder on the rate performance of the SG electrode was studied. To this end, and based in the results discussed in the previous section, the SG electrodes that were prepared with Na-CMC, Na-Alg XG and GG hydrocolloids as binders at a 5 wt% concentration were selected and cycled galvanostatically at increasing current densities (C/10 to 2C discharge-charge interval rate). For comparison the SG/PVDF electrode was also tested (Fig. 7).

Focusing on the discharge capacity at low/intermediate rates (C/10, C/5), the hydrocolloid-based electrodes with the exception of Na-CMC provided similar or even higher values than the SG/PVDF electrode. Furthermore, all of them showed remarkably stable capacities along cycling, with capacity retentions over 90%, as well as excellent cycle efficiencies (charge capacity/discharge capacity > 97%). On increasing the cycling rate to C/2, SG/Na-Alg and SG/Na-CMC electrodes were able to hold a significant amount of the cell capacity, especially the former, and in addition, they still exhibited capacity retentions > 90%. Thus, an average discharge capacity of 190 mAh g⁻¹ was provided by the SG/Na-Alg electrode, which is comparable to that of the SG/PVDF electrode (186 mAh g⁻¹). In contrast, the capacity of the other two hydrocolloid-based electrodes, SG/XG and SG/GG, decays continuously as seen in Fig. 7. At higher rates (C, 2C), low discharge capacities (below 80 mAh

g⁻¹) were measured regardless of the electrode tested, although it should be noted that the SG/Na-CMC electrode delivered the highest values (76 and 30 mAh g⁻¹, respectively) with capacity retentions ca. 90%. When cycling back to the initial C/10 rate, all the hydrocolloid-based electrodes recovered over 90% of the original discharge capacity at this rate, with negligible capacity losses (< 2.5%) for those with Na-CMC and Na-Alg as well as the SG/PVDF electrode. However, in terms of capacity retention in the last 10 cycles, the Na-CMC-based electrode was clearly superior to the rest (virtually 100%). The modest results obtained in this work with the SG/XG electrode contrast with those previously reported by Courtel et al. [29] for graphite/XG electrodes, which showed superior rate performance with respect to graphite/PVDF or graphite/Na-CMC electrodes. In any case, it should be pointed out that their experimental conditions differ significantly from the ones used in this study (i.e., graphite type, slurry casting technique, electrolyte formulation, etc.).

4. Conclusions

In summary, the results of this study have demonstrated the viability of water-soluble hydrocolloids, namely Na-CMC, Na-Alg XG (previously reported) and GG (first report to our knowledge) to replace PVDF as the binder in graphite anodes of LIBs, showing similar electrochemical performances at different current rates with a lower binder content in the electrodes. Moreover, the implementation of these binders in commercial LIBs would also reduce costs and environmental impact.

All the hydrocolloids studied comply with the requirements of thermal and electrochemical stability to be employed as binders for graphite-based electrodes. An optimal binder concentration of 5 wt% was found for SG electrodes with selected hydrocolloids in galvanostatic cycling experiments, below that of SG/PVDF electrodes (8 wt%). The electrochemical performance of SG electrodes containing Na-CMC, Na-Alg XG or GG hydrocolloids was comparable to that of SG/PVDF electrodes both at constant (C/10 rate) and variable (from C/10 to 2C rate) electric current densities. However, SG electrodes with GA, CAR and AA showed poor electrochemical performance, most likely owing to their low adhesion capacity to the Cu discs (GA and CAR) or the formation of a thin film covering the SG particles (CAR and AA).

Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness MINECO (under Projects ENE2008-06516 and ENE2011-28318) is gratefully acknowledged. A. Ramos and N. Cuesta, respectively, thank the Spanish Research Council for Scientific Research (CSIC) for a JAE-Doc contract, co-funded by the European Social Fund (ESF), and the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) for a pre-doctoral grant (BES-2012-052711).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.122>.

References

- [1] B. Lestriez, Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries, *C. R. Chimie* 13 (2010) 1341–1350.
- [2] A. Nagai, Applications of Polyvinylidene Fluoride-Related Materials for Lithium-Ion Batteries, in: M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, Springer, 2009, pp. 155–161 Ch. 6.

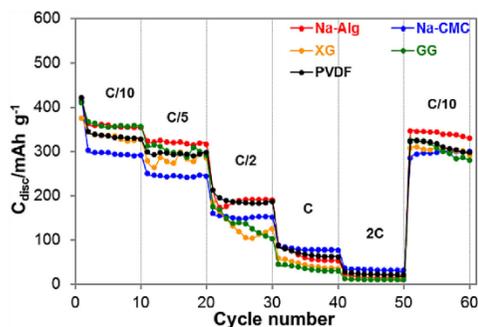


Fig. 7. Cycling performance at variable C rates of SG electrodes with 5 wt% of Na-CMC, Na-Alg XG and GG, or 8 wt% of PVDF.

- [3] H. Maleki, G. Deng, I. Kerzhner-Haller, A. Anani, J.N. Howard, Thermal stability studies of binder materials in anodes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4470–4475.
- [4] A. Du Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A.S. Gozdz, G. Amatucci, J.M. Tarascon, Differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 472–477.
- [5] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C.F. Huebner, T.F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: Polyacrylic acid, *ACS Appl. Mater. Int.* 2 (2010) 3004–3010.
- [6] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Ozeki, Z.-J. Han, K. Shimomura, H. Yui, Y. Katayama, T. Miura, Comparative study of sodium polyacrylate and poly(vinylidene fluoride) as binders for high capacity Si-Graphite composite negative electrodes in Li-ion batteries, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 1380–1389.
- [7] C.-H. Yim, F.M. Courtel, Y. Abu-Lebdeh, A high capacity silicon-graphite composite as anode for lithium-ion batteries using low content amorphous silicon and compatible binders, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 8234–8243.
- [8] W.-R. Liu, M.-H. Yang, H.-C. Wu, S.M. Chiao, N.-L. Wu, Enhanced cycle life of Si anode for Li-ion batteries by using modified elastomeric binder, *Electrochem. Solid St. 8* (2005) A100–A103.
- [9] H. Buqa, M. Holzapfel, F. Krumeich, C. Veit, P. Novák, Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 161 (2006) 617–622.
- [10] J. Li, R.B. Lewis, J.R. Dahn, Sodium carboxymethyl cellulose: A potential binder for Si negative electrodes for Li-ion batteries, *Electrochem. Solid St. 10* (2007) A17–A20.
- [11] S.D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon, J.M. Tarascon, Si electrodes for Li-ion batteries—A new way to look at an old problem, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A158–A163.
- [12] N.S. Hochgatterer, M.R. Schweiger, S. Koller, P.R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, M. Winter, Silicon/Graphite composite electrodes for high-capacity anodes: Influence of binder chemistry on cycling stability, *Electrochem. Solid St. 11* (2008) A76–A80.
- [13] J.S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.M. Tarascon, D. Larcher, Key parameters governing the reversibility of Si/Carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1229–1241.
- [14] J. Guo, C. Wang, A polymer scaffold binder structure for high capacity silicon anode of lithium-ion battery, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1428–1430.
- [15] S.F. Lux, M. Schmuck, S. Jeong, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, Li-ion anodes in air-stable and hydrophobic ionic liquid-based electrolyte for safer and greener batteries, *Int. J. Energy. Res.* 34 (2010) 97–106.
- [16] I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin, A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries, *Science* 334 (2011) 75–79.
- [17] L. Yue, L. Zhang, H. Zhong, Carboxymethyl chitosan: A new water soluble binder for Si anode of Li-ion batteries, *J. Power Sources* 247 (2014) 327–331.
- [18] G.O. Philips, P.A. Williams, *Handbook of Hydrocolloids*, Second Edition, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 2009.
- [19] M. Gabersček, M. Bele, J. Drofenik, R. Dominko, S. Pejovnik, Improved carbon anode for lithium batteries pretreatment of carbon particles in a polyelectrolyte solution, *Electrochem. Solid St.* 3 (2000) 171–173.
- [20] J. Drofenik, M. Gabersček, R. Dominko, M. Bele, S. Pejovnik, Carbon anodes prepared from graphite particles pretreated in a gelatine solution, *J. Power Sources* 94 (2001) 97–101.
- [21] M. Gabersček, M. Bele, J. Drofenik, R. Dominko, S. Pejovnik, Improved carbon anode properties: pretreatment of particles in polyelectrolyte solution, *J. Power Sources* 97–98 (2001) 67–69.
- [22] M. Bele, M. Gabersček, R. Dominko, J. Drofenik, K. Zupan, P. Komac, K. Kocevar, I. Musevic, S. Pejovnik, Gelatin-pretreated carbon particles for potential use in lithium ion batteries, *Carbon* 40 (2002) 1117–1122.
- [23] R. Dominko, M. Gabersček, M. Bele, J. Drofenik, E.M. Skou, A. Würsig, P. Novák, J. Jamnik, Understanding the role of gelatin as a pretreating agent for use in Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1058–A1062.
- [24] S. Pejovnik, R. Dominko, M. Bele, M. Gabersček, J. Jamnik, Electrochemical binding and wiring in battery materials, *J. Power Sources* 184 (2008) 593–597.
- [25] J. Drofenik, M. Gabersček, R. Dominko, F.W. Poulsen, M. Mogensen, S. Pejovnik, J. Jamnik, Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: A performance and degradation study, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 883–889.
- [26] J.-H. Lee, S. Lee, U. Paik, Y.-M. Choi, Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance, *J. Power Sources* 147 (2005) 249–255.
- [27] J.-H. Lee, U. Paik, V.A. Hackley, Y.-M. Choi, Effect of carboxymethyl cellulose on aqueous processing of natural graphite negative electrodes and their electrochemical performance for lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1763–A1769.
- [28] A. Balducci, S.S. Jeong, G.T. Kim, S. Passerini, M. Winter, M. Schmuck, G.B. Appetecchi, R. Marcella, D. Mecereyes, V. Barsukov, V. Khomenko, I. Cantero, I. De Meazza, M. Holzapfel, N. Tran, Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries (ILLIBATT project), *J. Power Sources* 196 (2011) 9719–9730.
- [29] F.M. Courtel, S. Niketic, D. Duguay, Y. Abu-Lebdeh, I.J. Davidson, Water-soluble binders for MCMB carbon anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 2128–2134.
- [30] L. Chai, Q. Qu, L. Zhang, M. Shen, L. Zhang, H. Zheng, Chitosan, a new and environmental benign electrode binder for use with graphite anode in lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 105 (2013) 378–383.
- [31] H. Yamamoto, H. Mori, SBR Binder (for Negative Electrode) and ACM Binder (for Positive Electrode), in: M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), *Lithium-ion Batteries: Science and Technologies*, Springer, 2009, pp. 163–179 Ch. 7.
- [32] M. Gabersček, M. Bele, S. Pejovnik, J. Drofenik, R. Dominko, Inventors: A method for prepping a carbon anode for lithium ion batteries. WO 01/29916 A1, Slovenia, 2001.
- [33] M.J. Zohuriaan, F. Shokrolahi, Thermal studies on natural and modified gums, *Polym. Test.* 23 (2004) 575–579.
- [34] A.A. Villetti, J.S. Crespo, M.S. Soldi, A.T.N. Pires, R. Borsali, V. Soldi, Thermal degradation of natural polymers, *J. Therm. Anal. Calorim.* 67 (2002) 295–303.
- [35] N. Loeffler, J. von Zamoj, N. Laszczynski, I. Doberdo, G.-T. Kim, S. Passerini, Performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ /graphite batteries based on aqueous binder, *J. Power Sources* 248 (2014) 915–922.
- [36] J.R. Dahn, Phase diagram of Li_xC_6 , *Phys. Rev. B* 44 (1991) 9170–9177.
- [37] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review, *Energy. Environ. Sci.* 4 (2011) 3243–3262.
- [38] M.D. Levi, D. Aurbach, Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4630–4640.

5.3. Alcance de los resultados

En Septiembre de 2013 parte del trabajo incluido en la Publicación V, en concreto, el proyecto titulado **Influencia del aglomerante en el comportamiento electroquímico de materiales de carbono utilizados como ánodos en baterías de ión-litio** fue premiado por su excelencia con el único Accésit al 1^{er} Premio concedido por el jurado de la *IV Edición de los Premios a la Innovación en Eficiencia y Almacenamiento Energético de SAFT Baterías*, organizado por la sede española de esta multinacional dedicada al diseño, desarrollo y fabricación de baterías utilizadas en el transporte, la industria y la defensa.



El premio iba dirigido a estudiantes universitarios o de postgrado durante los dos años siguientes al término de sus estudios universitarios y se buscaban propuestas tecnológicas innovadoras referentes al desarrollo de soluciones que permitan un incremento de la eficiencia y/o de las nuevas

aplicaciones de sistemas de baterías para mejorar el almacenamiento de energía, teniendo que incluir criterios medioambientales, políticas de prevención de riesgos laborales así como un nivel de descripción y desarrollo que demostrase la posible aplicación real del proyecto tanto a nivel económico como técnico.

La valoración recibida por el comité de expertos del ámbito académico, investigador y empresarial en materia de almacenamiento energético, y en especial en sistemas de baterías, que formaban el jurado resultó muy positiva, resaltándose especialmente que se trataba de un *proyecto factible de aplicación a corto plazo a nivel industrial, suponiendo una innovación económica y medioambiental para la fabricación de los ánodos de LIBs.*



CAPÍTULO 6

*Ánodos de silicio/carbono para baterías de
ión-litio*

6. Ánodos de silicio/carbono para baterías de ión-litio

6.1. Introducción y antecedentes

6.1.1. Silicio: mecanismo de inserción electroquímica de iones litio

El Li puede formar aleaciones con diferentes metales, entre otros, Al, Sn, Pb, Ge y Si mediante un proceso electroquímico reversible [154]. Algunas de estas aleaciones han suscitado mucho interés desde el punto de vista de la aplicación como ánodos en LIBs, principalmente el sistema Li-Si:



De acuerdo con el diagrama de fases del sistema Li-Si, existen cuatro fases de equilibrio, siendo estas $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ y $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [155]. Sin embargo, la formación de la fase con mayor contenido en litio, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, que supondría una capacidad específica teórica de 4.200 mAh g^{-1} , muy superior al valor de 372 mAh g^{-1} correspondiente al grafito, solo se alcanza a temperaturas comprendidas en el rango de $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$. Actualmente existen dudas sobre cuál es la composición de la fase con mayor proporción de Li que se puede alcanzar en una celda electroquímica que opere a temperatura ambiente. De manera general se admite que es $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, equivalente a 3.590 mAh g^{-1} , que si bien no corresponde a una fase de equilibrio, se trata de una fase metaestable [156]. Este alto valor de capacidad específica junto con la abundancia en la

corteza terrestre y la existencia de una infraestructura industrial muy desarrollada para su manufactura, posicionan al Si como uno de los materiales anódicos más prometedores para el desarrollo de una nueva generación de LIBs con mayor densidad de energía y potencia.

El mecanismo de inserción de los iones Li^+ en el Si (*litiación*) se puede explicar gráficamente a partir de las curvas de potencial (V vs Li/Li^+) frente a capacidad (Fig. 6.1a) y capacidad diferencial frente a potencial (Fig. 6.1b) correspondientes a los ciclados galvanostáticos de descarga/carga de una celda formada por un electrodo de trabajo que utilice silicio como material activo y un contra-electrodo de Li metal. Al igual que ocurre en los materiales de carbono, el proceso de *litiación* tiene lugar en varias etapas. Inicialmente, durante la primera descarga, el potencial cae drásticamente hasta $\sim 0,08$ V. A partir de este potencial, se observa una meseta (*plateau*) (I en Fig. 6.1a) que se asocia a la reacción de una parte del Si cristalino (c-Si) con el Li para formar una fase en la cual el Si adopta una estructura amorfa ($\text{a-Li}_x\text{Si}$). La formación de esta fase puede proporcionar capacidades en torno a 3.250 mAh g^{-1} , en el caso de que todo el c-Si reaccionase para formar $\text{a-Li}_x\text{Si}$, incluso a 3.579 mAh g^{-1} si la composición fuese $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, la fase más rica en Li que es posible alcanzar a temperatura ambiente, y en la cual, se recupera de nuevo la estructura cristalina del Si (II en Fig. 6.1a). Según Obravac *et al.* [157], la formación de esta fase rica en Li tiene lugar cuando el potencial de descarga desciende por debajo de 50 mV, lo cual está en consonancia con lo observado por Li *et al.* [158] que la sitúan a < 60 mV. La reacción inversa, esto es, la *deslitiación* de la fase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, ocurre a $\sim 0,45$ V (III en Fig. 6.1a-b) y el Si adquiere, de nuevo, una estructura amorfa (a-Si). Durante la segunda descarga, se produce la *litiación* de a-Si en dos etapas, de tal manera que se observan dos *plateaux* a $\sim 0,08$ V y $\sim 0,25$ V (IV en Fig. 6.1a). Si el potencial no desciende de 50 mV, la fase que se forma es $\text{a-Li}_x\text{Si}$ y la correspondiente *deslitiación* se produce, igualmente, en dos etapas lo que se traduce en la presencia de dos *plateaux* a $\sim 0,30$ V y $\sim 0,50$ V (V en Fig. 6.1a). Si, por el contrario, el potencial desciende de 50 mV, se forma $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (VI en Fig. 6.1a-b)

de manera que el Si vuelve a cristalizar. En este caso, la *deslitiación* se produce en una etapa que corresponde a un *plateau* a 0,40 V (VII en Fig. 6.1a). Según algunos autores [159-161], la formación de la SEI tiene lugar a ~ 0,7 V durante la primera descarga, aunque apenas se aprecia el *plateau* correspondiente.

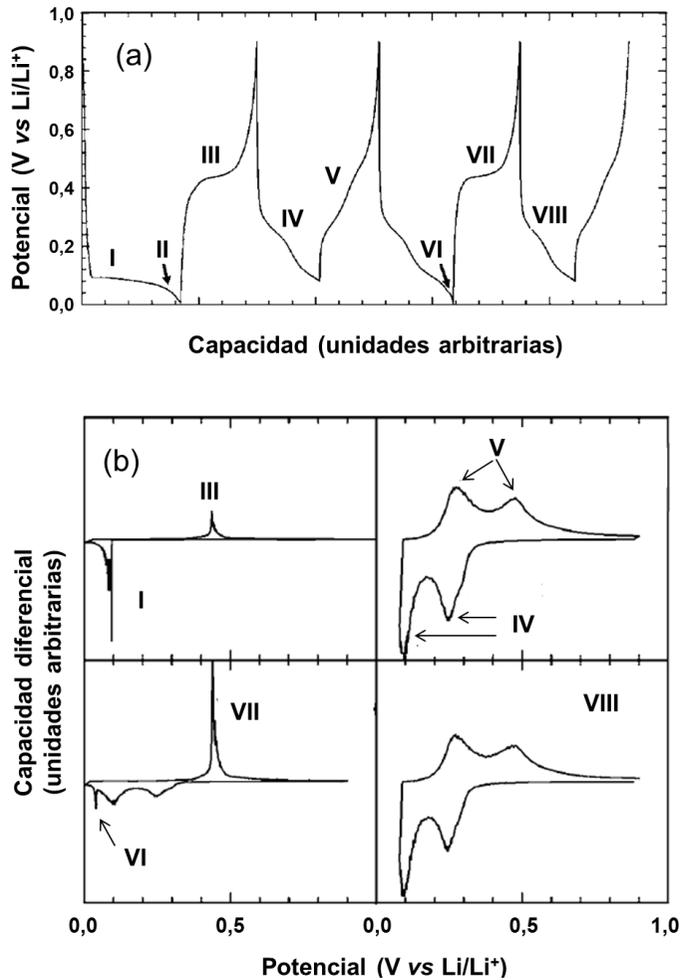


Figura 6.1. (a) Potencial (V vs Li/Li⁺) vs Capacidad y (b) Capacidad diferencial vs Potencial (V vs Li/Li⁺) de un electrodo de silicio. Adaptada de [157].

Por otro lado, un aspecto determinante a tener muy en cuenta en este tipo de electrodos es que la inserción de los iones Li⁺ en la estructura del Si para la formación de las diferentes fases Li_xSi origina sucesivas expansiones

en la estructura interna de este material. A modo de ejemplo, en la Tabla 6.1 se muestran las fases Li_xSi de equilibrio junto con los valores de volumen de celda unidad y la expansión provocada en relación al Si de partida. Durante el proceso de *deslitiación*, se produce el fenómeno inverso, es decir, la contracción del electrodo.

Tabla 6.1. Volumen de celda unidad y expansión relativa de las aleaciones Li-Si en equilibrio. Adaptada de [155].

Aleación	Volumen de la celda unidad (\AA^3)	Expansión (%)
Si	160,2	0
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	243,6	52
$\text{Li}_{14}\text{Si}_6$	308,9	93
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	538,4	236
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	659,2	311

El estrés generado como consecuencia de estos cambios bruscos de volumen conlleva la fractura de las partículas de Si, es decir, la pérdida del contacto eléctrico entre las mismas y la desintegración progresiva del electrodo [162]. En consecuencia, el electrodo de silicio experimenta un deterioro progresivo de tal manera que tras pocos ciclos de descarga/carga queda totalmente inactivo. Por otro lado, la SEI también se ve afectada por esta fractura, de modo que parte de la superficie del electrodo vuelve a quedar expuesta a la descomposición del electrolito provocando, así, la formación de una nueva SEI con el consiguiente consumo adicional e irreversible de iones Li^+ [30, 163, 164]. Además, y debido a que las aleaciones Li-Si tienen mayor conductividad eléctrica que el Si, después de la salida de los iones Li^+ , se produce un aumento de la resistencia interna del electrodo lo que conduce a la polarización del mismo [165, 166]. Todo ello tiene como resultado una significativa pérdida de la capacidad tras pocos ciclos.

6.1.2. Ánodos de silicio: problemática y alternativas

Los primeros estudios sobre la aplicación del silicio en ánodos para LIBs datan de hace más de 30 años [167, 168]; sin embargo, ha sido en los últimos 10 años cuando la investigación se ha intensificado enormemente [31-33, 169], gracias, en parte, a nuevas estrategias que han permitido aminorar el efecto de los cambios de volumen en la vida útil del electrodo y mejorar la retención de la capacidad durante el ciclado. Entre ellas, destaca el uso de Si nanoestructurado, ya que la mayor porosidad intrínseca a este tipo de materiales, permite acomodar con menor dificultad los cambios bruscos de volumen que se producen en el proceso de *litiación/deslitiación*, disminuyendo, en consecuencia, el estrés experimentado por el electrodo. Además, el tamaño nanométrico de partícula de este tipo de materiales favorece la difusión de los iones Li^+ , especialmente a elevadas intensidades de corriente, de tal manera que son capaces de soportar cargas y descargas rápidas sin pérdida de prestaciones [114]. De todas formas, aunque existen numerosos ejemplos de la utilización de Si nanoestructurado como ánodo de LIBs [170-174], los sofisticados procedimientos de síntesis de este tipo de materiales y el costoso equipamiento necesario para ello no hacen viable su uso a gran escala.

Otra de las estrategias consiste en utilizar un material compuesto constituido por una matriz en la que el Si se encuentra dispersado. Dicha matriz, debe poseer unas propiedades mecánicas adecuadas de tal manera que sea capaz de contrarrestar, en parte, el cambio de volumen que provoca la inserción de los iones Li^+ en el Si y evitar así la desintegración progresiva del electrodo. Estas matrices pueden ser inactivas frente al Li, como por ejemplo las fibras de celulosa [175], o activas, entre las que destacan los materiales de carbono. Los antecedentes en relación a este último tipo de matrices se comentarán en detalle en el Apartado 6.1.3.

La utilización de aglomerantes alternativos al PVDF que sean capaces de soportar el cambio de volumen que experimenta el Si durante el proceso electroquímico es otra de las propuestas, y se tratará en el Apartado 6.1.4.

Finalmente, el control de los cambios microestructurales experimentados por el Si a lo largo del ciclado es otra línea de investigación en este tipo de ánodos, y será comentada en el Apartado 6.1.5.

6.1.3. *Ánodos de materiales compuestos silicio/carbono*

Entre todos los materiales estudiados para la formación de una matriz en la cual dispersar Si, los materiales de carbono son los que se emplean mayoritariamente por las siguientes razones: (i) baja masa relativa y ductilidad, lo cual les permite soportar la expansión del volumen del material activo; (ii) elevada conductividad eléctrica; (iii) formación de capas SEI estables en electrolitos orgánicos, lo que minimiza la pérdida de capacidad debida a reacciones irreversibles [31, 33, 176]. En la preparación de los materiales silicio/carbono, la dispersión del silicio en la matriz carbonosa es una de las etapas determinantes, y por tanto, para ello se han estudiado muchos métodos, siendo los más interesantes: (i) la molienda mecánica del material activo (Si) y el material de carbono (C) conjuntamente; (ii) los tratamientos térmicos de pirólisis de precursores de carbono y silicio mezclados previamente; (iii) la combinación de ambos.

Las ventajas de la molienda mecánica frente a los tratamientos de pirólisis radican en un mayor control de la estructura, el tamaño de partícula y la composición final del material Si/C. Además, se consigue una mayor homogeneidad en toda la muestra, y un contacto íntimo entre partículas de Si y de C, que mejora la conductividad eléctrica y la formación de una SEI estable. La capacidad reversible que proporcionan los nanomateriales Si/C, preparados por este método, está normalmente comprendida en el intervalo 500-1.000 mAh g⁻¹ [32], muy superior, por tanto, a la correspondiente al grafito que se emplea habitualmente en los ánodos de las LIBs. Adicionalmente, los abundantes espacios vacíos entre las partículas generados por la molienda mecánica pueden ayudar a acomodar los cambios de volumen en el electrodo y mejorar así la estabilidad durante el ciclado [32]. En cuanto a la utilización de materiales compuestos preparados por pirólisis, cabe mencionar que, en

general, éstos proporcionan capacidades reversibles superiores al grafito, 300-700 mAh g⁻¹ después de varias decenas de ciclos [32], pero ligeramente inferiores a los materiales compuestos preparados por molienda mecánica lo cual puede ser debido, al menos en parte, a la formación de especies que contribuyen a la masa total del ánodo pero no son activas desde un punto de vista electroquímico [32]. Con todo ello, se observó que es posible mejorar la ciclabilidad de los ánodos combinando ambos métodos, es decir, la molienda y la posterior pirólisis de precursores que contienen carbono, creando una capa de carbono que recubre las nanopartículas de Si. Utilizando este método, se consiguieron capacidades reversibles de hasta 650 mAh g⁻¹ después de 200 ciclos, con pérdidas de capacidad muy pequeñas durante el ciclado (< 0,05 % por ciclo), lo que denota la formación de una capa SEI estable [177].

Existen otros métodos de preparación de materiales Si/C que utilizan una o varias técnicas combinadas (deposición química en fase vapor, *electrospinning*, *etching*, deposición por plasma, etc.) con distintos materiales de carbono (CNTs, CNFs, grafeno, óxido de grafeno, carbono amorfo, etc.) [31-33]. Algunos de estos materiales compuestos proporcionan capacidades específicas superiores a otros preparados por molienda mecánica o pirólisis. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, estos dos métodos de preparación tienen costes menores y mejores rendimientos, por lo que resultan más interesantes de cara a la producción a escala industrial [32]. No obstante, y a pesar de que los electrodos de materiales compuestos Si/C preparados por molienda o pirólisis tienen mayor vida útil que el Si puro, la pérdida de capacidad que experimentan tras un cierto número de ciclos de descarga/carga es aún importante. Por tanto, para la implementación de este tipo de materiales en LIBs comerciales es absolutamente necesario reducir dicha pérdida de capacidad.

6.1.4. Importancia del aglomerante en los ánodos de silicio

El aglomerante empleado así como su proporción tienen una gran influencia en la vida útil de los electrodos, tal y como se ha visto en el Capítulo

5, más si cabe, en el caso de aquellos que contienen Si. El PVDF es termoplástico y no posee gran capacidad de elongación, por lo que no es capaz de soportar el enorme incremento de volumen que tiene lugar en este tipo de electrodos durante la inserción de los iones Li^+ , lo que se traduce en una caída rápida de la capacidad de los mismos. Por este motivo, se han llevado a cabo numerosos estudios acerca del empleo de aglomerantes alternativos al PVDF, entre ellos polímeros hidrosolubles cuya utilización ha permitido mejorar sustancialmente las prestaciones de los ánodos de Si, sobre todo en términos de ciclabilidad. Entre ellos, destacan la Na-CMC [40-43, 45, 133, 134, 136, 137, 178], en ocasiones combinada con la goma estireno-butadieno [42, 134, 136] para conseguir elongaciones altas sin romper, el ácido poliacrílico [179] y su sal sódica [180], y otros polisacáridos como el carboximetilquitosano [181], o el Na-Alg [139]. Recientemente, se han publicado sendos estudios sobre el uso de GG [140] y GA [141] en este tipo de electrodos, únicas referencias encontradas al respecto.

6.1.5. Estrategias de ciclado de ánodos de silicio

Las condiciones estándar de ciclado empleadas habitualmente en el estudio de ánodos para LIBs, sea cual sea el material activo empleado, responden a criterios prácticos. Así, la ventana de potencial más habitual sitúa en 2,1 V el límite superior para asegurar la completa *deslitiación* del electrodo, y en 0,003 V el límite inferior, de manera que se favorece la máxima *litiación* posible sin llegar a 0 V, valor al cual los iones Li^+ podrían reducirse a Li metal y depositarse sobre la superficie del electrodo. En el caso de los electrodos de Si, esta ventana de potencial permite alcanzar elevadas capacidades de descarga en los ciclos iniciales ($> 3.000 \text{ mAh g}^{-1}$) que, sin embargo, desciende bruscamente en los sucesivos ciclos.

En base al mecanismo de *litiación/deslitiación* de ánodos de Si expuesto al principio de este Capítulo, la ventana de potencial a la cual son ciclados ejerce una influencia determinante en los cambios que este material experimenta a nivel microestructural, lo que está íntimamente relacionado con

sus propiedades electroquímicas. Así, según el modelo propuesto por Obrovac *et al.* [157] en el esquema de la Figura 6.2, la *litiación* parcial del Si cristalino inicial (i) resulta en la formación de dos fases, Si *litiado* que adquiere estructura amorfa, $a\text{-Li}_x\text{Si}$, y Si no *litiado* o remanente que mantiene su estructura cristalina, c-Si (ii). En esta situación, el c-Si remanente no se ve afectado por el proceso de *deslitiación* mediante el cual $a\text{-Li}_x\text{Si}$ pasa a ser a-Si (iii). No obstante, la fractura del electrodo y la consiguiente pérdida de material, esto es, de partículas de a-Si, derivada de los cambios de volumen que se producen en el electrodo en los sucesivos ciclos, provocan la *litiación* progresiva del c-Si remanente para suplir esta pérdida de material activo (iv) que en la posterior *deslitiación* pasa a-Si (v). Cuando todo el c-Si ha sido *litiado*, la expansión del electrodo respecto al volumen inicial es del $\sim 280\%$, lo que conduce a la degradación total del mismo (vi).

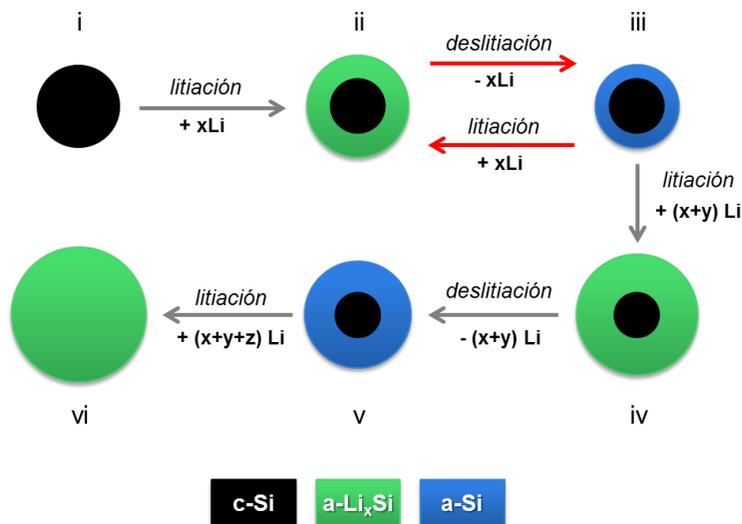


Figura 6.2. Cambios microestructurales experimentados por el silicio durante el proceso de litiación/deslitiación.

Además de Obrovac *et al.*, otros autores consideran que el hecho de lograr la reversibilidad entre las situaciones ii y iii (Fig. 6.2), esto es, crear una microestructura estable compuesta por un núcleo central de c-Si que

permanezca intacto y una corteza de a-Si encargada de alojar los iones Li^+ , podría favorecer la retención de la capacidad de este tipo de electrodos de manera notable ya que permitiría un mayor control de los cambios de volumen sufridos [170, 172, 182].

6.2. Publicación VI (en preparación): Silicon/carbon nanofiber composites as anodes for lithium-ion batteries: a study of the overall influence of preparation, composition and cycling conditions

La introducción y antecedentes de este *Capítulo 6* han puesto de manifiesto la influencia ejercida por una serie de variables relacionadas con la composición y preparación de los ánodos de Si, así como de otras no inherentes a dicha composición, tales como las condiciones de ciclado de las celdas [183], en las prestaciones electroquímicas de los mismos. Sin embargo, estas variables son consideradas, en general, de forma aislada, no siendo frecuente la existencia de trabajos que evalúen su influencia de forma global, lo cual es un requisito imprescindible con vistas a la implementación de los ánodos de Si en las LIBs. En base a ello, se ha llevado a cabo un estudio detallado y conjunto de todas las variables comentadas anteriormente, esto es, naturaleza del silicio, naturaleza del aglomerante, métodos de preparación de materiales Si/C y estrategias de ciclado de las celdas, cuyos resultados conforman la Publicación VI, que se encuentra en preparación, y se corresponden con el objetivo específico de este trabajo *Preparar materiales compuestos Si/C con propiedades estructurales, texturales y eléctricas adecuadas para ser empleados como ánodos en baterías de ión-litio de alta potencia, mediante un método fácilmente escalable.*

6.2.1. Influencia de la naturaleza del silicio y del aglomerante

En primer lugar, se llevó a cabo un estudio electroquímico de electrodos que contenían únicamente Si como material activo, esto es, sin presencia de

material de carbono, con el fin de optimizar algunas de las variables que influyen en la preparación y en las prestaciones de este tipo de electrodos, entre ellas:

- Naturaleza del silicio: microestructurado o nanoestructurado.
- Naturaleza del aglomerante.
- Proporción en peso silicio:aglomerante en el electrodo.

Además, habitualmente, los electrodos llevan un aditivo para aumentar la conductividad eléctrica. Por tanto, también se llevó a cabo un estudio del aditivo más adecuado para este tipo de electrodos.

Para ello, se prepararon electrodos empleando como material activo silicio de dos tamaños de partícula, micrométrico (mSi) y nanométrico (nSi), y los aglomerantes Na-Alg, Na-CMC y XG en una proporción de 10 % y 20 % en peso. La selección de los aglomerantes se realizó en base a los resultados discutidos en el *Capítulo 5*, en el cual se concluye que cualquiera de estos hidrocoloides es adecuado para los ánodos de LIBs en sustitución del PVDF. Además, puesto que existen algunos antecedentes que proponen la utilización de grandes proporciones de aglomerante en electrodos de Si, como solución a la brusca pérdida de capacidad que tiene lugar tras el primer ciclo, en concreto el estudio de Beattie *et al.* [44] que aseguran que la cantidad óptima, en el caso del aglomerante Na-CMC, es del 70 % en peso, se trató de preparar electrodos con proporciones del 40 % y del 70 % en peso de aglomerante. Sin embargo, no fue posible dada la elevada viscosidad de las disoluciones resultantes a dichas concentraciones. Este efecto fue especialmente acusado en el caso del aglomerante XG, con el que ni siquiera se logró la preparación del electrodo de nSi utilizando un 20 % en peso. Como posible solución, se rebajó la concentración de aglomerante en la disolución; sin embargo, esta opción conlleva necesariamente la disminución de la cantidad de nSi en el *slurry* de manera que se mantenga la relación en peso Si:aglomerante. En consecuencia, las gotas de *slurry* depositadas sobre la lámina de Cu para la preparación del electrodo no contenían suficiente cantidad de material activo

para cubrirla, tal y como se observó tras la eliminación del disolvente por secado.

Los electrodos preparados se sometieron a ciclado galvanostático (Apartado 3.4.2), a una intensidad de corriente constante de $37,2 \text{ mA g}^{-1}$, en el rango de potencial $0,003\text{-}2,1 \text{ V vs Li/Li}^+$ y las prestaciones electroquímicas de los mismos fueron evaluadas en términos de capacidad de descarga en el primer ciclo y retención de la capacidad durante el ciclado. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 6.3.

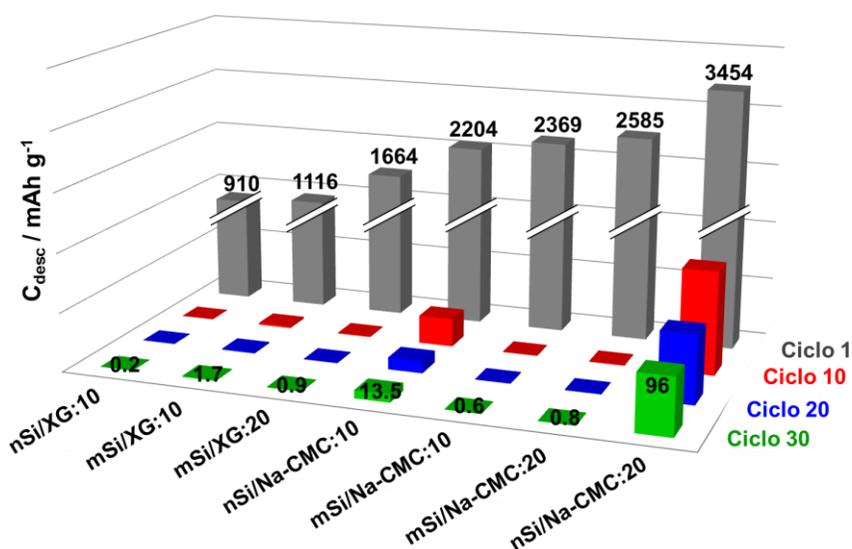


Figura 6.3. Ciclado galvanostático a $37,2 \text{ mA g}^{-1}$ de electrodos de nSi o mSi como material activo y XG o Na-CMC como aglomerante en distintas proporciones.

Los electrodos Si/Na-CMC, independientemente de la cantidad de aglomerante y del tamaño de partícula del Si, proporcionan mayor capacidad en el primer ciclo, especialmente aquellos que contienen un 20 % en peso de aglomerante. Sin embargo, solo aquellos que contienen nSi logran retener parte de esa capacidad a lo largo del ciclado debido, probablemente, a la mayor porosidad intrínseca a este tipo de materiales que permite soportar más fácilmente el cambio de volumen experimentado por el electrodo, aminorando,

en consecuencia, el deterioro del mismo. Sin embargo, los electrodos Si/XG, independientemente del tamaño de partícula de Si y la proporción de aglomerante, suministran una escasa capacidad en el primer ciclo y además, muestran una nula retención de la misma, por lo que su uso no parece adecuado. Las disoluciones acuosas de XG tienen una viscosidad 100 veces superior a las de Na-Alg y Na-CMC y, aunque este aglomerante no tiene efecto gelificante, esa elevada viscosidad conlleva que, a concentraciones $> 1\%$ en peso, su apariencia sea la de un gel lo que provoca, tal como se expuso en el *Capítulo 5*, un aumento de la resistencia a la migración de los iones Li^+ en el electrodo, y por tanto explica los resultados obtenidos con este hidrocoloide aglomerante. Por lo que respecta al Na-Alg, su uso como aglomerante en este tipo de electrodos tampoco parece adecuado ya que ni siquiera se lograron propiedades mecánicas adecuadas para el montaje de la celda, lo cual coincide con las observaciones de Avendaño-Romero *et al.* [184] respecto a la poca consistencia de las películas formadas por evaporación de una solución acuosa de alginato sódico.

A la vista de la discusión de los resultados de este estudio sobre la influencia del tamaño de partícula del silicio como material activo y del aglomerante (naturaleza y proporción) en las prestaciones electroquímicas de los correspondientes electrodos, se puede afirmar que la utilización de nSi y Na-CMC en un 20 % en peso, además de proporcionar valores de capacidad superiores, favorece la retención de la misma durante el ciclado (Fig. 6.3).

No obstante, y dada la limitada conductividad eléctrica del Si, la presencia de un aditivo conductor en el electrodo es imprescindible. Por tanto, se prepararon los electrodos denominados genéricamente nSi/Na-CMC/aditivo con un 20 % en peso del aglomerante y 10 % en peso del aditivo. Los aditivos conductores seleccionados para el estudio fueron un carbon black (CB) y un grafito (SG-K), usados habitualmente en los electrodos de LIBs comerciales en la proporción mencionada, y BGNFs estudiadas en el *Capítulo 4* como material activo de LIBs, concretamente las denominadas BCNF27*7/28. Los electrodos se sometieron a ciclado galvanostático (Apartado 3.4.2), a una intensidad de

corriente de $37,2 \text{ mA g}^{-1}$, en el rango de potencial $0,003\text{-}2,1 \text{ V vs Li/Li}^+$ y en este caso, las prestaciones electroquímicas fueron evaluadas únicamente en términos de retención de la capacidad durante el ciclado, y comparadas con las correspondientes al electrodo preparado sin aditivo conductor. En la Figura 6.4 se representan las capacidades de descarga de los diferentes electrodos frente al número de ciclo.

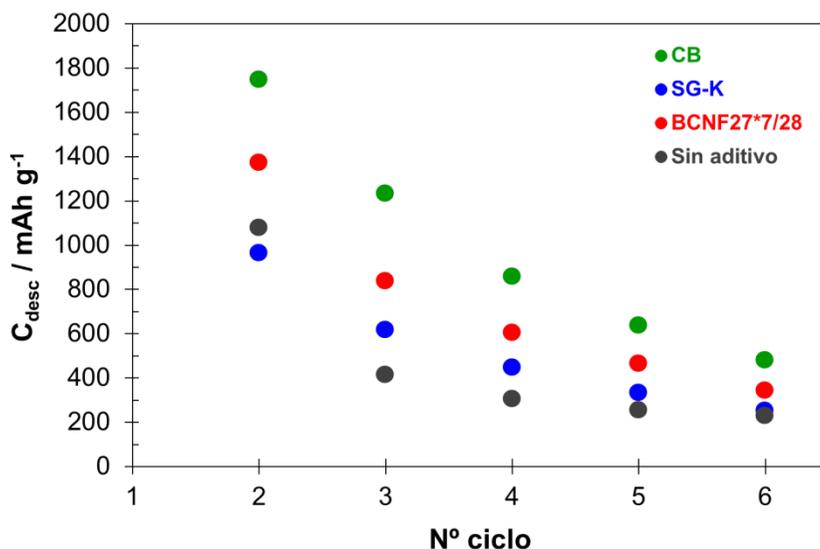


Figura 6.4 Ciclado galvanostático a $37,2 \text{ mA g}^{-1}$ de los electrodos $n\text{Si/Na-CMC:}20/\text{aditivo:}10$, siendo el aditivo CB, SG-K o BCNF27*7/28. Comparación con el electrodo sin aditivo conductor $n\text{Si/Na-CMC:}20$.

En líneas generales, está claro que la presencia de una pequeña cantidad de material de carbono (10 %) aumenta la capacidad del electrodo durante el ciclado, debido a que estos materiales favorecen la conductividad eléctrica entre las partículas del material activo reduciendo así la polarización del electrodo [32]. Entre ellos destaca CB con una conductividad eléctrica (12 S cm^{-1}) bastante menor que BCNFs (65 S cm^{-1}) y particularmente, que SG-K (145 S cm^{-1}) [185]. Sin embargo, esta diferencia podría estar relacionada con la porosidad de los materiales. Así, mientras la superficie BET del SG-K es $< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y la de la BCNF27*7/28 $\sim 36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la del CB es muy superior, $\sim 80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

¹ [186], lo cual podría contribuir a acomodar más fácilmente los bruscos cambios de volumen experimentados por el electrodo.

En resumen de los resultados discutidos en este apartado, el uso de silicio de tamaño de partícula nanométrico, la selección del aglomerante en cuanto a naturaleza y proporción, y la presencia de un aditivo conductor conllevan mejoras sustanciales en las prestaciones electroquímicas de estos electrodos. Sin embargo, dichas prestaciones distan aún bastante de las que serían necesarias para su aplicación como ánodos en LIBs tanto por lo que se refiere a la capacidad proporcionada como, particularmente, a la retención de la misma durante el ciclado.

Por tanto, en base a la introducción de este capítulo 6, el siguiente paso ha sido la incorporación al electrodo de nano Si de una matriz de carbono, utilizando tanto distintos procedimientos como materiales de carbono (Apartado 3.1.3), y empleando el aglomerante Na-CMC y el aditivo CB en las proporciones anteriormente optimizadas. Los resultados del estudio electroquímico de estos electrodos Si/C en las LIBs, a saber, mecanismo de *litiación/deslitiación*, capacidad específica y retención de la capacidad durante el ciclado, a diferentes ventanas de potencial e intensidades, se discuten a continuación.

6.2.2. Influencia del método de preparación de la mezcla activa silicio/material de carbono

En primer lugar, se evaluaron distintos métodos de preparación de la mezcla del nSi y el material de carbono, con el objetivo de establecer un procedimiento sencillo, rápido, económico y escalable. Los métodos empleados fueron adición simple, AS, molienda mecánica, MM, y dispersión en 2-propanol, DP, ya descritos en detalle en el Apartado 3.1.3. Como materiales de carbono, se seleccionaron BGNFs (BCNF27*/26) y BCNFs (BCNF27*/A y BCNF16/A), siendo necesario, en este último caso, un tratamiento ácido para eliminar los metales presentes en el material (Apartado 3.1.3), y se prepararon mezclas con un 10 % de CB y distintas proporciones de nSi (10-80 %) que se encuentran

detalladas, junto con la nomenclatura empleada, en el Apartado 3.1.3. Los electrodos preparados con las distintas mezclas silicio/material de carbono y el CB en un 80% en peso, considerando como material activo esta mezcla, y 20 % en peso del aglomerante Na-CMC fueron sometidos a ciclado galvanostático (Apartado 3.4.2) a una intensidad de corriente de 100 mA g^{-1} en el rango de potencial 0,003-2,1 V vs Li/Li⁺, analizando el mecanismo de *litiación/deslitiación* del Si [157]. Los resultados de este estudio electroquímico junto con el análisis de los electrodos por SEM (Apartado del 3.3.2), permitió evaluar la validez de los métodos de preparación de las mezclas activas silicio/material de carbono.

A modo de ejemplo representativo, se han seleccionado los resultados del ciclado de los electrodos nSi:45/BCNF16/A(CB:10,x)/Na-CMC:20, siendo x el método de preparación de la mezcla activa, y puesto que la única diferencia entre ellos consiste en dicho método, para simplificar la discusión de resultados, se hará referencia a los electrodos AS, MM y DP. En la Figura 6.5 se representa la capacidad específica vs número de ciclo en cada caso. Como se puede observar, el mecanismo de *litiación/deslitiación* del electrodo DP (Fig. 6.6a) transcurre en diferentes etapas. Inicialmente, durante la primera descarga, el potencial cae drásticamente hasta $\sim 0,1 \text{ V}$, observándose la banda asociada a la *litiación* del c-Si para formar la aleación a-Li_xSi. Durante la correspondiente carga, a un potencial de $\sim 0,44 \text{ V}$, aparece un pico bien definido asociado a la *deslitiación* de Li₁₅Si₄ para dar lugar a a-Si, lo cual está en consonancia con los trabajos de Obrovac *et al.* y Li *et al.* ya mencionados en los que utilizan Si puro, ya que el potencial inferior establecido (3 mV) está por debajo de los valores de 50 y 60 mV que según estos autores determinan la evolución del mecanismo. En la segunda descarga, se observan las dos bandas del proceso de *litiación* de a-Si a $\sim 0,24 \text{ V}$ y $\sim 0,08 \text{ V}$, y una pequeña banda a $< 0,04 \text{ mV}$ que indica la formación nuevamente de Li₁₅Si₄. El proceso de carga de los sucesivos ciclos, ocurre en dos etapas a $\sim 0,27 \text{ V}$ y $\sim 0,44 \text{ V}$, respectivamente. El mecanismo de *litiación/deslitiación* de los electrodos MM (Fig. 6.6b) y AS (Fig. 6.6c) es muy similar, lo que indica que en todos los casos, la morfología superficial del electrodo permite la entrada de los iones Li⁺.

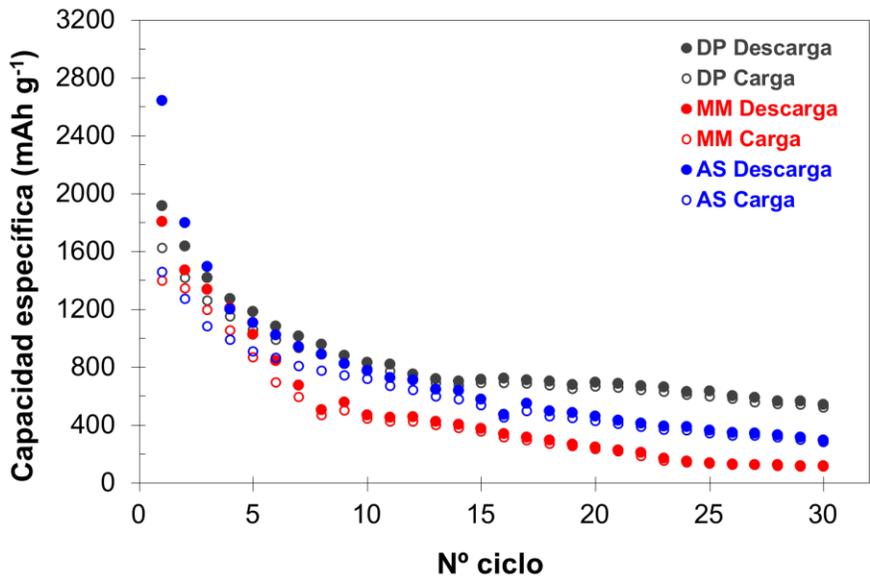


Figura 6.5. Ciclado galvanostático a 100 mA g⁻¹ de electrodos DP, MM y AS.

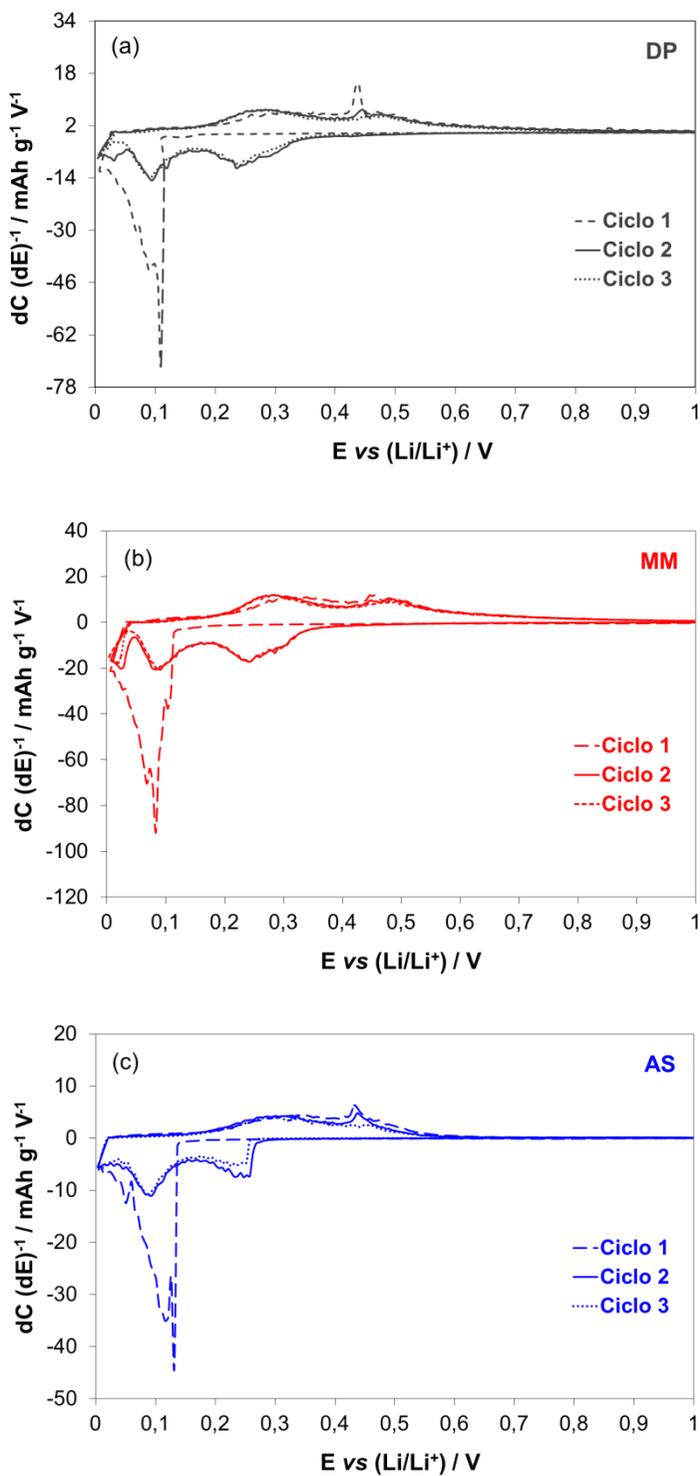


Figura 6.6. Capacidad diferencial vs potencial (V vs Li/Li^+) de electrodos DP (a), MM (b) y AS (c), respectivamente.

No obstante, en la Figura 6.5 se observan diferencias evidentes entre los tres electrodos considerados. En concreto, la retención de la capacidad a lo largo del ciclado del electrodo DP es, además de moderada a buena, bastante mayor que las correspondientes a MM y AS, particularmente, a partir del ciclo 10, lo cual indica que la matriz de carbono en este electrodo está cumpliendo su función, esto es, acomodar los cambios de volumen que tienen lugar durante la *litiación/deslitiación* del silicio, debido, muy probablemente, a que hay una distribución homogénea de ambos materiales, Si y C, en la mezcla activa. Por el contrario, los electrodos AS y MM muestran una pérdida continua de capacidad específica durante el ciclado que desciende por debajo de 284 y 115 mAh g⁻¹, respectivamente, tras 30 ciclos, lo que sugiere que, en estos electrodos, el material de carbono no está acomodando dichos cambios por lo que el deterioro se produce más rápidamente. Además, el electrodo AS proporciona una capacidad mayor en el primer ciclo que los otros dos (2.647 vs 1.916 y 1.809 mAh g⁻¹ de los electrodos de DP y MM, respectivamente) que evidencia una prevalente actuación del Si en solitario que solamente se puede explicar si la dispersión de los materiales que conforman la mezcla activa no es homogénea. El análisis comparativo de las imágenes SEM/EDX, en distintos puntos de la superficie de los electrodos AS y DP (Fig. 6.7) confirma las diferentes distribuciones de los componentes de la mezcla activa en uno y otro electrodo que se deducen de la discusión de los resultados del ciclado galvanostático (Fig. 6.5). Como se puede observar en dichas imágenes, las diferencias en el aspecto superficial de ambos electrodos son más que evidentes. Así, en la Figura 6.7b, se puede apreciar que el material de carbono en el electrodo AS se encuentra formando un aglomerado. Una imagen ampliada de dicha zona (Fig. 6.7d) confirma la presencia de las BCNFs en exclusiva, mientras que fuera de ella, solamente se detecta la presencia de nSi (Fig. 6.7e), quedando patente la distribución heterogénea de ambos materiales, Si y C, en el electrodo AS. Por el contrario, en la imagen ampliada del electrodo DP (Fig. 6.7c) solo se puede apreciar la presencia del nSi que, junto con la identificación y cuantificación de los elementos presentes en la superficie de

este electrodo mediante el analizador EDX (Fig. 6.8a), confirma que (i) la distribución de los materiales es homogénea y (ii) las partículas de nSi recubren las BCNFs, no siendo así en el caso del electrodo AS, en el cual las zonas oscuras corresponden, básicamente, al material de carbono y las zonas más claras, al silicio prácticamente en solitario (Figura 6.8b).

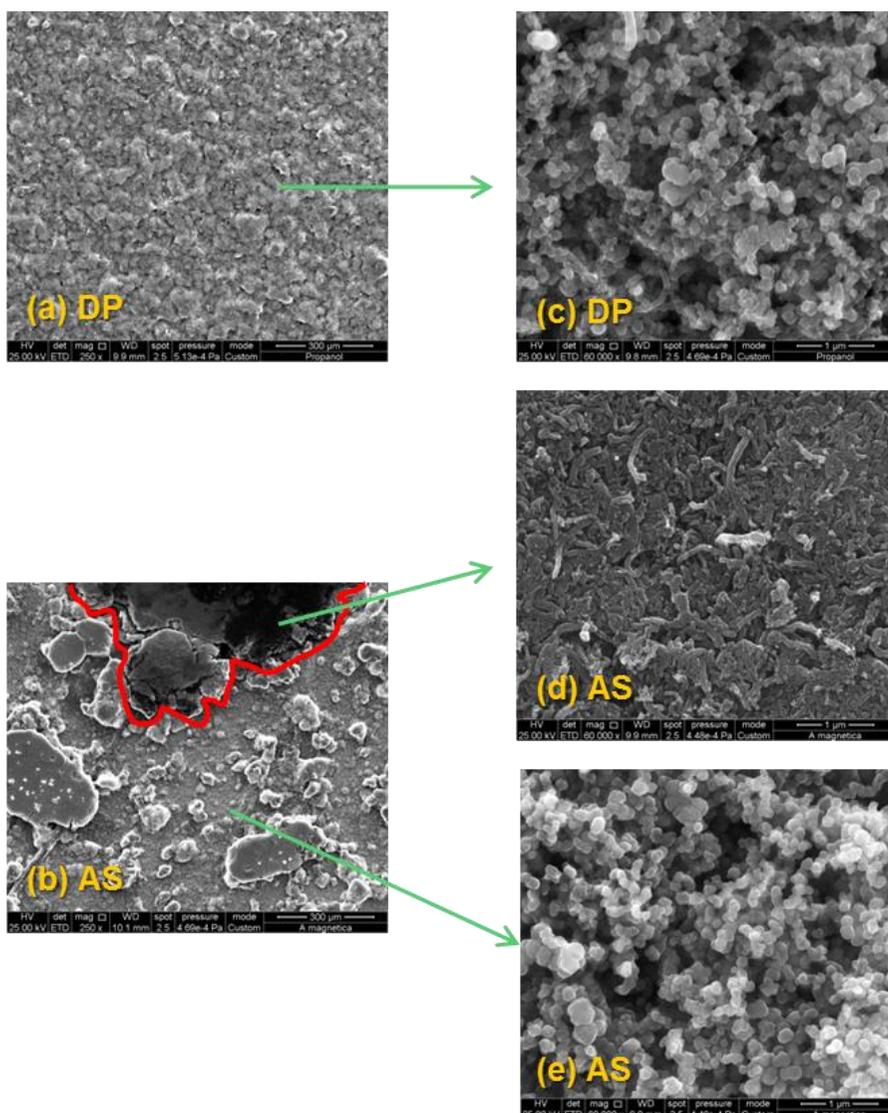


Figura 6.7. Imágenes SEM de electrodos DP (a) 250x y (c) 60.000x; y AS (b) 250x, (d) y (e) 60.000x.

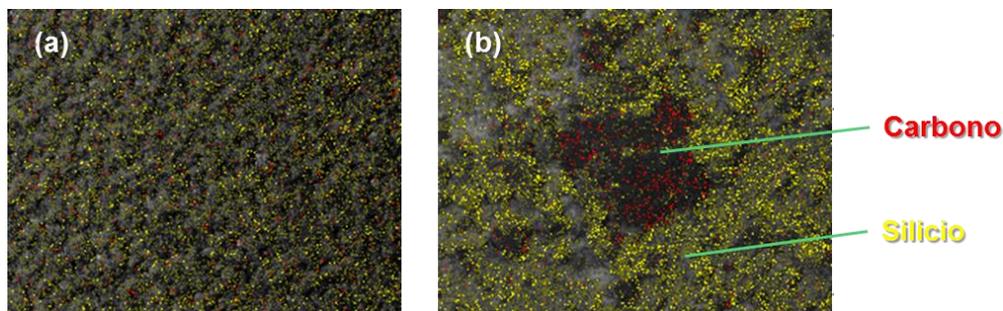


Figura 6.8. Imágenes SEM/EDX de electrodos (a) DP y (b) AS a 250x.

Por tanto, se puede concluir que, entre los tres procedimientos estudiados, el más adecuado para mezclar nSi con materiales de C de forma homogénea permitiendo la preparación de electrodos adecuados para ser ciclados en LIBs, es la DP. En consecuencia, esta ha sido la metodología adoptada para preparar las mezclas activas Si/C de los electrodos cuyas prestaciones electroquímicas en LIBs se discuten a continuación.

6.2.3. Influencia del material de carbono y la proporción de nSi

Los parámetros electroquímicos capacidad de descarga (C_{desc}) en los ciclos 1, 2, 10, 20 y 30 así como la retención de la misma tras 30 ciclos de descarga/carga (R) correspondientes al ciclado galvanostático de una serie de electrodos con denominación genérica nSi:x/C(CB:10,DP)/Na-CMC:20, siendo x el porcentaje en peso de nSi en la mezcla original (10-80 %), y C el material de carbono (BCNF27*/26, BCNF27*/A, BCNF16/A) se dan en la Tabla 6.2. Al igual que en el apartado anterior, y teniendo en cuenta que la única diferencia entre ellos son las dos variables mencionadas, para simplificar la discusión de resultados, se hará referencia a los electrodos nSi:x/C.

Tabla 6.2. Parámetros electroquímicos del ciclado galvanostático a 100 mA g⁻¹ de los electrodos nSi:x/C(CB:10,DP)/Na-CMC:20.

Electrodo ^a	C _{desc}	C _{desc}	C _{desc}	C _{desc}	C _{desc}	R ^b (%)
	Ciclo 1 mAh g ⁻¹	Ciclo 2 mAh g ⁻¹	Ciclo 10 mAh g ⁻¹	Ciclo 20 mAh g ⁻¹	Ciclo 30 mAh g ⁻¹	
nSi:80/BCNF27*/26	1.871	1.343	607	-	-	-
nSi:60/BCNF27*/26	1.803	1.473	512	-	-	-
nSi:45/BCNF27*/26	1.900	1.549	237	146	136	9
nSi:30/BCNF27*/26	1.187	867	218	108	62	7
nSi:10/BCNF27*/26	718	468	287	155	187	40
nSi:80/BCNF27*/A	2.643	1.890	464	346	229	12
nSi:60/BCNF27*/A	2.525	1.957	753	464	314	16
nSi:45/BCNF27*/A	3.191	2.852	1.558	904	534	19
nSi:30/BCNF27*/A	1.181	1.043	748	407	183	15
nSi:10/BCNF27*/A	738	465	343	183	126	27
nSi:80/BCNF16/A	4.949	3.853	1.554	999	765	20
nSi:60/BCNF16/A	2.439	2.213	874	569	391	18
nSi:45/BCNF16/A	1.716	1.451	926	657	564	39
nSi:30/BCNF16/A	1.516	1.325	458	174	99	7
nSi:10/BCNF16/A	800	574	405	242	235	41

^a Denominación simplificada: x, proporción de nSi en la mezcla original (10-80 % en peso); C, material de carbono (BCNF27*/26, BCNF27*/A, BCNF16/A).

$$^b R (\%) = \frac{C_{desc} (\text{ciclo } 30)}{C_{desc} (\text{ciclo } 2)} \cdot 100$$

Las gráficas de la capacidad específica de algunos de los electrodos de la Tabla 6.2, concretamente aquellos denominados nSi:x/BCNF16/A, frente al número del ciclo aparecen en la Figura 6.9 en la cual, y a efectos comparativos, se han incluido, además, los resultados del ciclado de un electrodo cuyo

material activo es silicio puro, nSi/Na-CMC:20/CB:10, y la denominación simplificada, nSi.

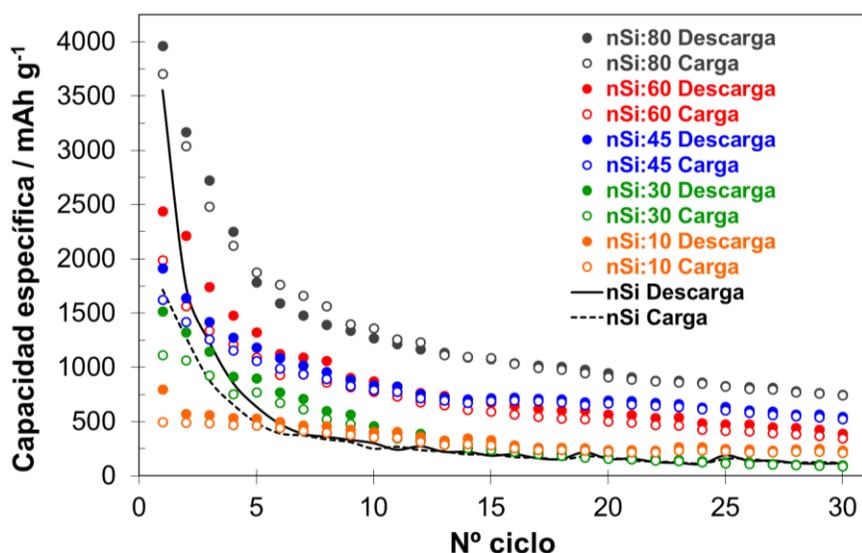


Figura 6.9. Ciclado galvanostático a 100 mA g^{-1} de los electrodos $n\text{Si}:x/\text{BCNF16/A}(\text{CB}:10,\text{DP})/\text{Na-CMC}:20$ (denominación simplificada $n\text{Si}:x/\text{C}$). x , proporción de nSi en la mezcla original 10-80 % en peso y C material de carbono. Comparación con el electrodo $n\text{Si}/\text{Na-CMC}:20/\text{CB}:10$ (denominación simplificada nSi).

De forma general, se puede afirmar que la combinación del nSi con el material de carbono BCNF16/A en el electrodo mejora de forma sustancial los valores de capacidad obtenidos con respecto a aquellos electrodos que tan solo contenían nSi como material activo (Tabla 6.2, Fig. 6.9). Así, por ejemplo, la adición de un 10 % de este material de carbono (electrodo $n\text{Si}:80/\text{BCNF16/A}$) da lugar a unos valores de capacidad de descarga en los ciclos 1, 2, 10, 20 y 30 de 4.949, 3.853, 1.554, 999 y 765 mAh g^{-1} , respectivamente, frente a 3.554, 1.747, 302, 155 y 118 mAh g^{-1} del electrodo de nSi (Fig. 6.9). Esto supone incrementos en la capacidad proporcionada por el electrodo del $\sim 500 \%$ a partir del ciclo 10 y en la retención de la capacidad (R) después de 30 ciclos de $\sim 13 \%$ en valor absoluto. No obstante, el alcance de esta mejoría depende en gran medida de la relación en peso Si/C en la mezcla

activa, o lo que es lo mismo, en el electrodo, y además los dos parámetros electroquímicos estudiados no siguen la misma tendencia. Así por ejemplo, se han calculado valores de R para los electrodos nSi:80/BCNF16/A (Si/C 80/10) y nSi:10/BCNF16/A (Si/C 10/80) de 20 y 41 %, respectivamente; mientras que las capacidades proporcionadas por estos electrodos después de 30 ciclos de descarga/carga son 765 mAh g⁻¹ y 235 mAh g⁻¹. Los parámetros electroquímicos de los otros dos electrodos considerados (Tabla 6.2) varían de forma bastante similar con la relación Si/C.

Por tanto, la adición de pequeñas cantidades de nSi (Si/C ≤ 10/80) no mejora, en conjunto, las prestaciones electroquímicas de ánodos de grafito. Sin embargo, un aumento de la cantidad relativa de Si en el electrodo hasta unos valores determinados (Si/C 45/45), conduce, en algunos casos, a valores de capacidad específica mayores. Así por ejemplo, el electrodo nSi:45/BCNF16/A proporciona 564 mAh g⁻¹ de capacidad de descarga frente al valor de 235 mAh g⁻¹ de nSi:10/BCNF16/A al final del ciclado con una retención de la misma comparable (Tabla 6.2). Además, el ciclado de este electrodo (Fig. 6.9), presenta una meseta entre los ciclos 12-25 durante la cual la capacidad específica se mantiene en torno a ~ 700 mAh g⁻¹, de tal manera que la retención en este tramo es del 85 %, no habiendo sido observado un valor tan elevado en ninguno de los otros electrodos nSi/C estudiados en este trabajo. En consecuencia, todo parece indicar que esta proporción relativa de nSi en el electrodo es la óptima permitiendo alcanzar un compromiso entre la capacidad específica suministrada, que es superior a la correspondiente a los materiales grafiticos comerciales usados en LIBs, y la retención de la misma durante el ciclado, efecto que se aprecia también, aunque en menor medida, en el ciclado de los electrodos del material de carbono BCNF27*/A (nSi:10/BCNF27*/A y nSi:45/BCNF27*/A en la Tabla 6.2). En cualquier caso, los resultados obtenidos en el ciclado del electrodo nSi:45/BCNF16/A son mejores, lo que sugiere una mayor facilidad del material de carbono BCNF16/A con respecto a BCNF27*/A para acomodar los cambios de volumen asociados a la inserción de los iones

Li^+ en la estructura del nSi, que quizás podría estar relacionada con la diferente microestructura de estos materiales (ver Publicación II en Apartado 4.2.2).

En todo caso, está claro que, en general e independientemente de la cantidad relativa de nSi, ambos materiales de carbono, BCNF16/A y BCNF27*/A, son más adecuados para los ánodos Si/C de LIBs que el material grafitico BCNF27*/26 (ver Tabla 6.2), posiblemente, como consecuencia de la disminución de la porosidad y de la superficie BET que conlleva la grafitización (Capítulo 4) y que, necesariamente, incidirían de forma negativa en la capacidad del material para acomodar los cambios de volumen asociados al proceso de *litiación/deslitiación* del electrodo, tal y como parece deducirse de la discusión de resultados en relación a la influencia del aditivo conductor (Apartado 6.2.1, Fig. 6.4). En este sentido, los valores de S_{BET} determinados para BCNF16/A, BCNF27*/A y BCNF27*/26 son, respectivamente, $97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Las prestaciones de los ánodos Si/C preparados con las bionanofibras (Tabla 6.2, Fig. 6.9) se compararon con otros en los cuales se utilizaron como matrices dos materiales de carbono de origen comercial (Tabla 3.2), a saber, nanofibras de carbono grafitizadas, PR/28, que habían sido previamente caracterizadas e investigadas como ánodos en LIBs [85], y óxido de grafeno reducido, rGO, derivado del grafeno ampliamente estudiado en la actualidad para un extenso rango de aplicaciones, entre ellas, como ánodo en baterías de ión-litio en combinación con el silicio [187-190]. A modo de ejemplo, en la Figura 6.10 se muestran los resultados correspondientes al ciclado galvanostático, a una intensidad de corriente de 100 mA g^{-1} y en el rango de potencial 0,003-2,1 V vs Li/Li^+ , de los electrodos nSi:45/C(CB:10,DP)/Na-CMC:20, siendo C el material de carbono (BCNF16/A, BCNF27*/26, PR/28, rGO), y puesto que esta es la única diferencia entre ellos, en la denominación únicamente se hace referencia a dicho material.

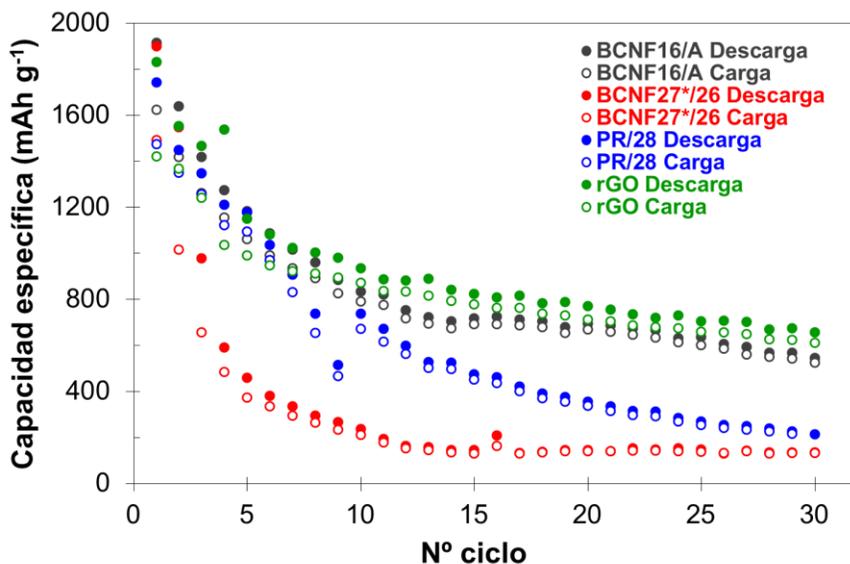


Figura 6.10. Ciclado galvanostático a 100 mA g^{-1} de los electrodos $n\text{Si}:45/\text{C}(\text{CB}:10,\text{DP})/\text{Na-CMC}:20$ siendo C el material de carbono (BCNF16/A, BCNF27*/26, PR/28, rGO).

La utilización del nanomaterial gráfico comercial, PR/28, en el electrodo Si/C en vez del nanomaterial gráfico preparado en este trabajo, BCNF27*/26, tiene como resultado un aumento de la capacidad específica proporcionada a lo largo del ciclado, particularmente, durante los 15 primeros ciclos de descarga/carga (Fig. 6.10). Está claro, por tanto, que PR/28 favorece y/o ayuda al acomodo de los cambios de volumen que afectan al electrodo de silicio durante el ciclado, al menos, en mayor medida que BCNF27*/26. Teniendo en cuenta, además, que la superficies BET de PR/28 es menor ($29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ versus $73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para BCNF27*/26), esta mejora solamente puede ser debida a la microestructura *stacked-cup* de estas nanofibras comerciales [191]. Este tipo de nanofibras de sección circular son huecas, y con el canal muy ancho (Capítulo 4), disponiendo, por tanto, de un espacio extra para el acomodo de los mencionados cambios de volumen. No obstante, después de 15 ciclos, se observa una disminución progresiva de la capacidad específica del electrodo PR/28, consecuencia de su deterioro, hasta valores comparables a BCNF27*/26 ($< 200 \text{ mAh g}^{-1}$ al final del ciclado), lo que sugiere que las

nanofibras gráficas, independientemente de sus características estructurales y texturales, no son los materiales más adecuados para su combinación con nSi y posterior utilización como material activo en electrodos Si/C.

Por lo que respecta al electrodo Si/C preparado con el material comercial rGO con una superficie BET de $460 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sus prestaciones en cuanto a capacidad específica y retención de la misma son similares al electrodo BCNF16/A (Fig. 6.10), si bien la eficacia de ciclo es ligeramente inferior (90-93 % con rGO vs 93-96 % con BCNF16/A). En conclusión, todo parece indicar que materiales de carbono con elevada área superficial y estructura laminar (rGO) o pequeña área superficial y estructura de fibra (BCNF16/A, BCNF27*/A), en ambos casos con un cierto grado de orden estructural tipo grafito, son materiales capaces de absorber, contrarrestar o acomodar los cambios de volumen que tienen lugar durante la *litiación/deslitiación* del electrodo de silicio, evitando o aminorando su deterioro.

En resumen de los resultados discutidos en este capítulo y en relación a las nanofibras de carbono estudiadas en este trabajo, se puede afirmar que los electrodos Si/C más adecuados para su utilización en LIBs son aquellos preparados con los materiales BCNF16/A o BCNF27*/A y una relación nSi:C en peso en la mezcla activa de 45:45 en peso. Incluso así, ha quedado patente que, a lo largo del ciclado, la pérdida de capacidad de los electrodos es continua, siendo especialmente acusada durante los primeros 10 ciclos. Este efecto negativo podría ser debido a la ventana de potencial aplicada en el ciclado de los electrodos Si/C, puesto que esta influye notablemente en los cambios microestructurales que afectan al silicio durante el proceso de *litiación/deslitiación* (ver Apartado 6.1.5) los cuales, a su vez, podrían contribuir de manera importante al deterioro progresivo del electrodo a lo largo del ciclado. Por tanto y con la doble finalidad tanto de evaluar el alcance de este efecto como de paliarlo, se llevó a cabo un estudio de la influencia del potencial de corte en las prestaciones electroquímicas de electrodos Si/C.

6.2.4. Influencia de la ventana de potencial aplicada

Tal y como se comenta en el Apartado 6.1.5 de este capítulo, conseguir la reversibilidad completa entre las situaciones ii y iii que aparecen en la Figura 6.2 podría suponer el control de los cambios de volumen experimentados por electrodos de Si. Para ello es necesario, en primer lugar, limitar la entrada inicial de iones Li^+ durante el primer ciclo de manera que la *litiación* del c-Si no sea completa pero sea suficiente como para obtener un valor de capacidad significativo. Y en segundo lugar, evitar en los sucesivos ciclos la formación de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, lo que supondría la completa *litiación* del electrodo. Sin embargo, la coincidencia de ambos fenómenos en un mismo rango de potencial, esto es, la *litiación* inicial del electrodo que determinará la capacidad del mismo, y la formación de la fase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, hacen difícil el cumplimiento de ambos requerimientos simultáneamente. Por tanto, es necesario alcanzar un compromiso entre ambos determinando la ventana de potencial más adecuada. Para llevar a cabo este estudio, se seleccionó el electrodo nSi:45/BCNF16/A y se sometió a ciclado galvanostático (Apartado 3.4.2) durante 50 ciclos de descarga/carga, a una intensidad de corriente de 100 mA g^{-1} variando el rango de potencial aplicado, fijando el límite superior en $0,9 \text{ V}$ y variando el límite inferior entre 120 y 3 mV (potencial inferior de corte, PIC). Puesto que la única diferencia entre los diferentes ciclados del electrodo consiste en el PIC, para simplificar la discusión de resultados, se hará referencia a dicho dato. La capacidad específica proporcionada por el electrodo en los diferentes rangos de potencial se ha representado frente al n° de ciclo en la Figura 6.11. Además, en la Figura 6.12 se dan los perfiles de la capacidad diferencial vs potencial (V vs Li/Li^+) del mismo, aplicando distintos potenciales inferiores de corte, para los ciclos 1, 2 y 3.

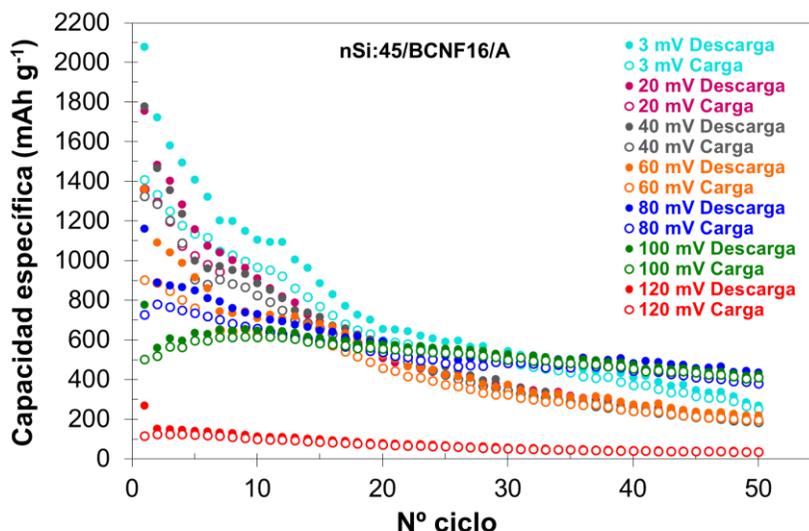


Figura 6.11. Ciclado galvanostático a 100 mA g^{-1} del electrodo $n\text{Si}:45/\text{BCNF16}/\text{A}$ en el rango de potencial $0,9 \text{ V}-x \text{ mV}$. $x =$ Potencial inferior de corte (3-120 mV).

A un valor de PIC de 120 mV, el resultado es una escasa capacidad de descarga durante el primer ciclo, lo que limita ya las prestaciones del electrodo a lo largo de todo el ciclado. A dicho potencial aún no ha comenzado el proceso de *litiación* (Fig. 6.12a), por lo que se puede afirmar que, necesariamente, el PIC debe ser $< 120 \text{ mV}$. En general, la capacidad de descarga durante los primeros ciclos es inversamente proporcional a la retención de esta o lo que es lo mismo, al deterioro progresivo del electrodo, para valores $\leq 100 \text{ mV}$. Este hecho se encuentra en consonancia con la teoría propuesta por Obrovac *et al.* [157] para los ánodos de Si, ya expuesta a lo largo de este Capítulo. Así, para un PIC de 100 mV, se obtiene una capacidad de descarga en el ciclo 30 de $\sim 527 \text{ mAh g}^{-1}$ con una eficacia de ciclo $> 95 \%$ y además, la retención es excelente ($R \sim 94 \%$). Aunque estos valores disminuyen después de 50 ciclos, se pueden considerar aún aceptables puesto que, por ejemplo, la capacidad suministrada es 425 mAh g^{-1} lo cual supone un incremento de $\sim 90 \%$ con respecto a la capacidad de un ánodo de grafito a la intensidad de corriente de 100 mA g^{-1} .

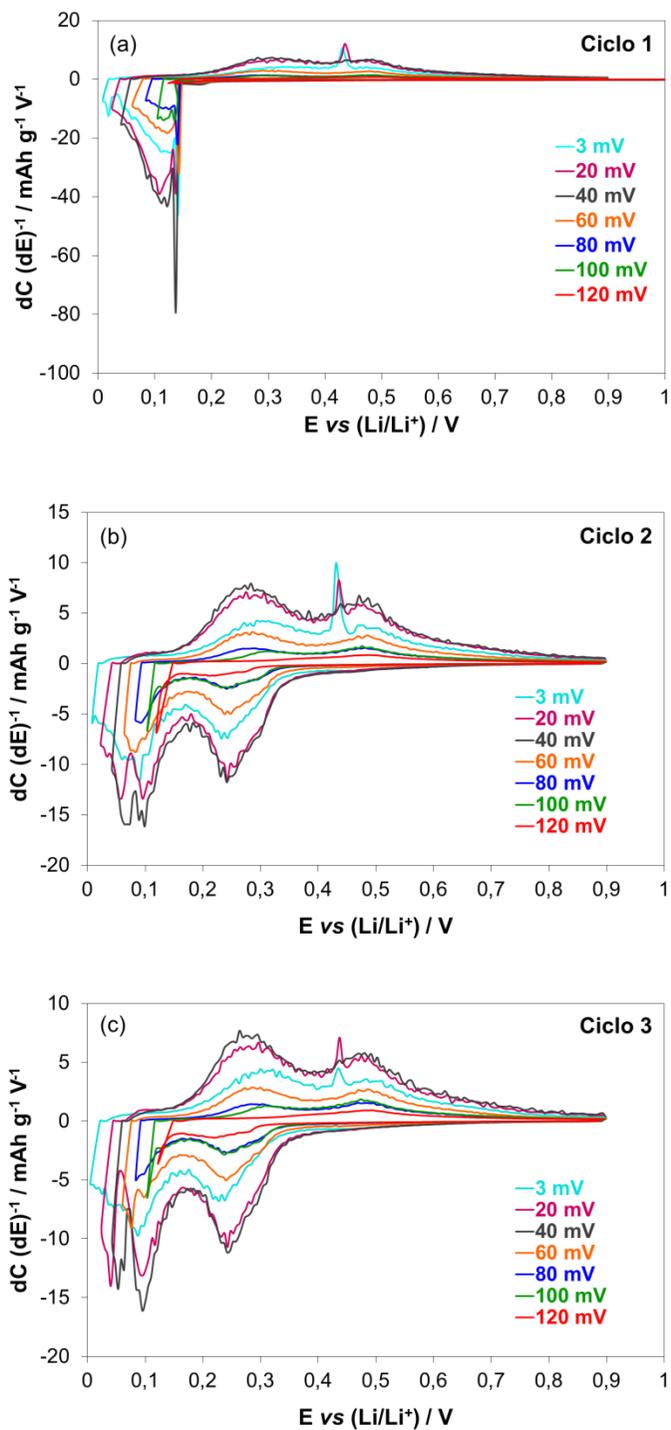


Figura 6.12. Capacidad diferencial vs potencial (V vs Li/Li^+) del electrodo $n\text{Si}:45/\text{BCNF}16/\text{A}$ aplicando distintos potenciales de corte: (a) ciclo 1, (b) ciclo 2 y (c) ciclo 3.

Una disminución del PIC de 100 mV a 80 mV, provoca un incremento de la capacidad durante los primeros ciclos, pero, básicamente no afecta a la capacidad específica del electrodo a partir del ciclo 15; de modo que, a partir de este punto, las curvas obtenidas para ambos potenciales son prácticamente superponibles con un valor de R entre los ciclos 20 y 50 de 74 % (Fig. 6.11). Sin embargo, cuando el PIC se sitúa en el rango 60-20 mV, la pérdida de capacidad es continua a lo largo del ciclado, llegando a valores $< 200 \text{ mAh g}^{-1}$ en el ciclo 50, en todos los casos. Esto podría deberse a la formación de la fase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ por debajo de 60 mV, que supone la cristalización del Si y, por tanto, un cambio microestructural que contribuye al deterioro del electrodo. En base a las observaciones de Obrovac *et al.* [157], el tercer pico o banda que aparece en las gráficas de capacidad diferencial a $< 0,04 \text{ mV}$ durante la descarga (Fig. 6.12) y que se aprecia, particularmente, para PICs de 40 mV, 20 mV y 3 mV, está asociado a la formación de dicha fase. Además, para valores de $\text{PIC} \leq 20 \text{ mV}$, se observa el pico correspondiente a la *deslitiación* de la fase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ durante el proceso de carga, que no aparece, sin embargo, a valores $\geq 40 \text{ mV}$. Esto podría ser debido a que la cantidad de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ formado por encima de dicho potencial es aún muy pequeña. Por tanto, parece que, efectivamente, la variación microestructural que afecta al electrodo cuando el PIC es $\leq 60 \text{ mV}$ contribuye al deterioro del electrodo.

En resumen, los resultados discutidos en este apartado sugieren que, a PICs comprendidos en el rango 80-100 mV, se logra controlar los continuos cambios microestructurales del silicio, controlando así, en mayor medida las variaciones de volumen experimentadas por el electrodo durante el proceso de *litiación/deslitiación*, lo que conduce a valores de retención de la capacidad y eficacia comparables a materiales comerciales como el SG y una capacidad específica 2,5 veces superior a estos en condiciones similares (ver publicación III). Con la finalidad de corroborar estas observaciones, se realizó el ciclado galvanostático del electrodo, aplicando un PIC de 80 mV, e incrementando la densidad de corriente de 100 mA g^{-1} (Fig. 6.11) a 200 mA g^{-1} . Las curvas de capacidad específica frente al n^o de ciclo del electrodo Si/C, a ambas

intensidades, se muestran en la Figura 6.13 y en ella se puede apreciar que son casi superponibles; es decir, que tanto la capacidad proporcionada como la retención de la misma después de 30 ciclos se mantienen apenas invariables cuando la intensidad de corriente aplicada es el doble, lo que supone una capacidad específica 5 veces mayor que la suministrada por un electrodo de SG en condiciones similares (ver Publicación III).

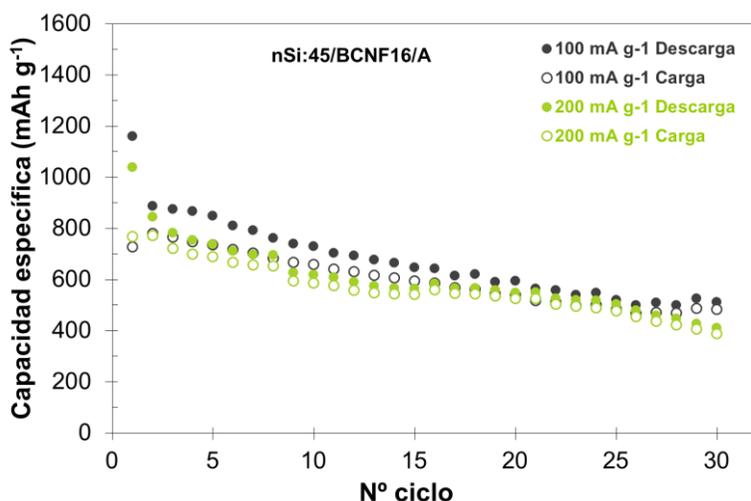
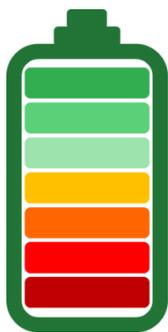


Figura 6.13. Ciclado galvanostático a 100 mA g^{-1} y 200 mA g^{-1} del electrodo $n\text{Si:45/BCNF16/A}$ en el rango de potencial $0,08\text{-}0,9 \text{ V vs Li/Li}^+$.

Por tanto, y tras el estudio electroquímico de electrodos de Si que permitió optimizar la naturaleza del silicio (nanosilicio) y el hidrocoloide más adecuado y su concentración (carboximetilcelulosa sódica, 20 % peso) , así como el aditivo conductor (carbon black, 10 %), se ha logrado determinar la composición del electrodo de Si/C, el método de preparación del mismo así como las condiciones de ciclado más adecuadas que permiten controlar los cambios de volumen característicos de estos electrodos, incluso a elevadas intensidades de corriente, de manera que se han conseguido mayores densidades de energía y potencia que aquellas alcanzadas con los materiales de carbono gráfiticos que se utilizan en LIBs. Todo ello ha sido posible

empleando como material de carbono, BCNFs de origen renovable (biogás) y mediante un proceso fácilmente escalable.



CAPÍTULO 7

Conclusiones Generales

7. Conclusiones Generales

El desarrollo de este trabajo de tesis doctoral ha permitido la identificación de una serie de materiales activos y aglomerantes alternativos para su empleo en los ánodos de las baterías de ión-litio que mejoran las prestaciones, y al mismo tiempo, reducen el impacto medioambiental provocado por estos dispositivos, contribuyendo, en consecuencia, a la implantación definitiva del vehículo eléctrico y de los sistemas de almacenamiento a gran escala de energía eléctrica de forma sostenible.

De acuerdo a todo lo expuesto, las principales conclusiones extraídas se detallan a continuación:

- ➔ La preparación de grafito sintético de tamaño nanométrico, mediante tratamiento térmico a alta temperatura de nanofibras de carbono procedentes del biogás, y con vistas a su posterior utilización como material activo en los ánodos de las baterías de ión-litio, resulta factible. Esta aplicación requiere materiales de carbono con una estructura tridimensional (tipo grafito) muy ordenada y baja porosidad, entre los cuales se encuentran algunas de las nanofibras de grafito obtenidas en este trabajo. Las prestaciones electroquímicas como ánodos de estas nanofibras de grafito resultan comparables (a bajas intensidades de corriente) e incluso superiores (a elevadas intensidades de corriente) al grafito sintético micrométrico y derivado de combustibles fósiles que se usa masivamente para este fin en las baterías de ión-litio comerciales.

- ➔ La utilización de los hidrocoloides carboximetilcelulosa sódica, alginato sódico, goma xantana y goma guar (este último, nunca antes considerado para tal fin) como aglomerantes en los ánodos de grafito de baterías de ión-litio comerciales en sustitución del fluoruro de polivinilideno, resulta absolutamente viable, puesto que las propiedades electroquímicas son comparables, incluso a elevadas intensidades de corriente, y además, la proporción de aglomerante necesaria en el electrodo es menor. Teniendo en cuenta, además, el precio y la posibilidad de utilizar agua en lugar de un disolvente orgánico, la implementación de estos hidrocoloides en las baterías de ión-litio comerciales supondría una importante reducción de costes así como del impacto medioambiental asociado a estos dispositivos.
- ➔ El uso de nanofibras de carbono procedentes del biogás como matriz y el hidrocoloide carboximetilcelulosa sódica como aglomerante, mejora sustancialmente la retención de la capacidad de los ánodos que contienen silicio como material activo, permitiendo acomodar más fácilmente los cambios de volumen que provoca la entrada de iones Li^+ en su estructura. Más aún, estos electrodos silicio/nanofibras de carbono proporcionan valores de capacidad mucho mayores, especialmente a elevadas intensidades de corriente, que los materiales de carbono grafiticos. Además, el método de preparación de los mismos es rápido, sencillo y fácilmente escalable.

Referencias

- [1] I. Chapman, The end of Peak Oil? Why this topic is still relevant despite recent denials, *Energy Policy*, 64 (2014) 93-101.
- [2] Convención Marco sobre el cambio climático de las Naciones Unidas, XXI Conferencia de las Partes. París 2015.
- [3] Programa Marco de Investigación e innovación de la Unión Europea Horizonte 2020, www.eshorizonte2020.es, 2016.
- [4] D.P. Zafirakis, Overview of energy storage technologies for renewable energy systems, in: J.K. Kaldellis (Ed.) *Stand-alone and hybrid wind energy systems: technology, energy storage and applications*, Woodhead Publishing. 2010, pp. 29-80.
- [5] K. Brandt, Historical development of secondary lithium batteries, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 173-183.
- [6] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [7] M.S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4271-4302.
- [8] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 3243-3262.
- [9] J.W. Fergus, Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 195 (2010) 939-954.
- [10] B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 691-714.
- [11] Roskill Information Services Staff, *Natural and synthetic graphite: global industry markets and outlook*, Roskill Information Services Limited 2012.
- [12] B. Scrosati, Recent advances in lithium ion battery materials, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2461-2466.

- [13] M. Wakihara, Recent developments in lithium ion batteries, *Mater. Sci. Eng., R*, 33 (2001) 109-134.
- [14] T. Reddy, *Linden's handbook of batteries* 4th Edition, McGraw-Hill Education 2010.
- [15] P.A. Nelson, D.J. Santini, J. Barnes, Factors determining the manufacturing costs of lithium-ion batteries for PHEVs, EVS24 International Battery - Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium Norway, 2009.
- [16] A. Patel, *Lithium-ion batteries: component materials*, CEP Magazin. Ed. American Institute of Chemical Engineers, New York, USA, (2013) 54.
- [17] C. Carella, Frost & Sullivan, Global lithium-ion market to double despite recent issues, in: F. Sullivan (Ed.) <http://www.frost.com/>, LONDON - February, 2013.
- [18] R. Yazami, *Nanomaterials for lithium-ion batteries: fundamentals and applications*, CRC Press 2014.
- [19] Office of electricity delivery and energy reliability - United States Department of Energy (DOE), Global energy storage database www.energystorageexchange.org, 2016.
- [20] Organización de consumidores y usuarios (OCU), ¿Un coche eléctrico? Conócelos todos www.ocu.org, 2016.
- [21] L. Liu, F. Xie, J. Lyu, T. Zhao, T. Li, B.G. Choi, Tin-based anode materials with well-designed architectures for next-generation lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 321 (2016) 11-35.
- [22] Y. Deng, C. Fang, G. Chen, The developments of SnO₂/graphene nanocomposites as anode materials for high performance lithium ion batteries: A review, *J. Power Sources*, 304 (2016) 81-101.
- [23] E. Uchaker, G. Cao, Mesocrystals as electrode materials for lithium-ion batteries, *Nano Today*, 9 (2014) 499-524.
- [24] D.S. Jung, Y.N. Ko, Y.C. Kang, S.B. Park, Recent progress in electrode materials produced by spray pyrolysis for next-generation lithium ion batteries, *Adv. Powder Technol.*, 25 (2014) 18-31.

- [25] R.W. Schmitz, P. Murmann, R. Schmitz, R. Müller, L. Krämer, J. Kasnatscheew, P. Isken, P. Niehoff, S. Nowak, G.V. Rösenthaler, N. Ignatiev, P. Sartori, S. Passerini, M. Kunze, A. Balducci, C. Schreiner, I. Cekic-Laskovic, M. Winter, Investigations on novel electrolytes, solvents and SEI additives for use in lithium-ion batteries: Systematic electrochemical characterization and detailed analysis by spectroscopic methods, *Prog. Solid State Chem.*, 42 (2014) 65-84.
- [26] M. Amereller, T. Schedlbauer, D. Moosbauer, C. Schreiner, C. Stock, F. Wudy, S. Zugmann, H. Hammer, A. Maurer, R.M. Gschwind, H.D. Wiemhöfer, M. Winter, H.J. Gores, Electrolytes for lithium and lithium ion batteries: From synthesis of novel lithium borates and ionic liquids to development of novel measurement methods, *Prog. Solid State Chem.*, 42 (2014) 39-56.
- [27] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries, *Angew. Chem. Int. Ed. (English)*, 47 (2008) 2930-2946.
- [28] I. Lahiri, W. Choi, Carbon nanostructures in lithium ion batteries: past, present, and future, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 38 (2013) 128-166.
- [29] A. Ramos, I. Cameán, A.B. García, Graphitization thermal treatment of carbon nanofibers, *Carbon*, 59 (2013) 2-32.
- [30] M.T. McDowell, S.W. Lee, W.D. Nix, Y. Cui, 25th Anniversary Article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, 25 (2013) 4966-4985.
- [31] U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby, Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *J. Power Sources*, 163 (2007) 1003-1039.
- [32] J.R. Szczech, S. Jin, Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 56-72.
- [33] B. Liang, Y. Liu, Y. Xu, Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 267 (2014) 469-490.
- [34] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, Zero-Strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1431-1435.

- [35] Altairnano Company <http://www.altairnano.com/>, 2016.
- [36] P. Kubiak, J. Geserick, N. Hüsing, M. Wohlfahrt-Mehrens, Electrochemical performance of mesoporous TiO₂ anatase, *J. Power Sources*, 175 (2008) 510-516.
- [37] A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. García, P.G. Bruce, Lithium-ion intercalation into TiO₂-B nanowires, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 862-865.
- [38] Y. Yang, M.T. McDowell, A. Jackson, J.J. Cha, S.S. Hong, Y. Cui, New nanostructured Li₂S/silicon rechargeable battery with high specific energy, *Nano Lett.*, 10 (2010) 1486-1491.
- [39] S.F. Lux, M. Schmuck, S. Jeong, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, Li-ion anodes in air-stable and hydrophobic ionic liquid-based electrolyte for safer and greener batteries, *Int. J. Energ. Res.*, 34 (2010) 97-106.
- [40] J. Guo, C. Wang, A polymer scaffold binder structure for high capacity silicon anode of lithium-ion battery, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 1428-1430.
- [41] J.S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.M. Tarascon, D. Larcher, Key parameters governing the reversibility of Si/carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 1229-1241.
- [42] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12 (2009) A215-A218.
- [43] N. Hochgatterer, M. Schweiger, S. Koller, P. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, M. Winter, Silicon/graphite composite electrodes for high-capacity anodes: influence of binder chemistry on cycling stability, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11 (2008) A76-A80.
- [44] S.D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon, J.M. Tarascon, Si electrodes for Li-ion batteries: A new way to look at an old problem, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) A158.
- [45] J. Li, R. Lewis, J. Dahn, Sodium carboxymethyl cellulose a potential binder for Si negative electrodes for Li-ion batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10 (2007) A17-A20.

- [46] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.*, 22 (2009) 587-603.
- [47] D. Choi, W. Wang, Z. Yang, *Material challenges and Perspectives. Lithium-ion batteries: advanced materials and technologies*, CRC Press 2011.
- [48] R. Franklin, The structure of graphitic carbons, *Acta Cryst.*, 4 (1951) 253-261.
- [49] N. Iwashita, C.R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, M. Inagaki, Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials, *Carbon*, 42 (2004) 701-714.
- [50] B. Warren, P. Bodenstein, The diffraction pattern of fine particle carbon blacks, *Acta Cryst.*, 18 (1965) 282-286.
- [51] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [52] K.P. De Jong, J.W. Geus, Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications, *Cat. Rev.*, 42 (2000) 481-510.
- [53] M.H. Al-Saleh, U. Sundararaj, A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites, *Carbon*, 47 (2009) 2-22.
- [54] G.G. Tibbetts, M.L. Lake, K.L. Strong, B.P. Rice, A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites, *Compos. Sci. Technol.*, 67 (2007) 1709-1718.
- [55] I. Suelves, R. Utrilla, D. Torres, S. de Llobet, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, Preparation of polymer composites using nanostructured carbon produced at large scale by catalytic decomposition of methane, *Mater. Chem. Phys.*, 137 (2013) 859-865.
- [56] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Appl. Catal., A*, 253 (2003) 337-358.
- [57] J.L. Pinilla, H. Purón, D. Torres, I. Suelves, M. Millan, Ni-MoS₂ supported on carbon nanofibers as hydrogenation catalysts: Effect of support functionalisation, *Carbon*, 81 (2015) 574-586.
- [58] J.H. Bitter, Carbon nanofibers in catalysis: fundamental studies and scope of application, *ChemInform*, 37 (2006).

- [59] W. Wang, W. Chu, N. Wang, W. Yang, C. Jiang, Mesoporous nickel catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes for carbon dioxide methanation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 967-975.
- [60] R. Liu, Z. Luo, Q. Wei, X. Zhou, Pt-RuO₂ nanoparticles supported on diaminoanthraquinone-functionalized carbon nanotubes as efficient catalysts for methanol oxidation, *Mater. Des.*, 94 (2016) 132-138.
- [61] J. Huang, Y. Liu, T. You, Carbon nanofiber based electrochemical biosensors: A review, *Anal. Methods*, 2 (2010) 202-211.
- [62] I. Kang, Y.Y. Heung, J.H. Kim, J.W. Lee, R. Gollapudi, S. Subramaniam, S. Narasimhadevara, D. Hurd, G.R. Kirikera, V. Shanov, M.J. Schulz, D. Shi, J. Boerio, S. Mall, M. Ruggles-Wren, Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials, *Composites Part B*, 37 (2006) 382-394.
- [63] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Carbon nanotubes: the route toward applications, *Science*, 297 (2002) 787-792.
- [64] P.J. Lamas-Ardisana, P. Fanjul-Bolado, A. Costa-García, Manufacture and evaluation of cup-stacked carbon nanofiber-modified screen printed electrodes as electrochemical tools, *J. Electroanal. Chem.*, 775 (2016) 129-134.
- [65] D. Torres, J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes, *Carbon*, 81 (2015) 405-417.
- [66] E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Béguin, Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites, *J. Power Sources*, 153 (2006) 413-418.
- [67] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature*, 386 (1997) 377-379.
- [68] M. Danilov, A. Melezhyk, G.Y. Kolbasov, Carbon nanofibers as hydrogen adsorbing materials for power sources, *J. Power Sources*, 176 (2008) 320-324.
- [69] P.Y. Zhao, Y. Guo, B.J. Yu, J. Zhang, C.Y. Wang, Biotechnology humic acids-based electrospun carbon nanofibers as cost-efficient electrodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 203 (2016) 66-73.

- [70] W. Lei, L. Han, C. Xuan, R. Lin, H. Liu, H.L. Xin, D. Wang, Nitrogen-doped carbon nanofibers derived from polypyrrole coated bacterial cellulose as high-performance electrode materials for supercapacitors and Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 210 (2016) 130-137.
- [71] S. Xi, Y. Kang, S. Qu, S. Han, Flexible supercapacitors on chips with interdigital carbon nanotube fiber electrodes, *Mater. Lett.*, 175 (2016) 126-130.
- [72] N.M. Rodriguez, A review of catalytically grown carbon nanofibers, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 3233-3250.
- [73] N.M. Rodriguez, A. Chambers, R.T.K. Baker, Catalytic engineering of carbon nanostructures, *Langmuir*, 11 (1995) 3862-3866.
- [74] I. Martin-Gullon, J. Vera, J.A. Conesa, J.L. González, C. Merino, Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor, *Carbon*, 44 (2006) 1572-1580.
- [75] T.V. Hughes, C.R. Chambers, Inventors: manufacture of carbon filaments, US Patent 405480, 1889.
- [76] L. Radushkevich, V. Lukyanovich, About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate, *Zurn. Fistic. Chim.*, 26 (1952) 88-95.
- [77] W.R. Davis, R.J. Slawson, G.R. Rigby, An unusual form of carbon, *Nature*, 171 (1953) 756-756.
- [78] R.T.K. Baker, Catalytic growth of carbon filaments, *Carbon*, 27 (1989) 315-323.
- [79] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [80] L.S. Lobo, J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, Carbon formation and gasification on metals. Bulk diffusion mechanism: a reassessment, *Catal. Today*, 178 (2011) 110-116.
- [81] M. Weisenberger, I. Martin-Gullon, J. Vera-Agullo, H. Varela-Rizo, C. Merino, R. Andrews, D. Qian, T. Rantell, The effect of graphitization temperature on the structure of helical-ribbon carbon nanofibers, *Carbon*, 47 (2009) 2211-2218.

- [82] J.I. Paredes, M. Burghard, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Graphitization of carbon nanofibers: visualizing the structural evolution on the nanometer and atomic scales by scanning tunneling microscopy, *Appl. Phys. A*, 80 (2005) 675-682.
- [83] A.B. Garcia, I. Cameán, I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, J.M. Palacios, R. Moliner, The graphitization of carbon nanofibers produced by the catalytic decomposition of natural gas, *Carbon*, 47 (2009) 2563-2570.
- [84] K. Fujisawa, T. Hasegawa, D. Shimamoto, H. Muramatsu, Y.C. Jung, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, Boron atoms as loop accelerator and surface stabilizer in platelet-type carbon nanofibers, *ChemPhysChem*, 11 (2010) 2345-2348.
- [85] A. Ramos, I. Cameán, N. Cuesta, A.B. García, Graphitized stacked-cup carbon nanofibers as anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 146 (2014) 769-775.
- [86] J. Bischoe, B.E. Warren, An X-Ray study of carbon black, *J. Appl. Phys.*, 13 (1942) 364-371.
- [87] M. Endo, K. Nishimura, Y.A. Kim, K. Hakamada, T. Matushita, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Raman spectroscopic characterization of submicron vapor-grown carbon fibers and carbon nanofibers obtained by pyrolyzing hydrocarbons, *J. Mater. Res.*, 14 (1999) 4474-4477.
- [88] Y. Wang, S. Serrano, J.J. Santiago-Avilés, Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning, *Synth. Met.*, 138 (2003) 423-427.
- [89] S. Lim, S.H. Yoon, I. Mochida, J.H. Chi, Surface modification of carbon nanofiber with high degree of graphitization, *J. Phys. Chem.*, 108 (2004) 1533-1536.
- [90] H. Habazaki, M. Kiri, M. Hayashi, H. Konno, Structure of the carbon nanofilaments formed by liquid phase carbonization in porous anodic alumina template, *Mater. Chem. Phys.*, 105 (2007) 367-372.
- [91] J. Tamayo-Ariztondo, J.M. Córdoba, M. Odén, J.M. Molina-Aldareguia, M.R. Elizalde, Effect of heat treatment of carbon nanofibres on electroless copper deposition, *Compos. Sci. Technol.*, 70 (2010) 2269-2275.

- [92] G.G. Kuvshinov, I.S. Chukanov, Y.L. Krutsky, V.V. Ochkov, V.I. Zaikovskii, D.G. Kuvshinov, Changes in the properties of fibrous nanocarbons during high temperature heat treatment, *Carbon*, 47 (2009) 215-225.
- [93] M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, T. Yanagisawa, H. Muramatsu, M. Ezaka, H. Terrones, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Microstructural changes induced in “stacked cup” carbon nanofibers by heat treatment, *Carbon*, 41 (2003) 1941-1947.
- [94] T. Ozkan, M. Naraghi, I. Chasiotis, Mechanical properties of vapor grown carbon nanofibers, *Carbon*, 48 (2010) 239-244.
- [95] H. Marsh, A. Warburton, Catalysis of graphitization, *J. Appl. Chem.*, 20 (1970) 133-142.
- [96] I. Cameán, A.B. García, I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: Importance of textural and structural properties, *J. Power Sources*, 198 (2012) 303-307.
- [97] L. Gan, H. Du, B. Li, F. Kang, Surface-reconstructed graphite nanofibers as a support for cathode catalysts of fuel cells, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 3900-3902.
- [98] H. Zhu, X. Li, L. Ci, C. Xu, D. Wu, Z. Mao, Hydrogen storage in heat-treated carbon nanofibers prepared by the vertical floating catalyst method, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2003) 670-675.
- [99] O.A. Loaiza, P.J. Lamas-Ardisana, L. Añorga, E. Jubete, V. Ruiz, M. Borghei, G. Cabañero, H.J. Grande, Graphitized carbon nanofiber–Pt nanoparticle hybrids as sensitive tool for preparation of screen printing biosensors. Detection of lactate in wines and ciders, *Bioelectrochem.*, 101 (2015) 58-65.
- [100] A.B. Garcia, I. Cameán, J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, The graphitization of carbon nanofibers produced by catalytic decomposition of methane: synergetic effect of the inherent Ni and Si, *Fuel*, 89 (2010) 2160-2162.
- [101] M.E. Spahr, H. Buqa, A. Würsig, D. Goers, L. Hardwick, P. Novák, F. Krumeich, J. Dentzer, C. Vix-Guterl, Surface reactivity of graphite

materials and their surface passivation during the first electrochemical lithium insertion, *J. Power Sources*, 153 (2006) 300-311.

- [102] K. Edström, M. Herstedt, D.P. Abraham, A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 153 (2006) 380-384.
- [103] M.E. Spahr, H. Wilhelm, T. Palladino, N. Dupont-Pavlovsky, D. Goers, F. Joho, P. Novák, The role of graphite surface group chemistry on graphite exfoliation during electrochemical lithium insertion, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 543-549.
- [104] F. Béguin, F. Chevallier, C. Vix-Guterl, S. Saadallah, V. Bertagna, J. Rouzaud, E. Frackowiak, Correlation of the irreversible lithium capacity with the active surface area of modified carbons, *Carbon*, 43 (2005) 2160-2167.
- [105] P. Novák, J. Ufheil, H. Buqa, F. Krumeich, M.E. Spahr, D. Goers, H. Wilhelm, J. Dentzer, R. Gadiou, C. Vix-Guterl, The importance of the active surface area of graphite materials in the first lithium intercalation, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1082-1085.
- [106] F. Béguin, F. Chevallier, C.Vix, S. Saadallah, J. Rouzaud, E. Frackowiak, A better understanding of the irreversible lithium insertion mechanisms in disordered carbons, *J. Phys. Chem. Solids*, 65 (2004) 211-217.
- [107] R. Fong, U. Von Sacken, J.R. Dahn, Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2009-2013.
- [108] M. Winter, P. Novák, A. Monnier, Graphites for lithium-Ion cells: the correlation of the first-cycle charge loss with the Brunauer-Emmett-Teller surface area, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 428-436.
- [109] M. Endo, C. Kim, K.Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, Recent development of carbon materials for Li ion batteries, *Carbon*, 38 (2000) 183-197.
- [110] L. J. Fu, H. Liu, C. Li, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu, Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries, *Solid State Sci.*, 8 (2006) 113-128.

- [111] I. Cameán, P. Lavela, J.L. Tirado, A.B. García, On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries, *Fuel*, 89 (2010) 986-991.
- [112] I. Cameán, A.B. García, I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: Importance of textural and structural properties, *J. Power Sources*, 198 (2012) 303-307.
- [113] I. Cameán, A. Ramos, N. Cuesta, A.B. García, Anodic rate performance in lithium-ion batteries of graphite materials based on carbonaceous wastes, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) A2026-A2030.
- [114] M.K. Song, S. Park, F.M. Alamgir, J. Cho, M. Liu, Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 72 (2011) 203-252.
- [115] O. Hijazi, S. Munro, B. Zerhusen, M. Effenberger, Review of life cycle assessment for biogas production in Europe, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 54 (2016) 1291-1300.
- [116] S. de Llobet, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, I. Suelves, Catalytic decomposition of biogas to produce H₂-rich fuel gas and carbon nanofibers. Parametric study and characterization, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 7067-7076.
- [117] S. de Llobet, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, I. Suelves, CH₄ and CO₂ partial pressures influence and deactivation study on the Catalytic Decomposition of Biogas over a Ni catalyst, *Fuel*, 111 (2013) 778-783.
- [118] S. de Llobet, J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, Relationship between carbon morphology and catalyst deactivation in the catalytic decomposition of biogas using Ni, Co and Fe based catalysts, *Fuel*, 139 (2015) 71-78.
- [119] S. de Llobet, J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, Effect of the synthesis conditions of Ni/Al₂O₃ catalysts on the biogas decomposition to produce H₂-rich gas and carbon nanofibers, *Appl. Catal., B*, 165 (2015) 457-465.
- [120] J.L. Pinilla, S. de Llobet, R. Moliner, I. Suelves, Ni-Co bimetallic catalysts for the simultaneous production of carbon nanofibres and syngas through biogas decomposition, *Appl. Catal., B*.

- [121] Grupo de Investigación Materiales de Carbono para Aplicaciones en Catálisis, Energía y Medio Ambiente, MATENERCAT, Instituto Nacional del Carbón (INCAR) <http://www.incar.csic.es/matenercat>, 2016.
- [122] Grupo de Investigación Conversión de Combustibles Fósiles y Valorización de Residuos, Instituto de Carboquímica (ICB) <http://www.icb.csic.es/index.php?id=g-cfyv>, 2016.
- [123] J. Li, R.B. Lewis, J.R. Dahn, Sodium carboxymethyl cellulose: a potential binder for negative electrodes for Li-ion batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10 (2007) A17.
- [124] B. Lestriez, Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries, *C. R. Chim.*, 13 (2010) 1341-1350.
- [125] F.M. Courtel, S. Niketic, D. Duguay, Y. Abu-Lebdeh, I.J. Davidson, Water-soluble binders for MCMB carbon anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 196 (2011) 2128-2134.
- [126] A.D. Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A.S. Gozdz, G. Amatucci, J.M. Tarascon, Differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 472-477.
- [127] H. Maleki, G. Deng, A. Anani, J. Howard, Thermal stability studies of Li-ion cells and components, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 3224-3229.
- [128] H. Maleki, G. Deng, I. Kerzhner-Haller, A. Anani, J.N. Howard, Thermal stability studies of binder materials in anodes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 4470-4475.
- [129] B. Lestriez, Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries, *C. R. Chim.*, 13 (2010) 1341-1350.
- [130] S.F. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, M. Winter, Low cost, environmentally benign binders for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A320-A325.
- [131] P.A. Williams, G.O. Phillips, GUMS | Properties of individual gums A2 - Caballero, Benjamin, *Encyclopedia of food sciences and nutrition* (Second Edition), Academic Press, Oxford, 2003, pp. 2992-3001.
- [132] Los hidrocoloides, aditivos de alta funcionalidad, *TECNIFOOD*, la revista de la Tecnología Alimentaria, nº 90 Noviembre/Diciembre (2013).

- [133] S.F. Lux, M. Schmuck, S. Jeong, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, Li-ion anodes in air-stable and hydrophobic ionic liquid-based electrolyte for safer and greener batteries, *Int. J. Energ. Res.*, 34 (2010) 97-106.
- [134] W.R. Liu, M.H. Yang, H.C. Wu, S.M. Chiao, N.L. Wu, Enhanced cycle life of Si anode for Li-ion batteries by using modified elastomeric binder, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8 (2005) A100-A103.
- [135] J.S. Bridel, T. Azais, M. Morcrette, J.M. Tarascon, D. Larcher, Key parameters governing the reversibility of Si/carbon/CMC electrodes for Li-ion batteries, *Chem. Mater.*, 22 (2009) 1229-1241.
- [136] H. Buqa, M. Holzappel, F. Krumeich, C. Veit, P. Novák, Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 161 (2006) 617-622.
- [137] S.D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon, J.M. Tarascon, Si electrodes for Li-ion batteries: a new way to look at an old problem, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) A158-A163.
- [138] S.F. Lux, M. Schmuck, S. Jeong, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, Li-ion anodes in air-stable and hydrophobic ionic liquid-based electrolyte for safer and greener batteries, *Int. J. Energy Res.*, 34 (2010) 97-106.
- [139] I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin, A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries, *Science*, 334 (2011) 75-79.
- [140] R. Kuruba, M.K. Datta, K. Damodaran, P.H. Jampani, B. Gattu, P.P. Patel, P.M. Shanthi, S. Damle, P.N. Kumta, Guar gum: structural and electrochemical characterization of natural polymer based binder for silicon-carbon composite rechargeable Li-ion battery anodes, *J. Power Sources*, 298 (2015) 331-340.
- [141] M. Ling, Y. Xu, H. Zhao, X. Gu, J. Qiu, S. Li, M. Wu, X. Song, C. Yan, G. Liu, S. Zhang, Dual-functional gum arabic binder for silicon anodes in lithium ion batteries, *Nano Energy*, 12 (2015) 178-185.
- [142] M. Gaberscek, M. Bele, J. Drogenik, R. Dominko, S. Pejovnik, Improved carbon anode for lithium batteries pretreatment of carbon particles in a polyelectrolyte solution, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3 (2000) 171-173.

- [143] J. Drogenik, M. Gaberšček, R. Dominko, M. Bele, S. Pejovnik, Carbon anodes prepared from graphite particles pretreated in a gelatine solution, *J. Power Sources*, 94 (2001) 97-101.
- [144] M. Gaberšček, M. Bele, J. Drogenik, R. Dominko, S. Pejovnik, Improved carbon anode properties: pretreatment of particles in polyelectrolyte solution, *J. Power Sources*, 97–98 (2001) 67-69.
- [145] M. Bele, M. Gaberscek, R. Dominko, J. Drogenik, K. Zupan, P. Komac, K. Kocevar, I. Musevic, S. Pejovnik, Gelatin-pretreated carbon particles for potential use in lithium ion batteries, *Carbon*, 40 (2002) 1117-1122.
- [146] S. Pejovnik, R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, J. Jamnik, Electrochemical binding and wiring in battery materials, *J. Power Sources*, 184 (2008) 593-597.
- [147] R. Dominko, M. Gaberscek, M. Bele, J. Drogenik, E.M. Skou, A. Würsig, P. Novák, J. Jamnik, Understanding the role of gelatin as a pretreating agent for use in Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1058-A1062.
- [148] J. Drogenik, M. Gaberscek, R. Dominko, F.W. Poulsen, M. Mogensen, S. Pejovnik, J. Jamnik, Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: a performance and degradation study, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 883-889.
- [149] J.H. Lee, S. Lee, U. Paik, Y.M. Choi, Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance, *J. Power Sources*, 147 (2005) 249-255.
- [150] J.H. Lee, U. Paik, V.A. Hackley, Y.M. Choi, Effect of poly(acrylic acid) on adhesion strength and electrochemical performance of natural graphite negative electrode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 161 (2006) 612-616.
- [151] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, Evaluation on a water-based binder for the graphite anode of Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 138 (2004) 226-231.
- [152] F. Courtel, Y. Abu-Lebdeh, Use of xanthan gum as an anode binder for lithium secondary battery, National Research Council of Canada, PCT/CA2011/000450, 2011.

- [153] M. Gaberscek, M. Bele, S. Pejovnik, J. Drogenik, R. Dominko, A method for preparing a carbon anode for lithium ion batteries, PCT/SI2000/000020, 2001.
- [154] J. Wang, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, Behavior of some binary lithium alloys as negative electrodes in organic solvent-based electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 457-460.
- [155] B.A. Boukamp, G.C. Lesh, R.A. Huggins, All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 725-729.
- [156] M. Zeilinger, V. Baran, L. van Wüllen, U. Häussermann, T.F. Fässler, Stabilizing the phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ through lithium–aluminum substitution in $\text{Li}_{15-x}\text{Al}_x\text{Si}_4$ ($0.4 < x < 0.8$)-single crystal X-ray structure determination of $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ and $\text{Li}_{14.37}\text{Al}_{0.63}\text{Si}_4$, *Chem. Mater.*, 25 (2013) 4113-4121.
- [157] M.N. Obrovac, L.J. Krause, Reversible cycling of crystalline silicon powder, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A103-A108.
- [158] J. Li, J.R. Dahn, An in situ X-Ray diffraction study of the reaction of Li with crystalline Si, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A156-A161.
- [159] W. Sun, R. Hu, H. Zhang, Y. Wang, L. Yang, J. Liu, M. Zhu, A long-life nano-silicon anode for lithium ion batteries: supporting of graphene nanosheets exfoliated from expanded graphite by plasma-assisted milling, *Electrochim. Acta*, 187 (2016) 1-10.
- [160] Y. Zhou, H. Guo, Y. Yang, Z. Wang, X. Li, R. Zhou, W. Peng, Facile synthesis of silicon/carbon nanospheres composite anode materials for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.*, 168 (2016) 138-142.
- [161] B.D. Polat, O. Keles, Designing self-standing silicon-copper composite helices as anodes for lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 677 (2016) 228-236.
- [162] M.N. Obrovac, L. Christensen, Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A93-A96.
- [163] N. Liu, H. Wu, M.T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes, *Nano Lett.*, 12 (2012) 3315-3321.

- [164] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: status, prospects and future, *J. Power Sources*, 195 (2010) 2419-2430.
- [165] J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.E. Sung, S.M. Oh, Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A306-A309.
- [166] Z.D. Huang, K. Zhang, T.T. Zhang, R.Q. Liu, X.J. Lin, Y. Li, X.M. Feng, Q.B. Mei, T. Masese, Y.-W. Ma, W. Huang, Binder-free graphene/carbon nanotube/silicon hybrid grid as freestanding anode for high capacity lithium ion batteries, *Compos. Part A-Appl. S.*, 84 (2016) 386-392.
- [167] C.J. Wen, R.A. Huggins, Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system, *J. Solid State Chem.*, 37 (1981) 271-278.
- [168] S.C. Lai, Solid lithium-silicon electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 1196-1197.
- [169] H. Wu, Y. Cui, Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today*, 7 (2012) 414-429.
- [170] L.F. Cui, R. Ruffo, C.K. Chan, H. Peng, Y. Cui, Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes, *Nano Lett.*, 9 (2009) 491-495.
- [171] M. Uehara, J. Suzuki, K. Tamura, K. Sekine, T. Takamura, Thick vacuum deposited silicon films suitable for the anode of Li-ion battery, *J. Power Sources*, 146 (2005) 441-444.
- [172] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nature Nanotech.*, 3 (2008) 31-35.
- [173] T. Song, J. Xia, J.H. Lee, D.H. Lee, M.S. Kwon, J.M. Choi, J. Wu, S.K. Doo, H. Chang, W.I. Park, Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries, *Nano Lett.*, 10 (2010) 1710-1716.
- [174] M.H. Park, M.G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho, Silicon nanotube battery anodes, *Nano Lett.*, 9 (2009) 3844-3847.
- [175] J.L. Gómez Cámer, J. Morales, L. Sánchez, P. Ruch, S.H. Ng, R. Kötz, P. Novák, Nanosized Si/cellulose fiber/carbon composites as high capacity anodes for lithium-ion batteries: A galvanostatic and dilatometric study, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 6713-6717.

- [176] D. Shao, D. Tang, J. Yang, Y. Li, L. Zhang, Nano-structured composite of Si/(S-doped-carbon nanowire network) as anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 297 (2015) 344-350.
- [177] T. Morita, N. Takami, Nano Si cluster- SiO_x-C composite material as high-capacity anode material for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A425-A430.
- [178] J. Guo, C. Wang, A polymer scaffold binder structure for high capacity silicon anode of lithium-ion battery, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 1428-1430.
- [179] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C.F. Huebner, T.F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (2010) 3004-3010.
- [180] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Ozeki, Z.J. Han, K. Shimomura, H. Yui, Y. Katayama, T. Miura, Comparative study of sodium polyacrylate and poly(vinylidene fluoride) as binders for high capacity Si-graphite composite negative electrodes in Li-ion batteries, *J. Phys. Chem., C*, 116 (2012) 1380-1389.
- [181] L. Yue, L. Zhang, H. Zhong, Carboxymethyl chitosan: A new water soluble binder for Si anode of Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 247 (2014) 327-331.
- [182] X.H. Liu, J.W. Wang, S. Huang, F. Fan, X. Huang, Y. Liu, S. Krylyuk, J. Yoo, S.A. Dayeh, A.V. Davydov, In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon, *Nature Nanotech.*, 7 (2012) 749-756.
- [183] L. Leveau, B. Laïk, J.P. Pereira-Ramos, A. Gohier, P. Tran-Van, C.S. Cojocaru, Cycling strategies for optimizing silicon nanowires performance as negative electrode for lithium battery, *Electrochim. Acta*, 157 (2015) 218-224.
- [184] G.C. Avendaño-Romero, A. López-Malo, E. Palou, Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos, *Temas selectos de Ingeniería de Alimentos*, 7 (2013) 87-96.
- [185] I. Cameán, N. Cuesta, A.B. García, Datos sin publicar, 2016.

- [186] L. Fransson, T. Eriksson, K. Edström, T. Gustafsson, J.O. Thomas, Influence of carbon black and binder on Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 101 (2001) 1-9.
- [187] W. Zhang, P. Zuo, C. Chen, Y. Ma, X. Cheng, C. Du, Y. Gao, G. Yin, Facile synthesis of binder-free reduced graphene oxide/silicon anode for high-performance lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 312 (2016) 216-222.
- [188] P.P. Prosini, M. Carewska, F. Maroni, R. Tossici, F. Nobili, A lithium-ion battery based on LiFePO_4 and silicon/reduced graphene oxide nanocomposite, *Solid State Ionics*, 283 (2015) 145-151.
- [189] H. Tao, L. Xiong, S. Zhu, X. Yang, L. Zhang, Flexible binder-free reduced graphene oxide wrapped Si/carbon fibers paper anode for high-performance lithium ion batteries, *Int. J. Hydrogen Energy*.
- [190] L.S. Jiao, J.Y. Liu, H.Y. Li, T.S. Wu, F. Li, H.Y. Wang, L. Niu, Facile synthesis of reduced graphene oxide-porous silicon composite as superior anode material for lithium-ion battery anodes, *J. Power Sources*, 315 (2016) 9-15.
- [191] Pyrograf Products, Inc. www.pyrografproducts.com, 2016.