

ESTUDIO DE MATERIALES
BASADOS EN GRAFENO PARA
SU USO COMO ÁNODOS EN
BATERÍAS DE Li-IÓN



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS

Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica

Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química

Memoria de Tesis presentada por:

ÓSCAR ANDRÉS VARGAS CEBALLOS

Para aspirar al grado de “Doctor por la Universidad de Córdoba”

Córdoba, Octubre de 2013

TITULO: *Estudio de materiales basados en grafeno para su uso como ánodos en baterías de li-ión*

AUTOR: *Óscar Andrés Vargas Ceballos*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2014
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



TÍTULO DE LA TESIS: ESTUDIO DE MATERIALES BASADOS EN GRAFENO PARA SU USO COMO ÁNODOS EN BATERÍAS DE Li-IÓN

DOCTORANDO: Óscar Andrés Vargas Ceballos

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

El Ingeniero Químico Vargas Ceballos ha llevado a cabo con éxito el desarrollo de la Tesis Doctoral “*Estudio de Materiales Basados en Grafeno para su Uso Como Ánodos en Baterías de Li-Ión*”, bajo la dirección de los doctores abajo firmantes en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. El doctorando ha experimentado una formación continua tanto en la práctica experimental como en la discusión de los resultados obtenidos. Los objetivos marcados en el Proyecto inicial de la Tesis Doctoral se han cumplido de manera sobresaliente, obteniendo resultados relevantes que han dado lugar a la publicación de diversos artículos científicos en revistas internacionales de prestigio (2) y comunicaciones en congresos científicos (4). Entre ellos destacamos los siguientes:

1. O. A. Vargas C., A. Caballero, J. Morales, *Nanoscale* **2012**, 4, 2083 – 2092
2. O. Vargas, A. Caballero, J. Morales, G. A. Elia, B. Scrosati, J. Hassoun, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **DOI: 10.1039/C3CP53718H**

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 28 de Octubre de 2013

Firma de los directores

Fdo.: Julián Morales Palomino

Fdo.: Álvaro Caballero Amores

“*Caminante no hay camino*” dice el poeta “*se hace camino al andar*” continúa; y más que los sitios que se conocen, los monumentos que te impresionan y los paisajes que te deslumbran, el camino lo componen esas personas que te guían, las que uno guía, los que posan, e incluso los que salen como “ruido de fondo”, en las fotos; agregaría yo.

En esta etapa del camino la guía de los profesores Julián Morales y Álvaro Caballero ha sido fundamental, su acertada dirección ha contribuido de manera notable a mi formación científica. Extrañaré esos días en que Julián me invitaba a su despacho a “*hablar de ciencia*”.

Debo recordar también a los demás profesores del grupo: Julia (con quién conocí las rutas de *al-Ándaluz*), Lourdes, Luis, Manolo y Jesús. Así como a los demás compañeros, aquellos que empezaron antes la ruta y ahora son los doctores: Arrebola, Isa, Juanlu y Troco; los que cambiaron de ruta definitiva o temporalmente: Carlos y Pepi; los que estuvieron de paso: Silvia, Francisco, Soumeya y Mariela; y los que siguen en la lista de espera: Rafa, Jose, Noe y Almudena. Extrañaré las charlas de profunda filosofía, tanto como aquellas sin sentido que al calor de la comida, de una cerveza los viernes o de un cafecito cada mañana nos servían para recargar la pila.

Igualmente merecen mención los demás compañeros del departamento: Chari, Dikra, Rocío, Ivanna, Mery Angels, Freddy, Maricarmen, Maria José, Candela, Bernardo, Naci, Jose Ramón, Carmen, Maika, Dani, Manolo, Marta, Bee, Shadi, Uche, Gregorio. Y los compañeros de los otros departamentos: Cristina, Carlos, Alaín, Kaquisco, Marisa, Manolo Mora, Vicente, Susana, Puri, Isa, Nani, Carmen; debería nombrar a muchos más pero había que dejar algún espacio para la tesis.

Como “*todos los caminos llevan a Roma*” el mío no podía ser la excepción y me llevó al grupo de los profesores Scrosati y Pannero, gracias a ellos y sus *ragazzi*: Jussef, Judith, Peppe, Marco, Jessica, Ivanna, Carmen y compañía, esta tesis cuenta con calidad internacional. Y claro, Anita con quién descubrí los recovecos de la ciudad eterna.

La mención obligada de las personas que, al analizar algunas de las muestras de este trabajo, contribuyeron significativamente al desarrollo del mismo: Chari (ATG), Manolo Mora (Raman), Curro (microscopía), Juan Isidro (XPS), la profesora Teresa Centeno (análisis elemental) y el profesor Rodríguez-Castellón (XPS y TEM).

No puedo olvidarme de las personas que empezaron esta etapa del camino conmigo, gracias a la financiación de la *Fundación Carolina*, mis hermanos *Carolin*os y los que llegaron por intermedio de ellos, especialmente: Mara que se volvió una más de la familia, Ire mi hermana mexicana, Patty mi paraguaya favorita y Ro que ahora habla español mejor que nosotros, quienes también regresaron a continuar el doctorado a Córdoba. También a Vanessa, Marian, Dani, Miguel, Fran, Aleyda, Álvaro, Maru, Leslie, Rafa, César, Oscar y Don Diego. Quienes me hicieron reconocer que mi patria, *Latinoamérica*, es más grande que lo indican los límites geográficos y lo que nos imponen nuestros gobiernos.

Quiero mencionar también a la tripulación de ese “...*barco frágil de papel...*” Fercho, Cata, Pinto, Mata, Errika que me ganó en la carrera doctoral, y por su puesto Diana a quién le prometí un par de líneas en esta tesis y quién se lo ha ganado, no solo por los artículos que me ha conseguido sino porque ha sido un gran apoyo moral a este lado del charco.

Y si de apoyo se trata, especial mención merece la que ha caminado de la mano conmigo, quién me ha enseñado las rutas del Amor, quién ha remontado cuestas empinadas y caminos abruptos conmigo, Natalia, en cuyos ojos hechiceros encuentra paz este caminante.

Por último quiero recordar a las personas que han estado desde el comienzo del camino y que definitivamente estarán hasta el final: mis padres Doña Cene y Don Leo, mi hermana Lorena y mis sobrinas Maria Alejandra y Valeria, y claro a todos los Vargas y a todos los Ceballos, primas, primos, tías, tíos y la Abuela; quienes a la distancia me animaron, con cariño y entusiasmo, quienes me apoyaron desde el principio, aunque con lágrimas, a emprender esta aventura. Los resultados de esta tesis, y sobretodo el empeño y el esfuerzo puestos de mi parte para obtenerlos van dedicados por entero a ellos...

... A los míos

A los que pertenezco

A los que me esperan al otro lado del charco

A los que me animaron para aguantar de este lado

Índice

Resumen Global	5
Summary	23
1. Objetivos e Hipótesis	35
Objectives and Hypotheses	44
2. Introducción	49
2.1. Baterías de Ión Litio	52
2.1.1. Materiales Catódicos	56
<i>Óxidos Laminares de Metales de Transición</i>	57
<i>Materiales Tipo Espinela</i>	61
<i>Aniones Poli-Atómicos</i>	64
<i>Comparación entre Materiales Catódicos</i>	65
2.1.2. Materiales Anódicos	68
<i>Aleaciones con Litio</i>	69
<i>Óxidos y Otros Compuestos de Metales de Transición</i>	72
<i>Materiales Carbonáceos</i>	75
<i>Composites con Carbón de Aleaciones y Óxidos de Metales de Transición</i>	81
2.1.3. Electrolitos	83
<i>Electrolitos Líquidos Orgánicos</i>	83
<i>Formación de la Interfase Sólido-Electrolito (SEI)</i>	86

<i>Alternativas a los Electrolitos Líquidos Orgánicos</i>	91
2.2. Grafeno	93
2.2.1. Materiales Basados en Grafeno.....	98
2.2.2. Almacenamiento de Energía en GNS.....	101
2.3. Referencias	108
3. Materiales y Métodos	115
3.1. Síntesis de Materiales Anódicos	117
<i>Óxido Grafítico (GO)</i>	118
<i>Nano-láminas de Grafeno (GNS)</i>	119
<i>Composite γ-Fe₂O₃/GNS</i>	121
3.2. Materiales Electrónicos No Sintetizados	123
<i>LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄</i>	125
<i>LiFePO₄</i>	125
<i>Grafito</i>	126
3.3. Caracterización Estructural, Morfológica y Química	128
<i>Difracción de Rayos X</i>	129
<i>Espectroscopia Raman</i>	131
<i>Difracción de Electrones de Área Seleccionada</i>	133
<i>Superficie Específica</i>	134
<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	135
<i>Análisis Elemental</i>	137
<i>Análisis Termo-Gravimétrico</i>	138
<i>Espectroscopia Foto-Electrónica de Rayos X</i>	139

	<i>Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva</i>	140
3.4.	Estudio Electroquímico	141
	<i>Preparación de Electroodos y Celdas</i>	141
	<i>Técnicas Electroquímicas</i>	145
	<i>Semiceldas</i>	148
	<i>Celdas Completas</i>	149
	<i>Prelitiado de Ánodos</i>	150
3.5.	Referencias	152
4.	Results and Discussion	155
4.1.	Graphene Nanosheets as Anodes in Half Cells	157
4.1.1.	Background.....	157
4.1.2.	Synthesis and Characterization of Materials.....	164
4.1.3.	Structure, Texture and Composition of the Synthesized Graphene Materials.....	166
4.1.4.	Electrochemical Properties in Half Cells of the GNS.....	177
4.1.5.	Final Remarks.....	186
4.1.6.	References.....	187
4.2.	Graphene Nanosheets as Anodes in Full Cells	196
4.2.1.	Precycling of the Anode.....	197
4.2.2.	Anode Enhanced through Surface Treatment.....	205
	<i>Electrodes Preparation</i>	205
	<i>Electrochemical Performance</i>	206
4.2.3.	XPS Analysis of the SEI.....	214
	<i>Samples Preparation</i>	214

<i>Pristine Electrodes</i>	215
<i>Prelithiation of GNS</i>	218
<i>SEI Evolution on Cycling</i>	220
4.2.4. Final Remarks.....	227
4.2.5. References.....	228
4.3. Graphene Nanosheets /γ-Fe₂O₃ Composite as Anodes in Half and Full Cells	233
4.3.1. Synthesis and Characterization of the Composite.....	235
4.3.2. Structure, Composition and Morphology.....	238
4.3.3. Electrochemical Properties.....	246
4.3.4. Full Cell Configuration.....	252
4.3.5. Final Remarks.....	257
4.3.6. References.....	258
5. Conclusiones Generales	265
General Conclusions	272
6. Anexo	277

Resumen Global

Summary

En la presente memoria de Tesis Doctoral convergen dos de los temas más estudiados en la Ciencia de Materiales en los últimos años, como lo resalta la prestigiosa revista *Materials Today*¹. Las baterías de Li-ión son los dispositivos de almacenamiento de energía más utilizados en la moderna sociedad de consumo de tecnología e información. Este tipo de baterías ha llegado a desplazar a las baterías alcalinas, las de Cadmio y las de Níquel – hidruro metálico, en dispositivos móviles; además se perfilan como la opción más prometedora para alimentar los vehículos híbridos y eléctricos. El grafeno, y en particular sus propiedades vienen sorprendiendo a la comunidad científica desde los trabajos pioneros de Geim y Novoselov en 2004. Miles de artículos de investigación² han sido publicados desde entonces en diferentes temáticas y aplicaciones. En esta Tesis se emplean nanoláminas de grafeno (GNS) como electrodos en baterías de Li-ión, comenzando desde el estudio de este material preparado mediante diferentes rutas de síntesis y su evaluación en semiceldas frente a Li metálico, hasta la optimización del material para poder usarlo en configuración de celdas completas enfrentándolo a materiales catódicos comerciales. Esta última es sin duda la mayor aportación que la presente memoria ofrece al conocimiento del grafeno y su aplicación en batería de Li-ión. Los resultados obtenidos en los diferentes trabajos que conforman la memoria han sido divididos en tres partes: i) el estudio en semiceldas, ii) el posterior paso a celdas completas

¹Jhonatan Wood, The Top Ten Advances in Materials Science, *MaterialsToday* **11** (2008) 40 – 45

²Entre 2010 y 2012: 18083 artículos referidos al Grafeno, 2010 de los cuales se refieren al tema de Baterías y 706 son específicos de Baterías de Li-Ión. Fuente: base de datos Scopus.

y iii) el uso de nanoláminas de grafeno en combinación con un óxido de hierro.

Nanoláminas de Grafeno como Ánodos en Semiceldas

Las nanoláminas de grafeno se obtuvieron mediante reducción del óxido de grafeno, (GO), preparado por oxidación de grafito mediante un método modificado de Hummers, consistente en oxidar al grafito con KMnO_4 en un medio fuertemente ácido (H_2SO_4 y HNO_3 concentrados). Después de lavar con agua hasta neutralizar el pH del gel formado, se secó en estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. Mediante difracción de rayos X (DRX) se comprobó el incremento del espaciado basal (entre láminas contiguas del material) pues el pico característico del grafito (a 26° en 2θ) ha desaparecido y dado lugar a un pico a menor ángulo (11° en 2θ). La causa de este desplazamiento del espacio basal es la inserción entre las láminas de grafeno de grupos funcionales, principalmente grupos oxigenados. Este hecho fue también comprobado por técnicas de caracterización química como análisis elemental y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El análisis elemental mostró una composición global del material en la que la relación de C/O es 1.08, inferior al valor encontrado por XPS, 3.37, indicando así que los grupos funcionales oxigenados tienden a concentrarse más en la superficie. La inserción de estos grupos funcionales y la consecuente expansión del espacio basal generan una serie de defectos en la superficie de las láminas de grafeno oxidado que conforman el GO. La espectroscopía Raman permite conocer el grado de desorden superficial que ha adquirido el material mediante la relación de las intensidades de los dos picos principales D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) y G ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$). El pico D apenas

aparece en el grafito de tal manera que la relación I_D/I_G es cercana a cero; no obstante a medida que se introducen defectos en la superficie la relación se va haciendo mayor, presentando para el GO un valor de 0.89.

La reducción del GO se realizó mediante dos rutas diferentes. Por un lado se empleó la exfoliación térmica, que consiste en calentar el GO en atmósfera inerte de nitrógeno. La exfoliación se hizo a tres temperaturas diferentes: 300, 500 y 800 °C. La otra ruta fue mediante métodos químicos, utilizando agentes reductores en disolución acuosa. Se emplearon dos agentes reductores diferentes, el borohidruro de potasio KBH_4 y la hidracina N_2H_4 , ambos en reflujo durante seis horas y a temperaturas de reacción diferentes, 120 y 100 °C, respectivamente. Los materiales obtenidos comparten características generales; las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) muestran un material de bajo contraste indicando que su grosor es muy pequeño, el material presenta crecimiento micrométrico en las otras dos direcciones por lo que es válido afirmar que son nanoláminas. Sin embargo, el mayor contraste en algunas zonas de las imágenes muestran que dichas láminas están arrugadas y plegadas, características propias de las nanoláminas de grafeno. Otra característica común es la reducción del espacio basal pues el pico característico en DRX se presenta a $\sim 26^\circ$ (2θ), aunque este pico es menos intenso que el del grafito indicando que el material carbonáceo obtenido posee un alto grado de desorden. El desorden superficial también aumentó con la reducción del GO; los valores de I_D/I_G se sitúan entre 0.8 y 1.1 indicando que el tratamiento de reducción genera más defectos al ser removidos los grupos funcionales de entre las láminas de grafeno. Sin embargo, los grupos funcionales no son eliminados totalmente con relaciones de C/O entre 3.07 y 9.91, determinados por análisis elemental. El material sintetizado con N_2H_4 además presenta

Resumen Global

grupos funcionales nitrogenados y el sintetizado con KBH_4 está contaminado con potasio. En los materiales producidos térmicamente existe una correlación entre la temperatura de exfoliación y parámetros como el contenido de oxígeno y el espaciado basal. Ambos disminuyen al aumentar la temperatura. Los grafenos obtenidos por vía química presentan valores similares de espaciado, pero el sintetizado con N_2H_4 presenta valores mayores de C/O e $\text{I}_\text{D}/\text{I}_\text{G}$.

Para la evaluación de las propiedades como electrodos en baterías de Li-ión, las GNS se mezclaron con dos aditivos de diferente función: aglomerante (PVDF 15 %) y conductor (carbón Super P 5 %), y luego se depositaron sobre láminas de Cu. La configuración de semicelda consiste en medir las propiedades electroquímicas del electrodo de trabajo (electrodo basado en GNS) utilizando Li metálico como contra-electrodo. Los dos electrodos se separan mediante papel de fibra de vidrio Whatman impregnado en solución electrolítica, 1M de la sal LiPF_6 en una mezcla (1:1 p/p) de disolventes orgánicos (EC:DMC). La celda así formada se evalúa en régimen galvanostático a dos velocidades diferentes, 1C y C/5, donde C se refiere a la capacidad específica teórica del material. Ya que numerosos autores afirman que este tipo de carbones desordenados puede llegar a almacenar Li^+ en ambas caras de las láminas de grafeno, mientras que el grafito solo podría hacerlo en una, se ha establecido la capacidad teórica de las nanoláminas de grafeno como el doble de la del grafito. De esta manera, C en este caso equivale a 744 mAh g^{-1} , o lo que es lo mismo las celdas se ciclan a intensidades de corriente de 744 mA g^{-1} (1C) y 149 mA g^{-1} (C/5). El estudio electroquímico se llevó a cabo en un rango de potenciales entre 3.0 y 0.01 V. Aunque los materiales evaluados exhiben diferentes capacidades específicas también presentan características comunes, destacando las

siguientes: i) una capacidad específica inicial muy superior a la establecida como teórica, entre 850 y 2600 mAh g⁻¹; ii) los perfiles de descarga/carga se presentan como pendientes con una gran polarización en la carga; iii) una capacidad irreversible inicial muy alta, entre 1400 y 300 mAh g⁻¹, mayor para el material que exhibe la capacidad inicial más alta y menor para el de menor capacidad inicial y; iv) no alcanzan el estado estacionario hasta pasado una cantidad considerable de ciclos, especialmente los materiales que presentan mayor capacidad inicial.

El comportamiento electroquímico de los materiales producidos térmicamente guarda cierta relación con sus propiedades fisicoquímicas. Cuanto mayor es la temperatura de exfoliación más baja es la capacidad promedio, pero también lo es la capacidad irreversible. A mayor temperatura también hay menos grupos funcionales y el espacio basal, en consecuencia, se reduce; por lo que la presencia de grupos funcionales permite obtener capacidades más altas, aunque también actúan como catalizadores para la descomposición de electrolito en la superficie del electrodo dando lugar a la formación de una interfase sólido electrolito (SEI), que consume Li irreversiblemente. No se encuentra una correlación entre el rendimiento electroquímico y el desorden superficial (I_D/I_G). En cuanto a los materiales producidos con disolución acuosa, el producido con KBH₄ parece verse afectado por la contaminación con K, pues su rendimiento electroquímico es el peor junto con el producido a 800°C donde al final de 100 ciclos de descarga/carga (a C/5) solo se obtienen alrededor de 300 mAh g⁻¹ de capacidad. Lo opuesto ocurre con el producido con N₂H₄, su rendimiento es el mejor de todos los estudiados a las dos intensidades de corriente utilizadas; a 1C la capacidad de descarga al final del ciclo 100 es de 400 mAh g⁻¹ y a C/5 es de 750 mAh g⁻¹, casi tres veces la capacidad práctica del grafito. Entre

Resumen Global

las causas para el mejor rendimiento de este ánodo está el contenido de grupos funcionales, siendo el más alto de los materiales producidos con una relación C/O de 5.33, contando además con un contenido de Nitrógeno de 5.82 % (p/p). Los grupos funcionales nitrogenados aportan un aumento de la conductividad electrónica, pues la transferencia de carga es mayor del nitrógeno al carbono que del oxígeno al carbono.

Nanoláminas de Grafeno como Ánodos en Celdas Completas

Para esta parte del estudio se utilizó el grafeno obtenido con N_2H_4 , el que posee mejor rendimiento electroquímico en semiceldas. La configuración de la celda completa es lo más cercano a las baterías reales, pues en lugar de utilizar un contra-electrodo como el Li metálico se emplea un material catódico como los utilizados en las baterías comerciales. Actualmente la mayoría de baterías de Li-ión comerciales están compuestas de un ánodo de grafito y un cátodo de $LiCoO_2$; sin embargo, la toxicidad y precio del Co han hecho que poco a poco este material laminar sea reemplazado por otros materiales catódicos más benignos con el medio ambiente y con menor coste, entre ellos se encuentran los compuestos con estructura espinela como $LiMn_2O_4$ y $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, o el material con estructura olivino $LiFePO_4$. Para poder ensamblar una celda completa es necesario resolver los problemas que se han presentado en las semiceldas. El consumo irreversible de Li^+ en la formación de SEI en los primeros ciclos de carga/descarga se puede amortiguar en las semiceldas debido a la relativamente alta disponibilidad de Li^+ procedente del Li metálico. Al utilizar un cátodo como los mencionados anteriormente la disponibilidad inicial de Li^+ es menor, por lo tanto el consumo irreversible para la formación de SEI implica que el Li^+ del cátodo se consuma en una

extensión tal que luego no pueda proveer suficiente Li^+ para mantener la capacidad y, en consecuencia, la celda comience a fallar.

Una estrategia útil para superar estos problemas consiste en formar la SEI antes de medir las propiedades electroquímicas de la batería. En esta memoria, la SEI se ha formado mediante dos vías distintas. La primera ha sido por vía electroquímica. En una semicelda el electrodo de GNS se somete a un número de ciclos limitados utilizando una intensidad de corriente baja ($C/10$) parecida a la intensidad aplicada en la celda completa. Además, debe ser baja para permitir que los procesos de difusión y las reacciones de descomposición del electrolito se lleven a cabo en toda su extensión durante los ciclos ensayados. La otra forma de hacerlo es mediante un tratamiento superficial en el que se pone en contacto el electrodo de GNS con un trozo de Li metálico impregnado con el electrolito utilizado. El contacto genera un corto circuito; al descender el potencial se producen las reacciones de descomposición del electrolito que impregna el Li y cuyos productos se depositan sobre la superficie del electrodo formando la SEI. En ambos casos, se debería evitar o al menos reducir la formación posterior de SEI permitiendo así que la capacidad se mantenga durante más ciclos. El método electroquímico tiene como principal ventaja que, al hacerse lentamente, la SEI será más estable y más parecida a la que se forma de manera natural en las baterías; sin embargo, la lentitud del proceso es su mayor desventaja pues cada ciclo previo al ensamblaje de la celda completa puede durar más de 20 horas, lo cual no es atractivo desde el punto de vista práctico. El método por contacto es todo lo opuesto, por ser más rápido se considera más atractivo para aplicaciones comerciales, pero la SEI que se forma puede no ser tan estable.

Resumen Global

En nuestro estudio el electrodo de GNS sintetizado con N_2H_4 fue ensamblado en una celda de tres electrodos; estando los otros dos electrodos formados por Li metálico y el material catódico. El cátodo escogido para realizar las pruebas de celda completa es la fase espinela $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ que permite trabajar con potenciales de hasta 5 V.

Para la formación previa de la SEI se conectó al equipo galvanostato/potenciostato los colectores de corriente de la celda que estaban en contacto con el electrodo de GNS y con el Li. El ciclaje se llevó a cabo a $C/10$ (74 mA g^{-1}), entre 3.0 y 0.01 V manteniéndose dos ciclos completos y deteniendo el ciclaje a 0.23 V en la tercera descarga. El motivo para no detener el experimento al final de la descarga es dejar capacidad disponible para alojar los iones Li^+ provenientes del cátodo. En este caso la capacidad disponible rondaba los 450 mAh g^{-1} , capacidad suficiente si se tiene en cuenta que la relación de masa de cátodo a ánodo es de 3 y que la capacidad teórica de la espinela es de 146 mAh g^{-1} . Para estudiar la celda completa se desconecta el colector de corriente del Li y se conecta el de la espinela. La celda se cicla a una velocidad de $C/5$, en este caso C es referida a la capacidad teórica del cátodo, o sea a 29 mA g^{-1} ; la ventana de potencial es de 2.0 a 4.9 V. Los perfiles de carga/descarga de la celda muestran características comunes a ambos electrodos: i) en carga, hay una pequeña pendiente (unos 20 mAh g^{-1} de capacidad) entre 3.5 y 4.5 V correspondiente al ánodo; a continuación, y hasta el final del proceso, la curva muestra una meseta de potencial correspondiente al par redox Ni^{2+}/Ni^{4+} de la espinela a 4.6 V; ii) en descarga hay un descenso del potencial en forma de pendiente, comportamiento típico del GNS, que se extiende hasta una capacidad de $\sim 70 \text{ mAh g}^{-1}$ y un potencial de 3.35 V, el proceso de reducción del par Ni^{2+}/Ni^{4+} se debe dar en esta pendiente centrada a 2.7 V; para finalizar

dos pendientes más completan el perfil con cambio de inclinación a 2.53 V. La capacidad de carga inicial de la celda completa alcanza los 125 mAh g⁻¹, la primera descarga baja hasta 90 mAh g⁻¹. Al final del octavo ciclo la celda comienza a fallar y su capacidad cae rápidamente. La batería tiene una capacidad promedio de 100 mAh g⁻¹, un voltaje de trabajo de 3.75 V, en términos de densidad energética cerca de 400 Wh kg⁻¹, pero con una muy limitada vida útil. Para mejorar el rendimiento del electrodo de GNS (ánodo de la batería), el tratamiento en semicelda se extendió hasta la sexta descarga. Al igual que en el experimento anterior, la descarga se paró a los 0.23 V asegurando suficiente capacidad en el ánodo para almacenar Li⁺ proveniente de la espinela. Los perfiles de carga/descarga siguen siendo iguales; en cuanto a la capacidad inicial ésta es superior a la de la experiencia anterior, 165 mAh g⁻¹, y la vida útil mejora, pues hasta el ciclo 15 la capacidad se mantiene sobre los 80 mAh g⁻¹. Sin embargo, 15 ciclos no son suficientes para justificar el largo proceso previo de tratamiento al ánodo, menos aún cuando para alargar la vida útil del electrodo es necesario extender el proceso previo hasta la sexta descarga, en otras palabras casi una semana de pretratamiento para menos de dos semanas de utilidad.

Comprobada la poca utilidad de la creación previa de la SEI preciclando el electrodo de GNS, se procedió a implementar el método por contacto. El procedimiento se llevó a cabo en el interior de la caja de guantes, donde un trozo de Li metálico impregnado con electrolito se puso en contacto con el electrodo bajo una presión de 1 kg cm⁻² durante cinco minutos. Después de lo cual se ensambló la celda completa de dos electrodos, utilizando en esta ocasión LiFePO₄ como material catódico. Aunque el voltaje de este compuesto es inferior al de la espinela, posee mayor capacidad teórica (170 mAh g⁻¹).

Resumen Global

En celdas completas sin ningún tratamiento previo del electrodo de GNS, la capacidad inicial es de 150 mAh g^{-1} , pero la batería en la primera descarga solo suministra 30 mAh g^{-1} y disminuye al aumentar el número de ciclos. La suposición de que el cátodo se agotaría en el primer ciclo debido al consumo irreversible de Li^+ resultó válida y el tratamiento previo se hace necesario. La efectividad del tratamiento por contacto se comprueba en semiceldas y en celdas completas. En semiceldas la capacidad irreversible del GNS es de menos de 200 mAh g^{-1} frente a 1400 mAh g^{-1} sin someter al tratamiento de prelitiado. El mantenimiento de la capacidad también es mejor. Antes y después del tratamiento, el electrodo se sometió a una prueba de ciclaje potencio-dinámico con aceleración galvanostática (PCGA). Antes del tratamiento la curva muestra dos picos: uno a 0.8 V que la literatura asigna a la descomposición del electrolito y otro a 1.1 V , menos común pero que debe estar asociado al mismo proceso. Después del tratamiento la curva de PCGA ya no exhibe el pico de 1.1 V y el de 0.8 V ha disminuido su intensidad considerablemente, por lo que es válido pensar que no habrá formación de SEI en los ciclos posteriores, al menos de manera significativa. Para ensamblar las celdas completas las masas activas de los electrodos se ajustan teniendo en cuenta otra variable: la relación de capacidades promedio del electrodo negativo al electrodo positivo (N/P), tomando como capacidades promedio 600 mAh g^{-1} para el ánodo y 140 mAh g^{-1} para el cátodo. Lo ideal es operar con relaciones N/P cercanas a la unidad, aquí se evaluaron relaciones de 0.7, 1.0 y 2.9. En todos los casos las capacidades iniciales están entre 130 y 140 mAh g^{-1} y la capacidad irreversible es menor de 20 mAh g^{-1} . Cuando se utilizan relaciones N/P de 0.7 y 1.0 la capacidad cae por debajo de 80 mAh g^{-1} al décimo ciclo, mientras que al ciclo 50 la capacidad ya se sitúa por debajo

de 40 mAh g⁻¹. La celda con relación N/P de 2.9 es la que presenta mejor comportamiento electroquímico; al ciclo 20 todavía es superior a 100 mAh g⁻¹, aunque en el ciclo 50 ya ha caído hasta 65 mAh g⁻¹. La relación N/P que mejor se comporta es demasiado alta para una aplicación práctica. El comportamiento del electrodo de GNS en celdas completas se comparó con el de una celda ensamblada con un electrodo comercial de grafito y en ambos casos LiFePO₄ como cátodo. Señalar que el electrodo de grafito no requiere tratamiento de prelitado para que la celda trabaje correctamente. La capacidad inicial de esta última celda (con N/P = 0.7, capacidad promedio del grafito = 250 mAh g⁻¹) es de 135 mAh g⁻¹ y al final del ciclo 50 todavía es superior a los 100 mAh g⁻¹. El comportamiento errático del electrodo de GNS sugiere que la SEI formada no es tan estable, o que su proceso de formación es mucho más dinámico y consume mucho más Li⁺ a lo largo de los ciclos de carga/descarga. Todavía debe ser optimizado el proceso previo, pero se ha demostrado que el método por contacto permite obtener mejor rendimiento electroquímico, además de ser más rápido.

Para conocer las causas de la pérdida de capacidad experimentada por la celda preparada con GNS y LiFePO₄, se han llevado a cabo análisis por XPS para determinar la naturaleza de las especies químicas que conforman la SEI, su grosor y evolución con los continuos ciclos de carga/descarga. Se ha realizado la comparación con el electrodo de grafito comercial en las mismas condiciones, para saber si la evolución de la SEI es una condición determinante del rendimiento electroquímico. Los análisis se realizaron a los materiales de partida (electrodo de grafito y electrodo tratado de GNS), a la sexta carga (cuando todavía tienen capacidades similares) y a la carga 22 (cuando el electrodo de GNS ha comenzado a fallar). Se ha comprobado la formación de la SEI en el

tratamiento de contacto (prelitiación) por la aparición de picos a 290 eV (C 1s) y 532 eV (O 1s) que indican la formación de Li_2CO_3 . Asimismo se presenta un pico a 685 eV (F 1s) correspondiente a la formación de LiF; estos dos compuestos son los que típicamente se forman en electrodos de materiales carbonáceos por descomposición de electrolitos con sales de LiPF_6 y disolventes de carbonatos como el EC y el DMC utilizados en estas celdas. Los mismos materiales se forman en el electrodo de grafito al someterlo al tratamiento por contacto y después de la sexta carga. Los compuestos formados sobre el electrodo de GNS se mantienen después de la sexta carga. Sin embargo, el grosor de la SEI aumenta ya que la intensidad del pico a 285 eV (C 1s) que corresponde al material carbonáceo, principalmente, disminuye. De la carga 6 a la 22 se observa una disminución del grosor de la SEI, mientras que en el electrodo de grafito ocurre lo contrario. Una SEI delgada podría provocar la aparición de reacciones adicionales de descomposición del electrolito, al quedar más fácilmente expuesto el material carbonáceo al electrolito. Para comparar el grosor de las SEI formadas, los dos electrodos se sometieron a un bombardeo de la superficie con Ar^+ durante períodos de tiempo prolongados (perfiles de profundidad). Con este tratamiento se va eliminando progresivamente las capas externas del electrodo, en nuestro caso los productos que forman la SEI. Los resultados de estos perfiles de profundidad mostraron que en el electrodo de GNS su superficie original queda expuesta antes que en el electrodo de grafito, datos que demuestran que la SEI es más delgada en el electrodo de GNS.

Estudio de las Propiedades Electroquímicas de un Composite de GNS y γ -Fe₂O₃ Actuando como Ánodo en Semiceldas y Celdas Completas de Li-Ion

Los óxidos de metales de transición han sido considerados como materiales prometedores para ser usados como ánodos en baterías de Li-ion, al presentar capacidades superiores a la ofrecida por el grafito y siendo suministradas a voltajes relativamente pequeños, características que podrían cristalizar en el diseño de baterías con densidades de energía más elevadas. Sin embargo, estos óxidos presentan también algunos inconvenientes, entre ellos, la conductividad electrónica suele ser bastante baja y los continuos ciclos de carga/descarga implican cambios drásticos de volumen en las partículas del óxido. Las sucesivas expansiones y contracciones hacen que las partículas se pulvericen y se pierda conexión entre ellas y con el colector de corriente, agravando así el problema de conductividad y conectividad. El resultado es una retención de la capacidad muy pobre. La estrategia comúnmente implementada para soslayar estos inconvenientes es, además de usar mayor cantidad de aditivo aglomerante, adicionar un material conductor y que paralelamente pueda amortiguar los cambios de volumen. Los carbones pueden satisfacer ambos requisitos; las GNS además pueden aportar a la celda una capacidad específica adicional.

Para que el efecto beneficioso de las nanoláminas de grafeno sea mayor, estas se sintetizan simultáneamente con el óxido del metal. El óxido elegido en esta memoria ha sido el óxido de Fe, ya que posee una elevada capacidad y además es benigno con respecto al medio ambiente. La síntesis se efectuó en bomba hidrotermal a 150 °C, mezclando el GO con una sal de hierro (FeCl₃) en agua y agregando N₂H₄ como reductor del

Resumen Global

GO. El material obtenido se caracterizó exhaustivamente para asegurar qué fases están presentes. Los resultados de caracterización permiten asegurar que el óxido presente es la fase gamma del Fe_2O_3 , con estructura basada en la espinela (maghemita). Las imágenes de TEM permiten ver que las partículas de óxido no superan los 20 nm, encontrándose dispuestas sobre las nanoláminas de grafeno. Por análisis termo-gravimétrico se determinó el contenido de grafeno en un 18 % en peso.

Para estudiar sus propiedades electroquímicas, el composite es mezclado con un 5 % (p/p) de carbón conductor adicional y con un 15 % (p/p) de aditivo aglomerante, se depositó sobre una lámina de Cu como colector de corriente. Se evaluaron electrodos en la configuración de semicelda y en la de celda completa. Además, se evaluaron las propiedades electroquímicas de los componentes individuales (grafeno y óxido de Fe) obtenidos en las mismas condiciones que el composite. En semicelda de Li, las curvas de descarga/carga del composite combinan las características de sus componentes: la descarga presenta una pequeña meseta de potencial, que solo se presenta en el primer ciclo, a 1.8 V correspondiente a la inserción de Li^+ en la estructura espinela, seguido de una meseta más extensa ($\sim 800 \text{ mAh g}^{-1}$) a 0.8 V correspondiente a la reacción de conversión ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{ Li}^+ + 6 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Fe} + 3 \text{ Li}_2\text{O}$); el último proceso es el almacenamiento de Li^+ en las GNS con su pendiente característica. La capacidad inicial del composite, ciclado a una intensidad de corriente de 100 mA g^{-1} , fue de $\sim 2000 \text{ mAh g}^{-1}$, superior a la de sus componentes por separado $\sim 1600 \text{ mAh g}^{-1}$ el óxido y $\sim 1200 \text{ mAh g}^{-1}$ las nanoláminas. Así pues en términos de capacidad inicial queda comprobado el efecto sinérgico de ambos componentes cuando forman el composite. Sin embargo, la primera curva de carga ya reveló

un problema: la capacidad bajó a $\sim 1300 \text{ mAh g}^{-1}$, la curva está muy polarizada y apenas se identifica una pseudo meseta de potencial a 1.7 V; los componentes por separado también presentaron irreversibilidad desde el primer ciclo. En cuanto al rendimiento tras sucesivos ciclos, el composite perdió capacidad, y al final del ciclo 100 la capacidad fue de 500 mAh g^{-1} .

En cuanto al comportamiento electroquímico en celdas completas se utilizó LiFePO_4 comercial como cátodo, suministrando una capacidad inicial en torno a 140 mAh g^{-1} pero con una rápida caída en los primeros ciclos. Para mejorar el rendimiento del electrodo se utilizó de nuevo el tratamiento por contacto descrito en el apartado anterior. La relación de masas es tal (la del cátodo 4 veces la del ánodo) que la relación de capacidades promedio (N/P) es de 1. La capacidad inicial es similar a la de la celda sin tratamiento previo, pero la capacidad no cae tan drásticamente; la capacidad irreversible inicial es de menos de 20 mAh g^{-1} y hasta el ciclo 20 la capacidad se mantiene superior a los 120 mAh g^{-1} ; después de este ciclo y hasta el ciclo 50 la capacidad cae a 90 mAh g^{-1} . Con el método por contacto se logra alargar la vida útil del electrodo preparado del composite, alcanzando valores superiores a algunos de los descritos para óxidos de hierro más estudiados como la magnetita (Fe_3O_4) y la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). El rendimiento electroquímico todavía se puede mejorar aumentando la cantidad de composite en la celda. Para una relación N/P de 1.9 se logra mantener la capacidad por encima de 110 mAh g^{-1} hasta el ciclo 50, un comportamiento competitivo con el de los ánodos convencionales de grafito. A pesar de que para mantener la capacidad durante un mayor número de ciclos es necesario utilizar más cantidad de material, el composite de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /nanoláminas de grafeno es

Resumen Global

un sistema atractivo por el bajo contenido de grafeno necesario y el bajo coste y poca toxicidad de los óxidos de hierro.

In this PhD memory, converge two of the most studied topics in Materials Science in recent years, as highlighted by the prestigious magazine *Materials Today*³. The Li-ion batteries are the most commonly used energy storage devices in the consumer's modern society of information and technology. These batteries have replaced to the Cd-Ni and Ni-metal hydride batteries in mobile devices. They are also arising as the most promising option to provide energy for hybrid and electric vehicles. The graphene and specially its properties are surprising to the scientific community since the pioneering work of Geim and Novoselov in 2004. Thousands of research articles⁴ have been published since then, in different fields and applications. In this memory, graphene nanosheets (GNS) are used as electrodes in Li-ion batteries, starting from the study of this material obtained by different synthesis routes and the evaluation of its electrochemical properties against Li metal (half cell configuration) followed by its optimization to be used in full cell configuration against commercial cathode materials. The latter is undoubtedly a significant contribution since, to our knowledge, no reports have been published so far on the electrochemical behavior of graphene in real Li-ion batteries. The results obtained in the different studies that are part of this memory have been divided into three parts: i) the study in half cells, ii) the subsequent study in full cells and, iii) using graphene nanosheets in combination with iron oxide.

³Jhonatan Wood, The Top Ten Advances in Materials Science, *Materials Today* **11** (2008) 40 – 45

⁴ Between 2010 and 2012: 18083 papers about Graphene, 2010 of which are related to Batteries and 706 are specifically related to Li-Ion Batteries. Source: Scopus data base.

Summary

Graphene Nanosheets as Anodes in Half Cells

GNS were prepared by reduction of graphene oxide (GO) obtained from graphite oxidation by a modified Hummers' method, in which the graphite is oxidized with KMnO_4 in strong acid media (concentrated H_2SO_4 and HNO_3). After rinsing with water to neutralize the pH of the formed gel, it was dried at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h. The XRD patterns confirmed the formation of pure GO as revealed by an increased in the basal spacing, peak at 11 ° (2θ) compared with that at 26 ° (2θ). Such enlargement of the basal spacing is caused by the insertion of functional groups between carbon layers, mainly oxygenated groups. The latter was evidenced by chemical characterization techniques such as elemental analysis and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A C/O ratio of 1.08 was obtained by elemental analysis, lower than that obtained from XPS (3.37). This could indicate that a significant fraction of oxygen-based functional groups could be located on the surface. These functional groups generate defects on the surface of the oxidized graphene sheets which affect to the layer ordering. Raman spectroscopy can determine the degree of disorder through the ratio of the intensities of the two main peaks D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) and G ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), D peak is barely seen in the graphite so that the I_D/I_G ratio is close to zero; however, as surface defects are introduced the ratio becomes higher, for the GO it is 0.89.

GO reduction was carried out by two different routes. First, we used thermal exfoliation under inert nitrogen atmosphere at three different temperatures: 300, 500 and $800\text{ }^\circ\text{C}$. The other route was a wet chemistry procedure, i.e. by use of reducing agents in aqueous solution. Two different reducing agents were used, the KBH_4 and N_2H_4 , both under reflux for six hours and at different temperatures, 120 and $100\text{ }^\circ\text{C}$,

respectively. The graphenes share some general characteristics. The images of transmission electron microscopy (TEM) showed a low contrast material indicating that its thickness is very small; the material exhibited micrometer size in the other two directions so they are nanosheets. However, the greatest contrast in some areas of the images reflected that these sheets are wrinkled and folded, the characteristics of graphene nanosheets. Another common feature is the decrease of the basal spacing of GO, since the characteristic XRD peak occurs at $\sim 26^\circ$ in 2θ . Nevertheless this peak is less sharp than that for the graphite, indicating that the graphene was highly disordered. Surface disorder also increased after GO reduction since the calculated values of I_D/I_G ranged from 0.8 to 1.1. This means that the reduction treatment and the subsequent removal of functional groups generate additional defects on the surface of graphene sheets. However, the functional groups are not totally eliminated as evidenced by elemental analysis since C/O ratios ranged from 3.07 to 9.91. The material synthesized with N_2H_4 also showed nitrogen functional groups and that synthesized with KBH_4 was contaminated with potassium. The exfoliation temperature correlates well with parameters such as the oxygen content, it decreases with increasing temperature, and the basal spacing also decreases with temperature. The basal spacing of graphenes synthesized by chemical reduction have similar values, but the C/O and I_D/I_G ratios of graphene synthesized with N_2H_4 were higher.

To evaluate the electrochemical properties as electrodes in Li-ion batteries, the GNS were mixed with binder (PVDF 15 %) and conductive (Super P carbon 5 %) additives and, then coated on Cu foils. The half cell configuration was built by two electrodes, GNS and Li metal as working and counter electrodes, respectively, separated by Whatman glass fiber

Summary

paper soaked in electrolyte solution, 1M LiPF₆ in a mixture (1:1) of organic solvents (EC:DMC). The cell was tested under galvanostatic regime at two different rates, 1C and C/5, C referred to the theoretical capacity of graphene. Since many authors claim that graphene can store Li⁺ on both sides of the layers, the theoretical capacity of GNS is twice that of graphite. So C is 744 mAh g⁻¹, i.e. cells are cycled at current intensities of 744 mA g⁻¹ (1C) and 149 mA g⁻¹ (C/5). The electrochemical study was carried out between 3.0 and 0.01 V. Despite of the differences in specific capacities, the tested graphenes share common characteristics, these are: i) an initial specific capacity higher than the theoretical value, between 850 and 2600 mAh g⁻¹, ii) the discharge/charge profiles are slope-shaped with a large charge polarization; iii) a high initial irreversible capacity, from 1400 to 300 mAh g⁻¹, the higher the initial capacity, the higher the irreversibility; iv) the steady state was reached after many cycles, especially with those graphenes which exhibited higher initial capacity.

A correlation between the electrochemical properties and thermal exfoliation temperature was observed. The higher the exfoliation temperature the lower was the average capacity, and thus the irreversible capacity. At higher temperatures there are fewer functional groups and the basal spacing, therefore, is reduced, so the presence of functional groups allows for higher capacity, but also act as catalysts for the decomposition of electrolyte at the electrode surface resulting in the formation of a solid electrolyte interphase (SEI), which irreversibly consumes Li. No correlation between the electrochemical performance and surface disorder (I_D/I_G) was found. Regarding to graphenes obtained in aqueous solution, that produced with KBH₄ seems to be affected by contamination with K, because its electrochemical performance is the

worst, together with that produced at 800 ° C. For these graphenes at the end of 100th cycle (at C/5) the delivered capacity was only ca. 300 mAh g⁻¹. By contrast, the best performance was observed for the graphene obtained with the N₂H₄. At 1C the delivered capacity at the end of the 100th cycle was 400 mAh g⁻¹ and at C/5 750 mAh g⁻¹, about three times the practical capacity of graphite. Among the reasons for the better performance of this electrode are: its high content of functional groups (C/O of 5.33) and also its nitrogen content, 5.82% (w/w). Nitrogen functional groups provide increased electronic conductivity, since charge transfer is greater between carbon and nitrogen than between oxygen and carbon, for example.

Graphene Nanosheets as Anodes in Full Cells

For this section, we used the best performing graphene in half cells i.e. that synthesized with N₂H₄. Full cell configuration is closer to real batteries, because instead of using a reference electrode as Li metal, the counter electrode is a commercial cathode material. Currently, most Li-ion batteries are composed of a commercial graphite anode and a LiCoO₂ as cathode; however, Co toxicity and price have made this material gradually be replaced by other cathode materials, more environmental friendly and cheaper, including spinels as LiMn₂O₄ and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ or olivine structure as LiFePO₄. In order to assemble a full cell it is necessary to overcome the drawback described in the half cell study, the irreversible consumption of Li⁺ in the formation of SEI. Unlike half cell configuration in which there is a high availability of Li⁺ from the metal, by using a cathode as the above mentioned, the available amount of Li⁺ is smaller. Therefore, the irreversible consumption of Li⁺ to form the SEI

Summary

implies cathode depletion, to such an extent that it is not able to provide sufficient Li^+ to sustain a high capacity and, consequently, the cell starts to fail.

A useful strategy to overcome this drawback is to form the SEI before the battery start to work. In this study the SEI has been formed in two different routes. By electrochemical procedures, the GNS electrode is cycled vs. Li in a half cell configuration. The current density is low (C/10) to allow diffusion processes and electrolyte decomposition reactions in the first few cycles. The other way is through a surface treatment by contacting GNS electrode with a piece of Li metal impregnated with the electrolyte. The contact generates a short circuit and at lower potentials the electrolyte decomposition reactions occur, and the electrode is coated with the decomposition products forming the SEI. The main advantage of the electrochemical method is that the SEI possesses similar characteristics to that formed on cycling. The slowness is its main disadvantage as the SEI formation takes over 20 hours, too much to be attractive from a practical point of view. The contact method is faster and more attractive for commercial applications, but the SEI formed could be less stable.

For the electrochemical formation of the SEI we used a three-electrode cell, with GNS, Li metal and cathode material as electrodes. The cathode chosen for full cell testing was the spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ that can work up to 5 V of potential. For the prior formation of the SEI, the GNS and the Li electrodes were connected to the galvanostat/potentiostat instrument. The cycling was conducted at C/10 (74 mA g^{-1}) between 3.0 and 0.01 V for two complete cycles and stopped at 0.23 V in the third discharge. The reason to stop the cycling before the end of the third

discharge is to leave enough capacity available for the Li^+ intake from the cathode. In this case the available capacity was about 450 mAh g^{-1} , enough capacity taking into account that the mass ratio of cathode to anode is 3 and the theoretical capacity of the spinel is 146 mAh g^{-1} . To study the full cell, the Li electrode was disconnected and the spinel electrode is connected. The cell is cycled at $C/5$, in this case C is referred to the theoretical capacity of the cathode, i.e. a current intensity of 29 mA g^{-1} , the potential window is 2.0 to 4.9 V. Profiles of charge/discharge of the cell showed common feature of both electrodes: i) there is a small charge slope (about 20 mAh g^{-1} capacity) between 3.5 and 4.5 V followed by a plateau associated to the oxidation of Ni^{2+} to Ni^{4+} ; ii) in discharge, there is a slope centered at 2.7 V, with a capacity of ca. 70 mAh g^{-1} which is assigned to the reverse reaction. The initial charge capacity of the full cell was 125 mAh g^{-1} , the first discharge goes down to 90 mAh g^{-1} . At the end of the eighth cycle the cell begins to fail and capacity drops rapidly. The battery has an average capacity of 100 mAh g^{-1} , a working voltage of 3.75 V, in terms of energy density almost 400 Wh kg^{-1} , but with a very limited cycle life. To improve the performance of the anode, the precycling in half cell was extended until the sixth discharge, as in the previous experiment it was stopped at 0.23 V in order to ensure enough capacity in the GNS electrode to store Li^+ from spinel. Profiles of charge/discharge were similar, the initial capacity higher, 165 mAh g^{-1} and the cycle life slightly better because at cycle 15th, the delivered capacity was ca. 80 mAh g^{-1} . However, 15 cycles are not enough to justify the long treatment process; in other words almost a week of pretreatment for less than two weeks of effective work.

Once demonstrated the low effectiveness of precycling treatment, we proceeded to implement the contact method. The procedure was carried

Summary

out inside the glove box, a piece of metal Li was impregnated with electrolyte and contacted with the GNS electrode, under a pressure of 1 kg cm^{-2} during five minutes. After this treatment, the full cell was assembled, using LiFePO_4 as cathode material, this material has a lower working voltage than the spinel but it has higher theoretical capacity (170 mAh g^{-1}) and also exhibits a greater stability.

The initial charge capacity of full cells without any pretreatment of the GNS electrode was ca. 150 mAh g^{-1} , but the first discharge was only 30 mAh g^{-1} with a continuous drop on cycling. Thus, the assumption that the cathode is depleted in the first cycle, due to irreversible consumption of Li^+ was valid and the pretreatment become necessary. The effectiveness of contact treatment was checked in half and full cells. In half cell, the irreversible capacity was less than 200 mAh g^{-1} vs. 1400 mAh g^{-1} of the untreated electrode. The capacity retention was also better. Before and after treatment, the GNS electrode was subjected to a potentiodynamic cycling with galvanostatic acceleration (PCGA) test. Before treatment, the PCGA curve showed two peaks one at 0.8 V which literature assigns to decomposition of the electrolyte; the other peak at 1.1 V is less common but must be associated with the same process. After treatment, the peak at 0.8 V disappeared and the intensity of the peak at 1.1 V notably decreased. Thus, it is valid to think that there will be no-formation of SEI in subsequent cycles, at least not to a great extent. To assemble the full cell, the weight of the electrodes were adjusted to account for other variables: the ratio of average capacity of the negative electrode to the positive electrode (N/P), based on the average capacities 600 mAh g^{-1} for the GNS electrode and 140 mAh g^{-1} for LiFePO_4 . Ideal operation should be with N/P ratios close to one; here we evaluated ratios of 0.7, 1.0 and 2.9. In all cases the initial charge capacities were between

130 and 140 mAh g⁻¹ (referred to cathode material, LiFePO₄) and irreversible capacity is lower than 20 mAh g⁻¹. For the N/P of 0.7 to 1.0 the capacity faded below 80 mAh g⁻¹ at the 10th cycle, at the 50th cycle below 40 mAh g⁻¹. With N/P ratio of 2.9 the cell performed better 100 mAh g⁻¹ at the cycle 20 and 65 mAh g⁻¹ at the cycle 50. The best performing N/P ratio is too high for practical application. The GNS full cell was compared with a cell assembled with all-commercial electrodes, graphite and LiFePO₄ (with N/P = 0.7, the average capacity of graphite = 250 mAh g⁻¹). The initial capacity of this latter cell is 135 mAh g⁻¹ and at the end of cycle 50 it is still higher than 100 mAh g⁻¹. Anode erratic behavior suggests that SEI formed on graphene electrode is not as stable, or that its formation process is much more dynamic and Li⁺ is irreversibly consume along many charge/discharge cycles. The pretreatment has to be optimized yet, but it has been shown that the contact method allows for better electrochemical performance.

XPS analysis was carried out in order to find the cause of the capacity fading of the cell made with graphene and LiFePO₄. This technique allows determining the nature of the chemical species which form the SEI and its thickness and evolution through the charge/discharge cycles. For comparison a similar study was undertaken with the graphite electrode to check if the SEI evolution is a key factor for the cell operation. The spectra were recorded for the starting electrodes (pristine graphite electrode and GNS electrode lithiated under contact with Li), both electrodes at the sixth charge (when they still have similar capacities) and at the 22nd charge (when the GNS electrode has begun to fail). We have demonstrated the SEI formation through contact treatment by the appearance of peaks at 290 eV (C 1s) and 532 eV (O 1s) indicating the formation of Li₂CO₃, as well as the apparition of the peak

Summary

at 685 eV (F 1s) corresponding to the formation of LiF. These two compounds are typically formed on electrodes made from carbonaceous materials by decomposition of electrolyte salts like LiPF₆ and carbonate solvents as EC and DMC, used in these cells. The same compounds are formed on the graphite electrode under contact with Li and after the sixth charge. After the sixth charge the SEI composition of the GNS electrode was similar but somewhat thicker, as deduced from the peak at 285 eV (C 1s). From the 6th to the 22nd charge, the SEI of the GNS electrode becomes thinner in contrast with that of the graphite electrode which becomes thicker. A very thin SEI could cause further electrolyte decomposition reactions, since the carbonaceous matrix is exposed at a larger extension to the electrolytes. XPS depth profile analysis confirmed this behavior.

Graphene Nanosheets / γ -Fe₂O₃ Composite as Anodes in Half and Full Cells

Transition metal oxides have been considered as promising materials for use as anodes in Li-ion batteries. They store Li reversibly; have higher capacities than graphite and the potential versus Li metal is relatively low. However, these oxides have some disadvantages, electron conductivity tends to be low and the continuous charge/discharge cycles produce volume changes in the oxide particles. The successive expansions and contractions cause the particles to pulverize and loss of interparticle and current collector connection with a subsequent failure in the cell operation. The strategy commonly implemented to avoid these drawbacks is, besides using more binder additive, adding a conductive material and a material that acts as a buffer of volume changes. Carbon

materials possess these two properties, a high conductivity and their porosity can absorb changes in volume of the oxide particles. Moreover, GNS can provide additional capacity.

To make higher the beneficial effect of GNS, they are synthesized in the same pot with the iron oxide. The synthesis is performed in autoclave at 150 °C, mixing GO with an iron salt (FeCl_3) in water and adding N_2H_4 as reducing agent. The phase formed is maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with a defective spinel structure. TEM images showed oxide particles of ca. 20 nm over the GNS. The amount of graphene determined by TG analysis was 18 %.

To study the electrochemical properties in Li cells, the composite was mixed with 5 % (w/w) carbon black and 15 % (w/w) binder additive and then deposited on Cu foil. Electrodes were evaluated in the half cell and full cell configuration; besides, the electrochemical properties of the individual components, synthesized in autoclave under the same conditions used in the composite preparation, were evaluated separately. In half cells, the discharge/charge curves of the composite combine the characteristics of its components; the discharge has a small plateau potential, which only occurs in the first cycle, at around 1.8 V corresponding to the insertion of Li^+ into the spinel structure, followed by a more extended ($\sim 800 \text{ mAh g}^{-1}$) plateau at 0.8 V corresponding to the conversion reaction ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{Li}_2\text{O}$), the last process is the storage of Li^+ in GNS and has a characteristic slope-shaped curve. The initial capacity of the composite, cycling at a current density of 100 mA g^{-1} , was ca. 2000 mAh g^{-1} , higher than that of its individual components $\sim 1600 \text{ mAh g}^{-1}$ for the oxide and $\sim 1200 \text{ mAh g}^{-1}$ for the nanosheets. So, in terms of initial capacity, the combination of GNS and

Summary

iron oxide is beneficial. However, the capacity of first charge was only 1300 mAh g⁻¹, the curve highly polarized and only a pseudo plateau at 1.7 V was identified. In terms of performance, the composite lost capacity on cycling; at the end of 100th cycle the capacity was 500 mAh g⁻¹.

This composite was used in full cells with LiFePO₄ as cathode; the initial capacity was around 140 mAh g⁻¹ but rapidly faded. To make the electrode suitable for this configuration, we implemented the contact treatment described in the previous section. The mass ratio (cathode mass 4 times that of the anode) is such that the average capacity ratio (N/P) equals 1. The initial capacity was similar to that of the untreated electrode, but the capacity retention was better; the initial irreversible capacity was less than 20 mAh g⁻¹, at the cycle 20, the capacity was 120 mAh g⁻¹ and at 50th cycle, 90 mAh g⁻¹. With the contact method the cycling life of the composite electrode improved, delivering capacity values higher than those reported for some of the most studied iron oxides such as magnetite (Fe₃O₄) and hematite (α -Fe₂O₃). However, the electrochemical performance can still go to better. Increasing the amount of composite in the cell (cathode mass/anode mass = 2.2) to an N/P ratio of 1.9, it was possible to maintain the capacity above 110 mAhg⁻¹ up to the cycle 50, behavior which is comparable to that of conventional graphite electrodes. Despite of the need of using a higher amount of composite to improve the cycle life, γ -Fe₂O₃/graphene nanosheets is an attractive option due to the low content of graphene needed and the low cost and toxicity of iron oxides.

1. Objetivos e Hipótesis

Objectives and
Hypotheses

La presente memoria de Tesis Doctoral se encuadra en la línea de investigación “**Materiales Avanzados para Baterías Recargables**” que desarrolla actualmente el grupo **FQM-175** de la **Universidad de Córdoba**. Los trabajos realizados han contribuido en el desarrollo de los proyectos MAT2008-03160 y MAT2011-27110 financiados por el Ministerio de Educación y Ciencia de España.

Los dispositivos electrónicos portátiles han experimentado un gran auge en los últimos tiempos, combinando menor tamaño y mejores prestaciones. Estos avances tecnológicos han sido posibles gracias, entre otros factores, al desarrollo de las baterías de ión Litio (también denominadas Li-ion). Prácticamente todos los dispositivos electrónico las emplean, desde los ordenadores portátiles, cámaras fotográficas y reproductores de música, hasta las más modernas tabletas, libros electrónicos y teléfonos móviles inteligentes. Tanto su creciente demanda y nuevos retos como su empleo en sistemas de transporte (vehículos híbridos y eléctricos) les exigen mayor capacidad y uso más duradero, menores tiempos de carga y generar menor impacto ambiental. Para satisfacer estos requerimientos es necesario que la batería posea buenas propiedades de ciclaje, altas densidades de energía (combinando voltaje con capacidad), altos valores de potencia (capaces de soportar altas densidades de corriente), y que sean más seguras, competitivas económicamente y respetuosas con el medio ambiente. El descubrimiento en los últimos años de nuevos materiales para la preparación de electrodos alternativos a los convencionales permite prever que estos requisitos pueden ser cumplidos progresivamente. De

Objetivos e Hipótesis

entre estos nuevos materiales, destaca principalmente una forma de carbón conocida como "grafeno".

Las propiedades del grafeno han venido sorprendiendo a la comunidad científica desde que en 2004 Geim y Novoselov publicaran su estudio. Sus hallazgos les valdrían para ganar el premio Nobel de Física en 2010. La gran conductividad del grafeno ha hecho que se le considere como el sustituto ideal del Si en aplicaciones electrónicas y la capacidad de almacenar Li^+ en sus dos caras le confiere una capacidad específica del doble que el grafito, al poder formar estructuras LiC_3 . Aunque la capacidad teórica es de 744 mAh g^{-1} , con modificaciones de la superficie o como aditivo con otros materiales, como los óxidos de metales de transición, se pueden lograr capacidades superiores y el mantenimiento de las propiedades electroquímicas con el ciclaje.

El objetivo principal de esta Tesis, como del grupo de investigación en el que se ha realizado, es ***contribuir al conocimiento de materiales con alto rendimiento electroquímico, de tal manera que puedan ser aplicables en baterías de Ión-litio***. Este objetivo se persigue desde dos puntos de vista. Por un lado el académico, para alcanzar una mejor comprensión de los materiales implicados, sus propiedades y los fenómenos que experimentan. Por otro lado se aborda con una perspectiva aplicada, intentando desarrollar nuevos materiales con características atractivas que puedan llegar a ser utilizados como electrodos en baterías comerciales.

Esta memoria se centra en el estudio de materiales basados en grafeno producidos por diferentes vías, el análisis de sus propiedades, los fenómenos que experimentan y principalmente su actuación como electrodos en baterías de ión Litio. Los objetivos específicos que se

persiguen, las hipótesis que se plantean para alcanzarlos, así como las secciones de la memoria donde los objetivos son alcanzados, se enuncian a continuación:

Objetivo 1

Sintetizar materiales basados en grafeno con unas características tales que puedan ser usados como electrodos en baterías de Li-ión.

Hipótesis 1

Los materiales basados en grafeno como las nanoláminas de grafeno (GNS) conservan algunas de las sorprendentes propiedades que exhibe el grafeno, presentando una conductividad alta. Dado que las láminas de grafeno no se encuentran apiladas de manera totalmente ordenada, como en el grafito, es posible que el almacenamiento de iones Li^+ en estos materiales se haga en las dos caras de cada lámina individual de grafeno. En consecuencia, un electrodo formado por GNS debería alcanzar capacidades de descarga superiores a las exhibidas por el grafito, cuya capacidad teórica es de 372 mAh g^{-1} .

Esta hipótesis se comprueba en todos los trabajos derivados de la Tesis doctoral, especialmente en la sección 4.1. En esta sección se pone de manifiesto que materiales basados en grafeno producidos por diferentes vías tienen diferente comportamiento electroquímico, por lo general aceptable en términos de capacidad y mantenimiento de la capacidad, en todo caso con capacidades superiores al grafito.

Objetivos e Hipótesis

Objetivo 2

Encontrar una correlación entre las características físico-químicas de los materiales basados en grafeno sintetizados, con su comportamiento en semiceldas de ión Litio.

Hipótesis 2

Las propiedades que hacen del grafeno un material sorprendente y versátil se modifican al incrementarse el número de láminas, los defectos superficiales y la composición química de cada lámina. Los materiales basados en grafeno tienen defectos en su superficie y cuentan con numerosos grupos funcionales oxigenados, hidrogenados y en algunos casos incluso nitrogenados. Debe ser posible encontrar propiedades que permitan diseñar un electrodo, con materiales basados en grafeno, que ofrezca un buen rendimiento electroquímico. De tal manera que cuando se plantee su producción masiva, no sea necesario seguir una receta estricta sino que se pueda obtener por diferentes vías un material con las características apropiadas para obtener el desempeño electroquímico requerido.

La correlación de las características físico-químicas, en términos de estructura, morfología y composición química, con el rendimiento en semiceldas de ión Litio se recoge en la sección 4.1.

Objetivo 3

Encontrar las condiciones óptimas en las que los materiales basados en grafeno y sus composites se adaptan mejor a la configuración de celdas

completas, con miras a ensamblar baterías de Li-ión más cercanas a la realidad comercial.

Hipótesis 3

Si bien existen varios inconvenientes al ensamblar una celda completa con un material carbonáceo, también es cierto que existen métodos de activación superficial que permiten mitigarlos y garantizar un desempeño aceptable del material en la batería. La mayoría de disolventes orgánicos experimentan descomposición a bajos potenciales, donde los materiales carbonáceos, como las nanoláminas de grafeno, catalizan esta descomposición. Los productos de descomposición se depositan sobre el electrodo formando una *interfase sólido electrolito* (conocida como SEI, por su acrónimo en inglés), que protege el sistema de una futura descomposición del electrolito, permite el paso de Li^+ y evita el paso de electrones. Sin embargo, su formación implica el consumo irreversible de Litio. Puesto que el contenido de Li es limitado en el material catódico, la formación de la SEI es difícil y se originan bajas capacidades al ciclar la batería. Una manera de reducir el consumo de Li originado por la formación de la SEI es producirla antes de ensamblar la celda completa.

En la sección 4.2 se prueban diferentes métodos de formación previa de la SEI y se ensamblan celdas completas para comprobar su efectividad.

Objetivo 4

Establecer las diferencias que existen entre las SEI formadas por la descomposición de electrolito en electrodos de grafito comerciales y de

Objetivos e Hipótesis

nanoláminas de grafeno, estudiando cómo se afecta el rendimiento electroquímico con la formación de esta interfase.

Hipótesis 4

Aunque la mayoría de autores encuentran capacidades superiores con electrodos de materiales basados en grafeno que con electrodos de grafito, las propiedades de ciclaje de estos últimos siguen siendo indiscutiblemente mejores. La extensión de la SEI que se forma en las celdas con ánodos de nanoláminas de grafeno es mayor y se produce en varios de los ciclos iniciales, en vez de solo en el primero como ocurre con el grafito. Esto sugiere que el proceso de formación de la SEI en materiales basados en grafeno es un proceso más dinámico y menos controlable. La caracterización de la superficie de electrodos hechos con ambos materiales puede aportar un mayor conocimiento sobre este fenómeno.

En la sección 4.2 se establecen las diferencias que existen en la SEI formada por electrodos de grafito y de nanoláminas de grafeno y cómo estas diferencias afectan al rendimiento electroquímico del electrodo basado en nanoláminas de grafeno.

Objetivo 5

Mejorar las propiedades electroquímicas, como ánodos en baterías de ión Litio, de óxidos de metales de transición mediante la formación de mezclas binarias con materiales basados en grafeno (composites).

Hipótesis 5

Aunque los óxidos de metales de transición exhiben capacidades superiores al tradicional electrodo de grafito, estos óxidos experimentan cambios de volumen durante los sucesivos ciclos de carga y descarga. Tales cambios de volumen llevan a la pulverización del material y a la desconexión de las partículas entre sí y con el colector de corriente. En términos prácticos la capacidad del electrodo comienza a decaer rápidamente. Para evitar este inconveniente se puede utilizar una matriz que amortigüe los cambios de volumen y que además aporte conducción electrónica al composite. Los materiales basados en grafeno, debido a sus propiedades conductoras y gran área superficial, pueden amortiguar los cambios de volumen sufridos por el óxido metálico, aumentar la conductividad electrónica y como resultado la capacidad del electrodo para almacenar Litio.

El efecto positivo, en cuanto a capacidad y mantenimiento de esa capacidad, de la formación de un composite con nanoláminas de grafeno y un óxido de hierro se demuestra en la sección 4.3.

Objectives and Hypotheses

The main objective of this Thesis, inserted in the research field of the group in which it has been done, is ***to contribute to the knowledge of graphene based materials to be used as electrodes in lithium-ion batteries***. This objective is pursued from two points of view. On the academic point of view, to reach a better understanding of the materials involved, their properties and phenomena they undergo. The second point of view is related with their potential applications as electrodes in real Li-ion batteries, in this case the Li electrode must be replaced by a Li-containing material suitable to be used as electrodes in commercial batteries.

The specific objectives pursued, the hypotheses put forward to achieve them, as well as the document sections where the objectives are achieved, are listed below:

Objective 1

To synthesize graphene based materials with appropriate properties to be used as electrodes in Li-ion batteries.

Hypothesis 1

Graphene based materials such as graphene nanosheets (GNS) retain some of the surprising properties exhibited by graphene (formed by a single C layer), for example a high conductivity. Since layer stacking is not completely ordered, as found in well crystallized graphite, Li⁺ storage in GNS may occur on both sides of each individual layer. Consequently, an electrode made from GNS should provide discharge capacities higher

than those exhibited by graphite with a theoretical capacity of 372 mAh g⁻¹.

This hypothesis was proved in all the studies related with this Thesis, especially those in section 4.1. In this section we demonstrate that graphene based materials produced by different routes have different electrochemical performances, but the capacity delivered by these systems is higher than that of graphite.

Objective 2

To find a correlation between physicochemical properties of the synthesized graphene based materials with their behavior in lithium half cells.

Hypothesis 2

The properties that make graphene a surprising material are modified by increasing the number of layers, surface defects and chemical composition of each layer. Graphene based materials are composed of several graphene layers, with defects on its surface and with a lot of oxygen, hydrogen and in some cases even nitrogen functional groups. The search of properties appropriate for designing good performance electrodes, including synthesis methods, is a goal of first importance of this memory.

The correlation between physicochemical characteristics, in terms of structure, morphology and chemical composition and the performance in lithium half cells was carried out in section 4.1.

Objectives and Hypotheses

Objective 3

To find the optimal conditions in which graphene based materials and their composites are better suitable for full cell configuration, with the aim of assembling Li-ion batteries closer to reality.

Hypothesis 3

While there are several drawbacks to assemble a complete cell with carbonaceous material, it is also true that there are surface activation methods that mitigate these inconveniences and ensure an acceptable performance of the material in the battery. Most organic solvents undergo decomposition at low potentials and carbonaceous materials, such as GNS, catalyze this decomposition. The decomposition products are deposited on the electrode to form a solid electrolyte interphase (SEI), which protects the system of further decomposition of the electrolyte, allows the passage of Li^+ and prevents the passage of electrons. However, the SEI formation involves an irreversible consumption of lithium. Since the cathode materials have limited lithium content, the SEI formation hinders the cell operation. One way to alleviate this shortcoming is to form the SEI before assembling the full cell.

In section 4.2 are tested different methods to form the SEI before cell assembling.

Objective 4

To investigate the differences between the SEI formed by the decomposition of electrolyte on graphite and graphene nanosheets

electrodes; also to establish how the SEI formation affects the electrochemical performance of the electrode.

Hypothesis 4

Although the capacity delivered by graphene based electrode is usually higher than that of graphite electrodes, the cycling properties of the latter are still unquestionably better. The extension of the SEI formed in cells with graphene nanosheets electrodes is greater and occurs in the first few cycles, by contrast, in graphite electrodes, the SEI formation takes place in the first cycle. This suggests that the formation of the SEI on graphene based materials is a more dynamic and less controllable process. The characterization of the surfaces of electrodes made of both materials can provide a better understanding of this phenomenon.

In section 4.2, the differences between the SEI formed on graphite and graphene nanosheets electrodes are studied, as well as the relationship between these differences and the electrochemical performance of these electrodes.

Objective 5

To improve the electrochemical properties of transition metal oxides by forming composites with graphene based materials.

Hypothesis 5

Although transition metal oxides exhibit higher capacities than those of the traditional graphite electrode, these oxides undergo changes in volume with the successive cycles of charge and discharge. These

Objectives and Hypotheses

volume changes lead to the pulverization of the electrode and disconnection of the particles among themselves and with the current collector. In practical terms, the capacity of the electrode begins to fade rapidly. To avoid this problem it is possible to use a matrix that buffers the volume changes and, in addition, contributes to the electronic conduction of the composite. Graphene based materials, due to its conductive properties and high surface area, may buffer the volume changes experienced by the metal oxide, provide an increase in electronic conductivity and increase the capacity of the electrode to store lithium.

The positive effect of the addition of graphene nanosheets to a composite with iron oxide, regarding to electrochemical capacity and maintenance of capacity, is proved in section 4.3.

2. Introducción

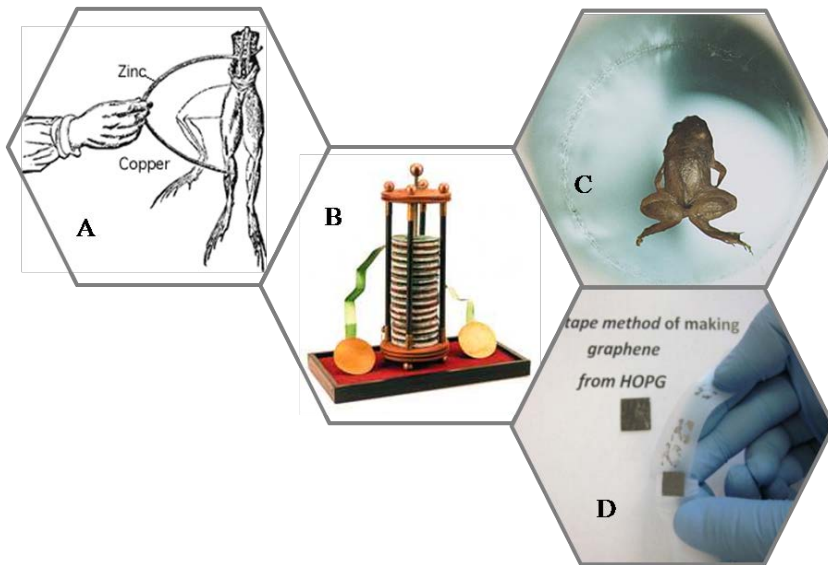


Figura 2.0. A) *“La rana bailarina”*. B) Pila de Volta. C) *“La rana que aprendió a volar”*. D) Experimento de Geim y Novoselov

Historia de Dos Ranas

La rana bailarina: A finales del siglo XVIII Luigi Galvani en la Universidad de Bologna, Italia, llevó a cabo un experimento en el que se movían los músculos de las ancas de una rana muerta al ponerlos en contacto con dos metales diferentes (ver Figura 2.0 A). Galvani pensaba que los animales producían electricidad, describiendo cierto tipo de concepto vitalista como *bioenergía* o *electricidad animal*. [1] Actualmente lo veríamos más claro y diríamos que las húmedas patas de la rana simplemente actuaron de medio para el transporte de los electrones de uno de los metales polarizados al otro, produciendo a su paso la contracción de los músculos inanimados. Este curioso experimento inspiraría más adelante a Mary Shelley a escribir la que es conocida como la primera obra de ciencia-ficción, “*Frankenstein o el Moderno Prometeo*” y, probablemente, luego inspiraría a Michael Faraday a enunciar la ley en la que relaciona el peso equivalente del material electródico con la cantidad de electricidad almacenada o liberada.

La rana que aprendió a volar: Algo más de dos siglos después del experimento de Galvani, el profesor Andre Geim en la Universidad de Nijmegen, Holanda, trabajando en un laboratorio de alto magnetismo descubriría la capacidad de las “cosas no-magnéticas” para levitar, al encontrarse en medio de un campo magnético muy fuerte. [2] Aunque fueron muchos los objetos que puso Geim en su equipo de alto campo magnético, es la imagen de la ranita levitando la que más fama le ha dado (ver Figura 2.0 C). Su descubrimiento le valió para un premio Ig Nobel,

Introducción

el que se da a los descubrimientos que “primero te hacen reír y luego te hacen pensar”, en el año 2000, además de la burla de muchos de sus colegas. Sin embargo, este experimento hace parte de lo que el profesor Geim llama los *Experimentos del Viernes por la Noche*. En 2003 uno de esos experimentos llevó al aislamiento de mono-láminas de grafeno (ver Figura 2.0 D). En 2010, Geim y su discípulo Kostantin Novoselov ganarían el premio Nobel de física por sus *Experimentos Revolucionarios Relacionados con el Material Bi-Dimensional Grafeno*. [3]

2.1. Baterías de Ión Litio

El rival de Galvani, Alessandro Volta, enseñó a Napoleón Bonaparte en 1800 una pila que alternaba discos de dos metales diferentes (Zn y Ag) con una tela impregnada en solución de NaCl separándolos (ver Figura 2.0 B). [4] La pila de Volta es el primer dispositivo de almacenamiento de energía reportado como tal en la historia. De la pila de Volta a las baterías modernas, los sistemas de almacenamiento de energía se han vuelto más complejos pero más eficientes. En el siglo XIX, los desarrollos más importantes en el campo de las baterías están relacionados con nombres como los de Planté, quien desarrolló las baterías de Plomo-ácido que aún se utilizan en los coches; Leclanché a quien se debe las baterías de Zinc-Carbón; y Jüngner quien inventó la batería recargable de Níquel-Cadmio. La batería de Leclanché debía descartarse una vez su carga se agotaba, a este tipo de batería se le conoce como *Baterías Primarias*, las baterías que una vez agotada su carga se pueden regenerar, es decir, volver a cargar para ser utilizadas

más veces son conocidas como *Baterías Secundarias*, a este tipo pertenecen las baterías de Planté y de Jungner.

Ya en el siglo XX los principales desarrollos se dan con la aparición de las baterías alcalinas en 1949 y las baterías de Níquel – metal hidruro en 1990. Las baterías de Litio hacen su aparición en 1972, en modo primario, las recargables tardarían cinco años más en desarrollarse. [4] Sin embargo, en ambos casos el polo negativo (ánodo) es una lámina de Litio metálico, provocando un par de inconvenientes principales:

- La alta reactividad del Litio [5] obliga a trabajar con electrolitos orgánicos, y la mínima presencia de agua, oxígeno o dióxido de carbono originan la formación de hidrógeno gaseoso en una reacción muy exotérmica, caso del agua, y materiales inactivos como Li_2O o Li_2CO_3 .
- Los continuos ciclos de carga/descarga a los que se somete la batería, pueden dar lugar a la formación de dendritas [6], las cuales pueden crecer hasta alcanzar el electrodo positivo y producir un cortocircuito interno en la celda.

Para evitar los inconvenientes que presenta el uso de Litio metálico en la batería, Scrosati desarrolló en 1981 el concepto de *Rocking-Chair*, [4] que consiste en usar un material que contiene Litio en vez del metal directamente. De esta manera los iones Litio van del material catódico, que los contiene inicialmente, al material anódico en carga; para la descarga el proceso es en sentido contrario, como se muestra en el proceso de la Figura 2.1. La batería está inicialmente en su estado descargado, con un potencial cercano a 0 V, y requiere ser conectada a una fuente de energía a través del circuito externo para ser activada. [7]

Introducción

En ese proceso de activación se desplazan los iones Li^+ del cátodo al ánodo; en el proceso de descarga los iones Li^+ van en sentido contrario, los electrones van en la misma dirección, por el circuito externo, y al pasar por el dispositivo electrónico le suministran energía. El vaivén de los iones de cátodo a ánodo y viceversa es lo que le da el nombre de *Rocking-chair* (silla mecedora) al proceso. Sin embargo los términos más empleados para referirse a este tipo de baterías es “Li-ión” o “ión Litio”, términos que resaltan la transferencia de este ión de uno a otro electrodo.

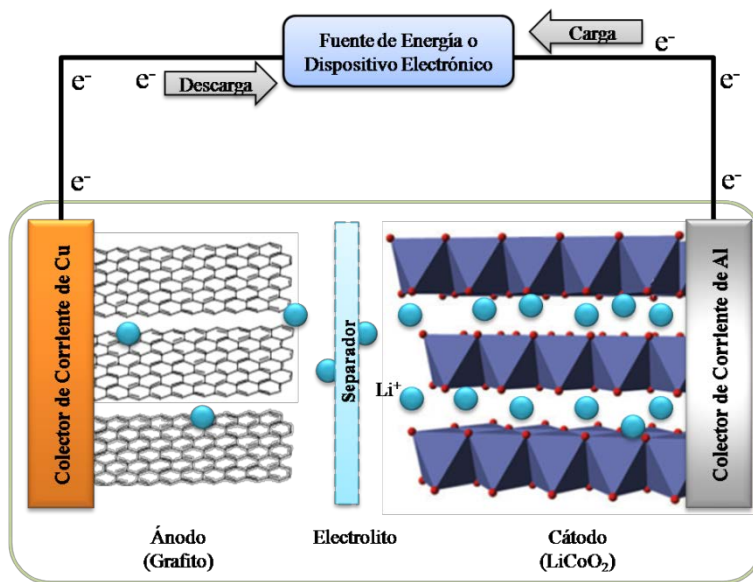


Figura2.1. Esquema de una batería de ión-Li

Basada en este principio aparece en 1991 la primera batería de *Ión Litio* comercializada por Sony. [4, 7] Desde entonces estas baterías vienen desplazando a otras como las de Ni-metal hidruro, las de Ni-Cd o las

alcalinas. La Figura 2.2 muestra el mercado actual de baterías, en el que las de tecnología Li-ión representan cerca del 37 %.

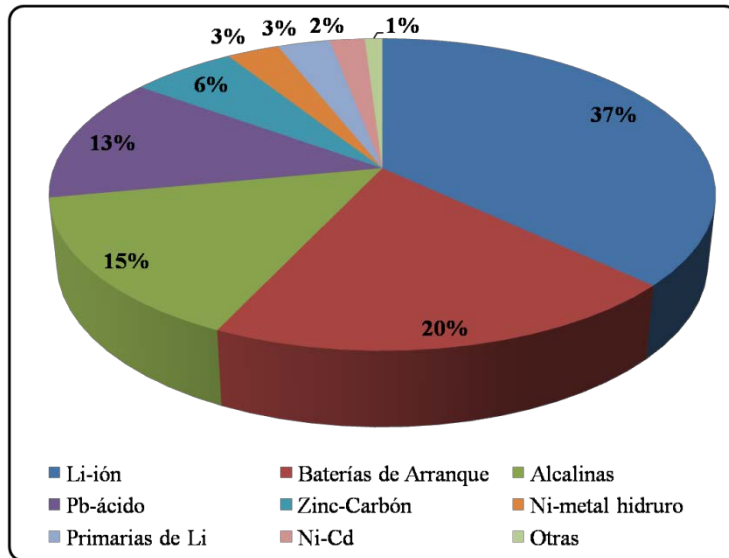


Figura 2.2. Mercado mundial (2009) de baterías. *Adaptado de Battery University [8]*

Las baterías que utilizan el principio de *Rocking-chair* no requieren un proceso de manufactura tan complejo como las que utilizan Li metálico, pues la atmósfera en que se producen no debe ser extremadamente seca, siendo estables los materiales de partida en condiciones ambientales. Las baterías de Li-ión, con ánodos de carbón, son un poco más seguras para el ambiente, poseen mayor energía específica tanto en masa como por unidad de volumen que las de Ni-Cd y las de Ni-metal hidruro, exhiben buena retención de la capacidad y pueden ser utilizadas en ciclados prolongados. [7] La Tabla 2.1 muestra una comparación de las

Introducción

características principales de diferentes tipos de baterías secundarias. Entre ellas, las baterías de Li-ión exhiben la mayor densidad de energía, lo que permite disponer de baterías más pequeñas (con la misma o superior energía), en concordancia con la tendencia a la miniaturización de los dispositivos electrónicos que las emplean. Además están entre las de mayor energía específica, esto es importante a la hora de adoptarlas como fuente de energía en vehículos híbridos y/o eléctricos.

2.1.1. Materiales Catódicos

Toda batería recargable, como las de Li-ión, debe experimentar reacciones reversibles en ambos electrodos, las reacciones reversibles en materiales sólidos se suelen clasificar en dos tipos: de desplazamiento y de inserción [9]. Los materiales catódicos experimentan reacciones de inserción (en materiales laminares la reacción de inserción toma el nombre de intercalación), mientras que en los anódicos se puede presentar ambos tipos de reacción. Los materiales que experimentan reacciones de inserción consisten de una estructura “anfitriona”, desde donde el ión Li^+ puede ser extraído y donde luego será insertado de nuevo. [9] Los materiales de inserción usados como cátodos en baterías de Li-ión se pueden dividir en tres grupos: los inorgánicos (óxidos de metales de transición y calcogenuros), moléculas orgánicas y polímeros. Sin embargo, los dos últimos no han merecido un papel relevante como el que tienen los óxidos de metales de transición, los únicos usados en aplicaciones comerciales. [10] Los materiales catódicos empleados comercialmente son de tres tipos principales: los óxidos de metales de transición *laminares*, los óxidos de metales de transición que tienen

estructura tipo *espinela* y los formados por *aniones poli-atómicos* como las estructuras tipo olivino (LiMPO_4) y tavorita (LiMSO_4F) donde M es un metal de transición. [9–14]

Óxidos Laminares de Metales de Transición

Estos óxidos tienen la fórmula general LiMO_2 (M = metal de transición) y forman una estructura cristalina distorsionada del tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$, como la que se muestra en la Figura 2.3. Las láminas de MO_2 están conformadas por octaedros de MO_6 que comparten aristas, encontrándose entre las láminas los iones Litio. [10, 11] Los átomos de Oxígeno forman un empaquetamiento cúbico compacto a lo largo del eje *c*, mientras que los Li^+ y los M^{3+} están ocupando los sitios octaédricos. La difusión de los iones Li^+ en la inter-lámina se da porque la coordinación octaédrica, del tipo LiO_6 , permite el movimiento a otra posición octaédrica vacante a través de un sitio tetraédrico. Al compartir aristas en el octaedro MO_6 se mantiene la interacción metal – metal, la cual es responsable de la conductividad electrónica del material. [13] Los óxidos laminares son estables termodinámicamente solo en su estado intercalado, debido a la alta electronegatividad del oxígeno que conlleva a fortalecer el carácter iónico de los enlaces metal – oxígeno, lo que tiene como resultado la repulsión entre las láminas adyacentes con igual carga. [10]

Tabla 2.1. Principales características de las baterías secundarias más utilizadas. Adaptada de [5]

Tipo de Batería	Ánodo	Cátodo	Mecanismo de Reacción	Valores Teóricos				Valores Prácticos			
				Voltaje Nominal	Capacidad Específica	Energía Específica	Voltaje Nominal	Energía Específica	Voltaje Nominal	Energía Específica	
				V	Ah kg ⁻¹	Wh kg ⁻¹	V	Wh kg ⁻¹	V	Wh kg ⁻¹	
Plomo-Ácido	Pb	PbO ₂	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.1	120	252	2.0	35	70		
Níquel-Cadmio	Cd	Ni (óxido)	$\text{Cd} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2$	1.35	181	244	1.2	35	100		
Níquel-Metal hidruro	MH ¹	Ni (óxido)	$\text{MH} + \text{NiOOH} \rightarrow \text{M} + \text{Ni(OH)}_2$	1.35	178	240	1.2	75	240		
Litio-Ión	Li _x C ₆	Li _(1-x) CoO ₂	$\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$	4.1	100	410	4.1	150	400		

1. MH = metal hidruro, datos basados en una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 1.7% (en masa).

El primero de los óxidos laminares en ser llevado a aplicaciones comerciales fue el LiCoO_2 , estudiado académicamente en 1980 por Goodenough y col. y comercializado por Sony en 1991. [14] La Ecuación 2.1 muestra la reacción que ocurre en el cátodo de LiCoO_2 cuando la batería se carga, reacción que podría extenderse a los demás óxidos laminares.

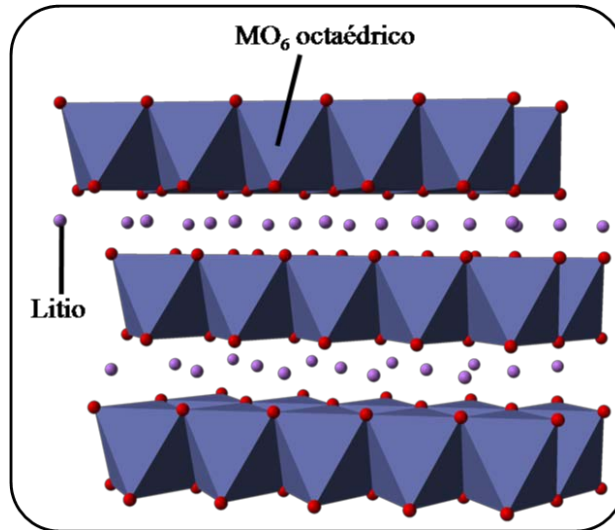
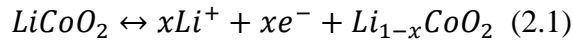


Figura 2.3. Esquema de la estructura de los óxidos laminares

El voltaje de operación de este óxido laminar es cercano a 4.0 V, correspondiente al par de oxido-reducción $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ y su capacidad teórica es de 274 mAh g^{-1} (equivalente a la extracción completa de 1 ión Li^+ de la estructura). Sin embargo, en términos prácticos la extracción total de Li^+ no es aconsejable, puesto que la capacidad decae rápidamente

Introducción

debido a la descomposición del material. Si las reacciones de extracción/inserción se limitan a la mitad ($x = 0.5$ en la ecuación 2.1), la capacidad es de 140 mAh g^{-1} , manteniéndose durante cientos de ciclos. [13] A pesar de ser el material catódico más ampliamente usado, el LiCoO_2 está empezando a ser sustituido por otros materiales laminares, debido principalmente a su alto coste y elevada toxicidad. [11–13]

Otros óxidos laminares se han investigado para reemplazar al LiCoO_2 , de acuerdo a la fórmula general LiMO_2 pudiendo ser $M = \text{V, Cr, Fe y Ni}$, [10] así como LiMnO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$. [11] De todas estas alternativas la del LiNiO_2 es la más estudiada debido a dos aspectos. Por un lado, el Ni es más barato y respetuoso con el medio ambiente; y por otro lado, con un potencial de trabajo similar, la extracción completa de Li de la estructura es más factible que en el LiCoO_2 , por lo que en términos prácticos su capacidad específica ronda los 200 mAh g^{-1} . Sin embargo, algunos problemas asociados a este material no permiten su uso práctico en baterías de Li-ión: i) En el proceso de síntesis es muy común que los precursores formen otros compuestos que reducen la movilidad de los iones Li^+ en la estructura; ii) Aunque se forme solo LiNiO_2 este puede no cristalizar en su totalidad en la estructura del tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$, coexistiendo la estructura $Fm\bar{3}m$ que es inactiva electroquímicamente; y iii) Aunque la extracción completa de Litio es más factible que en LiCoO_2 , esta conlleva cambios importantes de volumen que terminan degradando el material. [13] Otro material atractivo es el LiMnO_2 , puesto que el Mn es más barato y seguro incluso que el Ni. Sin embargo, durante su actividad electroquímica experimenta transición hacia la fase espinela, disminuyendo su rendimiento a altos valores de potencial (4 V). [11, 13]

Por último, la combinación de Co, Ni y Mn ha atraído la atención por el buen mantenimiento de sus propiedades electroquímicas. El óxido laminar con fórmula general $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ siendo ($x = y = z = 1/3$) cristaliza, también, en la estructura $\alpha\text{-NaFeO}_2$, los metales que la conforman tienen las valencias: Co^{3+} , Ni^{2+} y Mn^{4+} , puede considerarse como una disolución sólida de LiCoO_2 , LiNiO_2 , y LiMnO_2 en proporción 1:1:1 o también puede ser una disolución 1:2 de LiCoO_2 y $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. La inserción de Li^+ en este material implica la oxidación Ni^{2+} a Ni^{3+} y Ni^{4+} , mientras que Co y Mn conservan su estado de oxidación. Las curvas de carga/descarga describen una pendiente suave centrada alrededor de los 3.8 V. La presencia de Co da mayor estabilidad a la estructura, lo que le permite alcanzar los 150 mAh g^{-1} a intensidades de corriente tan altas como 1600 mA g^{-1} . A intensidades moderadas (18.3 mA g^{-1} , equivalente a C/15) se pueden alcanzar los 200 mAh g^{-1} [14]

Materiales Tipo Espinela

Además de los óxidos laminares de Co, Ni y Mn, los materiales tipo espinela se presentan como alternativas más baratas y seguras que el LiCoO_2 . Con fórmula general LiM_2O_4 la espinela es una estructura tridimensional que permite una mayor movilidad de los iones Li^+ . La estructura de la espinela es un empaquetamiento cúbico compacto, en el que los oxígenos están ocupando las posiciones 32e del grupo espacial $Fd3m$, los cationes metálicos (M) están ocupando la mitad de los sitios octaédricos intersticiales 16d y los cationes de Li^+ ocupan un octavo de los sitios tetraédricos 8a. [10, 13, 14] Un esquema de esta estructura se muestra en la Figura 2.4. La más usada de las espinelas es la de

Introducción

Manganeso, LiMn_2O_4 , que presenta el par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ a un potencial de trabajo de 4.1 V. [14] Es posible insertar más Li^+ en los sitios octaédricos vacíos, ocurriendo esta inserción debajo de 3 V. No obstante un mejor comportamiento se obtiene al ciclar solo en la región de 4 V, puesto que en esta región la estructura cúbica se mantiene con un mínimo de contracciones de la celda unidad. [10] La espinela de Manganeso tiene una capacidad teórica de 148 mAh g^{-1} , aunque en términos prácticos se queda en 120, siendo inferior a la suministrada por el LiCoO_2 . [15]

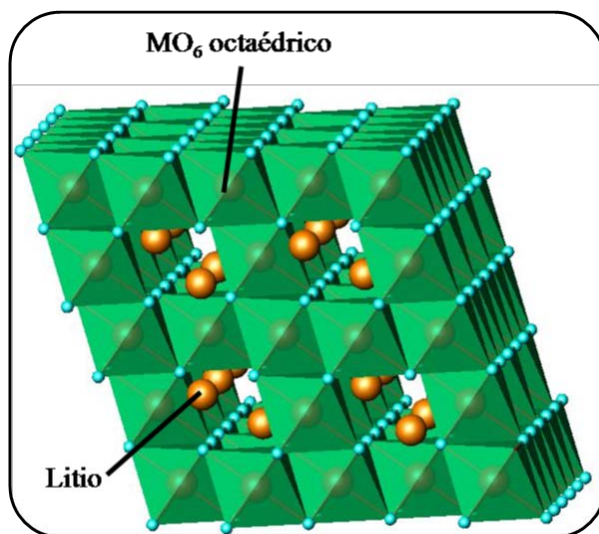


Figura 2.4. Esquema de la estructura tipo espinela

El buen comportamiento del electrodo de LiMn_2O_4 a temperatura ambiente se ve drásticamente afectado a temperaturas superiores a los $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Además el Mn puede disolverse en el electrolito, la espinela puede perder cristalinidad, desarrollar micro-tensiones en la red y sufrir una

pérdida de oxígeno a medida que se cicla la celda. [14] Para mejorar el comportamiento de la espinela se han implementado diferentes estrategias, consistentes en reemplazar parcialmente el Mn^{3+} , responsable del efecto Jahn–Teller que distorsiona la estructura, por otros cationes divalentes o trivalentes como: Al^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} o Cr^{3+} . [10]

De estas espinelas dopadas con otros cationes, la más exitosa ha sido la de composición $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ al proporcionar una mayor densidad de energía como consecuencia de su potencial de trabajo más alto (4.7 V). [14, 15] En esta espinela el par de oxido-reducción es $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$, mientras que el Mn^{4+} en la estructura se mantiene invariante garantizando su estabilidad estructural. La principal ventaja de esta espinela es a la vez su mayor inconveniente, pues al tener un potencial de trabajo tan alto se hace necesario encontrar electrolitos que no se degraden a esos voltajes. [15] Por otro lado, los materiales con estructura tipo espinela presentan curvas de carga/descarga en dos pasos, es decir, se presentan dos mesetas de potencial, siendo la de menor potencial causada por la oxidación del Mn^{3+} . De tal manera que no todo el proceso de inserción de Li^+ ocurre al potencial más alto, disminuyéndose así la densidad de energía suministrada. Sin embargo, este inconveniente se puede obviar con un apropiado método de síntesis que impida la formación de impurezas de Mn^{+3} . [13] La capacidad teórica de esta espinela ronda los 147 mAh g^{-1} , sin embargo en la práctica se obtienen descargas de solo 130 mAh g^{-1} . A pesar de esto y debido a su potencial de trabajo, la espinela dopada con Ni se presenta como la mejor alternativa para ser ensamblada en baterías comerciales, combinándola con un ánodo de TiO_2 , por ejemplo, se obtiene una batería de hasta 3 V de potencial de trabajo. [9] Más aún si el ánodo es grafito ($\sim 4.5 \text{ V}$).

Introducción

Aniones Poli-Atómicos

Son el grupo exitoso más reciente de los materiales catódicos desde que a finales de la década de 1990 Goodenough y col. empezaran el estudio del miembro más prometedor de este grupo, el LiFePO_4 . Entre estos materiales se encuentran dos estructuras principales: i) Por un lado está la estructura tipo *NASICON* con fórmula general $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$, donde $M = \text{Ni, Co, Mn, Fe, Ti o V}$, y X puede ser S, P, As, Mo o W ; ii) Por otro lado la estructura tipo *Olivino* con fórmula general LiMX_xO_4 , donde $M = \text{Fe, Co, Mn o Ni}$, y $X = \text{P, Mo, W o S}$; y iii) Otras estructuras de aniones poli-atómicos como estructuras tipo *Tavorita, Triplita, Maxwellita o Silimanita*. [13] La Figura 2.5 muestra un esquema de la estructura tipo olivino del LiFePO_4 .

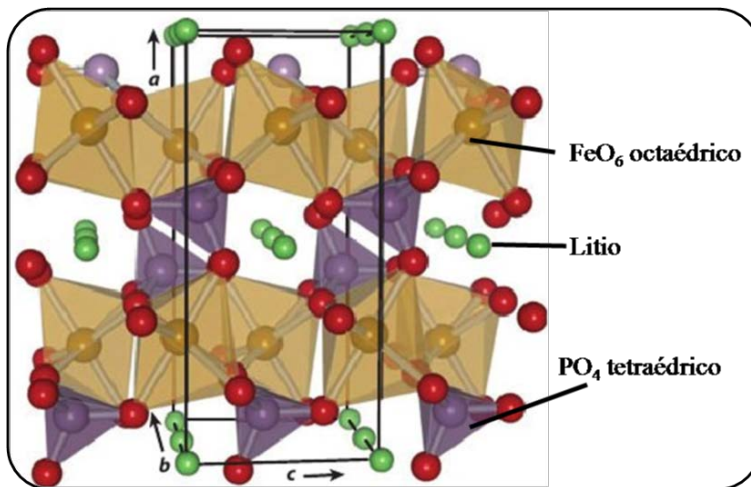


Figura 2.5. Esquema de la estructura tipo olivino

La estructura tipo olivino del LiFePO_4 consiste de una disposición distorsionada de oxígenos en un empaquetamiento hexagonal compacto, donde un octavo de los huecos tetraédricos está ocupado por átomos de P, mientras que la mitad de los huecos octaédricos están ocupados por Fe y Li. Los octaedros de FeO_6 comparten vértices en el plano bc , mientras que los octaedros de LiO_6 comparten aristas en dirección paralela al eje b (Figura 2.5). Los dos tipos de octaedros están enlazados por medio de los tetraedros de fosfato formando así una estructura tridimensional estable. [14] El par de óxido-reducción involucrado en este caso es $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, que reacciona a un potencial de 3.4 V (vs. Li/Li^+). La capacidad teórica del LiFePO_4 es de 170 mAh g^{-1} . El bajo potencial de trabajo hace que libere una baja densidad de energía, presentando además unas propiedades de transporte muy pobres debido a sus bajos valores de conductividad iónica y electrónica. Estos inconvenientes se han podido superar mediante diferentes estrategias como la reducción del tamaño de partícula y el recubrimiento con materiales de mayor conductividad. [15] Esta mejora de las propiedades del LiFePO_4 sumadas a las que ya tenía de bajo coste y de respeto al medio ambiente (de hecho se le encuentra en la Naturaleza como el material *Trifilita*) lo convierten en uno de los materiales con mayor perspectiva en aplicaciones comerciales. [14]

Comparación entre Materiales Catódicos

La selección del material catódico dependerá de diferentes criterios, entre ellos características técnicas como su voltaje de trabajo o su capacidad específica. Los mejores materiales catódicos son aquellos que experimentan cambios muy pequeños y reversibles de fase o de

Introducción

estructura, durante las reacciones de carga y descarga. Es necesario que el material catódico se pueda conseguir con facilidad, que tenga bajo coste y que no represente peligro alguno, tanto a nivel de producción como medioambientalmente. Los siguientes factores son claves a la hora de elegir el material catódico: [5]

- Alta energía libre en la reacción frente a Litio.
- Gran cantidad de Litio disponible para ser intercalado.
- Pequeños cambios estructurales en las reacciones de intercalación.
- Que experimente reacciones altamente reversibles.
- Rápida difusión de los iones Litio en el sólido.
- Buena conductividad electrónica.
- Que no sea soluble en el electrolito.
- Que se pueda conseguir fácilmente o que sea fácil de sintetizar a partir de reactivos de bajo coste.

La Figura 2.6 muestra los diagramas de telaraña para tres de los materiales más usados en baterías de Li-ión. En ella se compara algunas de las características y limitaciones de estos materiales desde el punto de vista de su actividad electroquímica, costos, seguridad y vida útil.

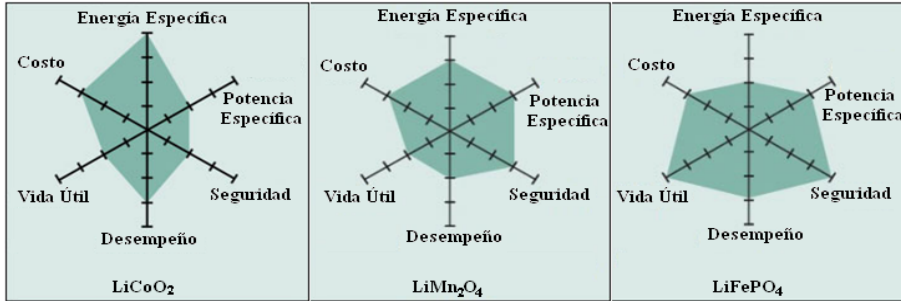


Figura 2.6. Características y limitaciones de algunos materiales catódicos. *Adaptada de Battery University [16]*

La Figura 2.7 muestra las curvas para la primera descarga de los principales miembros de cada uno de los tres grupos mencionados anteriormente: el óxido laminar LiCoO₂, la espinela LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ y el olivino LiFePO₄. Es evidente el mayor potencial de trabajo de la espinela lo que permite trabajar con ánodos de potencial más elevado que el del grafito (0.2 V), alcanzando mayores o similitas densidades energéticas. Por otro lado, el menor potencial de trabajo de los otros dos materiales se puede compensar, en parte, al suministrar una mayor capacidad específica.

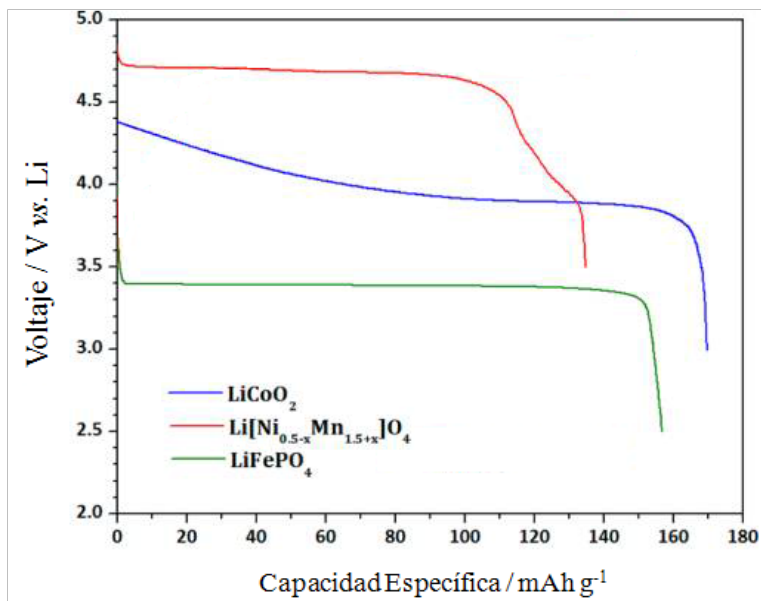


Figura 2.7. Comparación de las curvas de la primera descarga de algunos materiales catódicos. *Adaptado de [9]*

2.1.2. Materiales Anódicos

Las baterías recargables de Litio, es decir, las que utilizan Litio metálico como material anódico ofrecen algunas ventajas sobre las baterías convencionales basadas en electrolitos acuosos. Entre estas ventajas se puede mencionar una mayor densidad energética (150 Wh kg^{-1}), alto potencial de trabajo (hasta 4 V dependiendo de la celda) y larga vida útil (entre 5 y 10 años). Estas ventajas se deben principalmente a su alto potencial estándar y a su bajo peso. Sin embargo, estas celdas han sido sustituidas por las baterías que usan el principio de *Rocking-chair* debido a los problemas de seguridad mencionados anteriormente (ver sección 2.1). El riesgo asociado al uso de Litio metálico como material anódico es mayor en las baterías recargables de Litio que en las primarias de

Litio. Esto es debido a que en las recargables se debe emplear de tres a cinco veces más cantidad de Litio para que estas baterías puedan tener una vida media razonable. [5]

Las reacciones que ocurren en los materiales anódicos para almacenar Litio son: i) Reacciones de intercalación, que se dan principalmente en los materiales carbonáceos; ii) Reacciones de conversión, asociadas a materiales con fórmula general M_aX_b , donde M = metal de transición y X = anión, los miembros más usados de este grupo son los óxidos y sulfuros de metales de transición; y iii) Reacciones de aleación en las que se utiliza como ánodo un metal diferente de Litio. [15]

Aleaciones con Litio

La sustitución del Litio metálico por aleaciones de otros metales con éste, como material anódico, se ha investigado desde 1971. Las aleaciones con Litio se forman a temperatura ambiente polarizando negativamente el metal en un electrolito que contiene Li^+ . Entre los metales que forman aleaciones electroquímicamente con Litio se encuentran los metales $M = Al, Si, Sn, Pb, In, Bi, Sb, Ag$, y algunas combinaciones de estos. Por lo general estos metales experimentan cambios estructurales y de fase al alearse con Litio. Muchas de estas aleaciones incluso la más sencilla, $Li-M$, resultan en sistemas muy complejos, con cambios de fase durante la litiación. Estas transiciones de fase están caracterizadas por escalones o pendientes en las curvas de carga/descarga como se observa en la Figura 2.8. [10] especialmente para Bi, In, Ag y Sn . De esta figura se puede destacar también la capacidad de Sb y Bi para almacenar casi tres unidades de Litio por unidad de ellos, aunque a un potencial de entre 0.8

Introducción

y 0.9 V. Aún más destacable es la capacidad del Sn para almacenar más de cuatro iones Litio por cada átomo, a un potencial tan bajo como 0.4 – 0.5 V. De aquí se desprende una de las características distintivas de los materiales anódicos de aleación: su gran capacidad específica. Esta llega hasta los 4200 mAh g⁻¹ para el Si en Li_{4.4}Si, 1600 mAh g⁻¹ para el Ge en Li_{4.4}Ge, 993 mAh g⁻¹ para el Al en LiAl, 992 mAh g⁻¹ para el Sn en Li_{4.4}Sn y para el Sb 660 mAh g⁻¹ en Li₃Sb. [15]

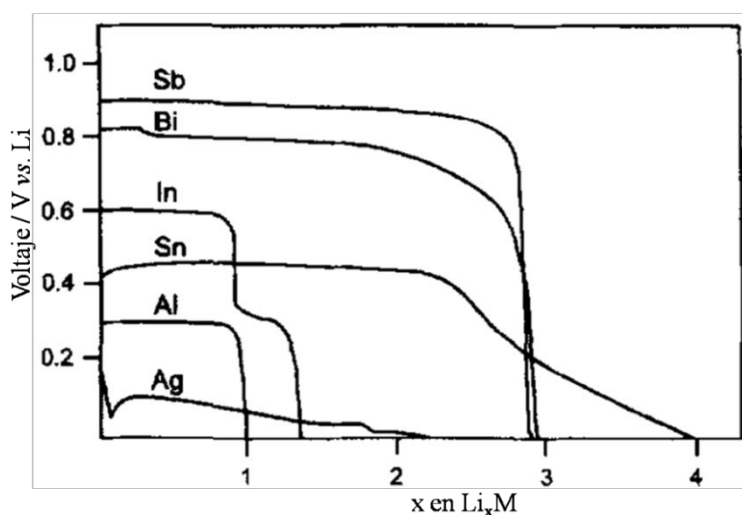


Figura 2.8. Curvas de descarga de diferentes metales formando aleación con Litio. *Adaptada de [10]*

A pesar de las altas capacidades teóricas de los metales que se pueden alejar electroquímicamente con Litio, estos materiales presentan otros problemas que no han permitido su uso directo a gran escala en baterías de Li-ión. La inserción de Litio en la matriz metálica con la que se forma la aleación experimenta cambios de volumen, al formarse la aleación

(durante la carga) el material incrementa su volumen. Seguidamente, este volumen disminuye al descargar la celda. El cambio de volumen varía de un metal a otro, como lo muestra la Tabla 2.2. El caso más severo es el del Si, que además de tener la mayor capacidad teórica también experimenta la mayor variación volumétrica. Estos cambios de volumen al transcurrir los ciclos de carga y descarga hacen que el metal se pulverice, lo que a su vez provoca el aislamiento eléctrico del material activo con el carbón conductor y el colector de corriente. En términos prácticos, el resultado es una caída de la capacidad específica con el paso de los ciclos. [10, 15, 17]

Las estrategias empleadas para contrarrestar los problemas derivados de los cambios de volumen en los procesos de carga y descarga son, principalmente, de dos tipos: en las que se reduce el tamaño de las partículas metálicas y en las que se introduce una fase amortiguadora. La primera estrategia aborda el cambio absoluto de volumen, puesto que las partículas de menor tamaño cambian individualmente, pero en el volumen total el cambio apenas se nota. La segunda trata de un cambio relativo en el volumen, pues el material activo se mezcla con otro material que no cambia de volumen y que ofrece espacios vacíos que son rellenados con el material activo cuando este se expande. El material amortiguador puede ser conductor como un carbón o poco conductor como un óxido. El resultado observado es que aunque se disminuye la capacidad específica, la capacidad obtenida se mantiene por más ciclos. [15] Al final de esta sección se presentará más ampliamente la estrategia de amortiguación mediante el uso de materiales carbonáceos.

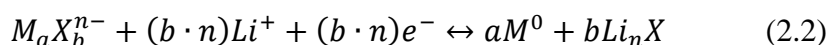
Introducción

Tabla 2.2. Características de algunos metales usados como ánodos en baterías de Li-ión. *Adaptada de [17]*

Propiedad	Metal						
	Li	Si	Sn	Sb	Al	Mg	Bi
Densidad (g cm ⁻³)	0.53	2.33	7.29	6.7	2.7	1.3	9.78
Fase Litiada	Li	Li _{4,4} Si	Li _{4,4} Sn	Li ₃ Sb	LiAl	Li ₃ Mg	Li ₃ Bi
Capacidad Teórica (mAh g ⁻¹)	3862	4200	994	660	993	3350	385
Cambio de Volumen (%)	100	320	260	200	96	100	215
Potencial vs. Li (V)	0	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1	0.8

Óxidos y Otros Compuestos de Metales de Transición

Las reacciones de conversión para almacenamiento de Litio son reacciones redox de desplazamiento, dándose principalmente en diferentes compuestos de elementos de transición como los óxidos, los calcogenuros, los halogenuros y los nitruros. Se pueden representar con la fórmula general M_aX_b , donde X es el anión (O^{2-} , S^{2-} , F^- , N^{3-} y P^{3-}) y M un metal de transición Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Ru. [15] En las reacciones de conversión el compuesto es reducido por el Litio hasta su estado metálico, tal como se muestra en la Ecuación 2.2:



La capacidad específica de estos compuestos puede alcanzar valores de hasta 1800 mAh g⁻¹ como en el MnP₄ [18]. La Figura 2.9 muestra la

variedad de materiales que pueden utilizarse y las capacidades y voltajes que pueden alcanzar en la primera descarga. [15] Los perfiles de carga y descarga de estos materiales suelen consistir de una combinación de pendiente y meseta. La ubicación de la meseta de potencial depende del carácter iónico del enlace $M - X$; un incremento de este carácter iónico implica potenciales más altos. Por esta razón, se espera que los potenciales de trabajo más bajos se den con los nitruros con enlaces altamente covalentes, luego los sulfuros, los óxidos y finalmente los potenciales más altos serán para los fluoruros, de mayor carácter iónico. [18]

A pesar de las altas capacidades, muchos de estos materiales tienen potenciales de reacción relativamente altos en comparación con el grafito, por lo que el potencial de trabajo de la batería será bajo y la densidad energética proporcionalmente baja. Los óxidos de metales de transición tienen como principal ventaja el bajo coste de producción, si se obtienen de elementos abundantes como el Mn o el Fe.

Por otro lado, el mecanismo de estas reacciones de conversión implica la formación de nanopartículas metálicas (M^0) en una matriz de Li_2O , provocando este proceso cierto asilamiento eléctrico. Entre los principales inconvenientes del uso de óxidos de metales de transición como ánodos en baterías de Li-ión cabe destacar: la baja cinética de las reacciones de conversión; la histéresis de los voltajes de carga y descarga, que puede estar asociado a cierta barrera energética a la hora de romper el enlace $M - O$. [11] Además, al igual que en el caso de las aleaciones con Litio, los óxidos de metales de transición experimentan cambios de volumen con los continuos ciclos de carga y descarga, conllevando la pulverización y aislamiento de las partículas. [15]

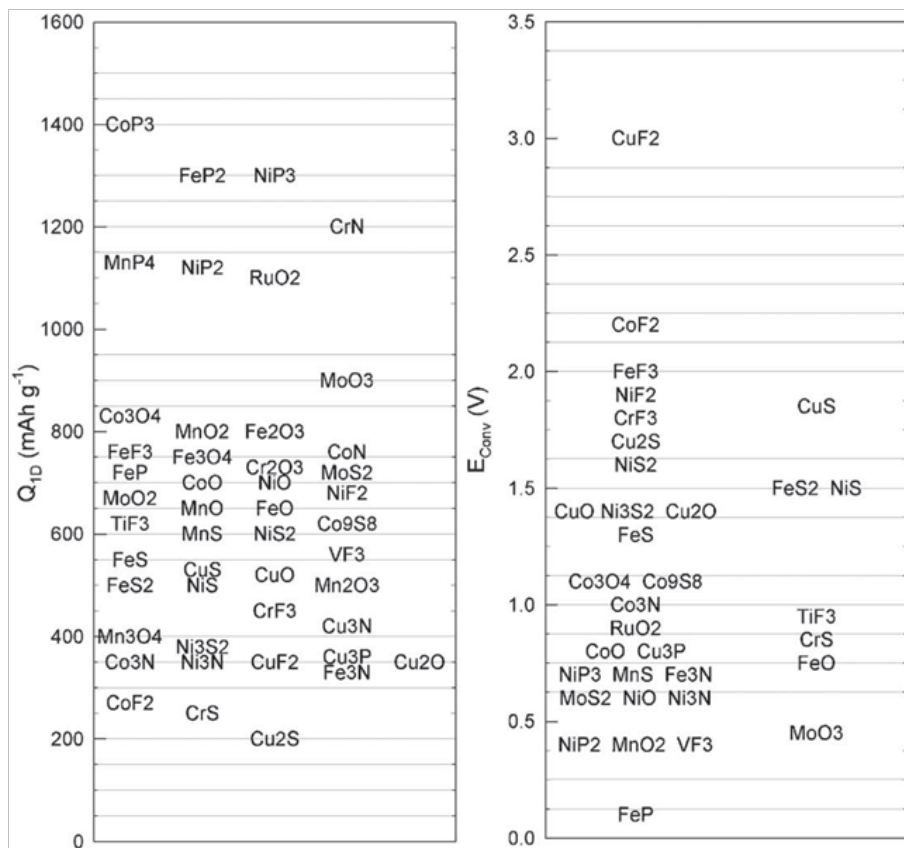


Figura 2.9. Capacidades de la primera descarga (Q_{ID}) de diferentes óxidos y calcogenuros (izquierda). Potenciales de la reacción de conversión (E_{Conv}). Adaptada de [15]

Aunque el principal mecanismo de almacenamiento de Li^+ en óxidos de metales de transición es mediante reacciones de conversión, también existen materiales que pueden intercalar Li^+ en su estructura. Tal es el caso de los titanatos, el óxido $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con estructura espinela puede almacenar hasta 3 iones Litio, dando una capacidad específica cercana a

los 160 mAh g⁻¹, mientras que la fase β del TiO₂, si se sintetiza en forma de nanohilos (20 a 40 nm de diámetro), puede tener una capacidad de 300 mAh g⁻¹. El principal inconveniente de utilizar estos materiales es que el par de oxidación-reducción ocurre a un potencial muy alto, de alrededor de 1.5 V, lo que disminuye significativamente el potencial de operación de la batería. [29]

Materiales Carbonáceos

La primera generación de baterías de Li-ión, que usaban el principio de *Rocking-chair*, empleaba como ánodo un coque derivado de petróleo. Este era una especie de grafito desordenado que intercalaba un Litio por cada doce átomos de Carbono. [7] Esto es la mitad de lo que, teóricamente, puede almacenar el grafito. El grafito es un material cristalino laminar, que consiste de láminas individuales de grafeno que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals. [11] Este puede formar estructuras LiC₆ mediante intercalación de los iones Li⁺ entre las láminas que lo conforman, dando lugar a una capacidad específica de 372 mAh g⁻¹. El grafito es actualmente el material más usado en baterías de Li-ión para dispositivos portátiles. Su amplio uso se debe principalmente a que:

- i) Exhibe alta capacidad de carga y descarga, a un potencial de intercalación más bajo que el potencial de la mayoría de las reacciones de conversión que experimentan los calcogenuros y los óxidos metálicos; y
- ii) Su estabilidad dimensional le permite retener mejor la capacidad que en el caso de las aleaciones con Litio. [10] Además el grafito es barato, fácil de manejar y abundante.

Introducción

El término “grafito” debería aplicarse solo a los carbones que presentan estructura laminar con apilamiento perfecto de las láminas. Sin embargo, en la práctica no se encuentran fácilmente cristales con apilamiento perfecto; por tanto el término grafito se usa para otros carbones independientemente de su apilamiento. Los carbones capaces de intercalar Litio pueden clasificarse en dos grupos: i) Los *grafíticos*, que tienen estructura laminar pero que presentan una serie de defectos estructurales; y ii) Los *no-grafíticos* o desordenados, que están conformados por átomos de Carbono en un empaquetamiento hexagonal plano pero que no alcanzan a tener orden cristalográfico en la dirección *c*. [10] La Figura 2.10 muestra una representación de la estructura del grafito y la representación de un carbón no-grafítico.

Entre los carbones grafíticos aparecen materiales con agregados cristalinos de grafito, aunque no sean grafito puro. Entre estos materiales policristalinos se encuentran los denominados: *grafito natural*, *grafito sintético* o el *grafito pirolítico*. Por otro lado, los carbones no-grafíticos están formados por zonas de carbón amorfo y otras zonas más grafitizadas, son preparados por pirolisis de polímeros orgánicos o hidrocarburos a temperaturas inferiores a 1500 °C. Entre los carbones no-grafíticos se distinguen dos tipos: i) Los que pueden llegar a desarrollar una estructura más grafítica al ser calentados entre 1500 y 3000 °C, llamados *carbones blandos*, y los que no llegan a desarrollarla ni siquiera a temperaturas de 2500 – 3000 °C, también conocidos como *carbones duros*. [10] La Figura 2.11 muestra cómo las láminas de carbón se apilan en los carbones no-grafíticos, de donde se infiere por qué los carbones blandos se pueden grafitizar, mientras que los duros no.

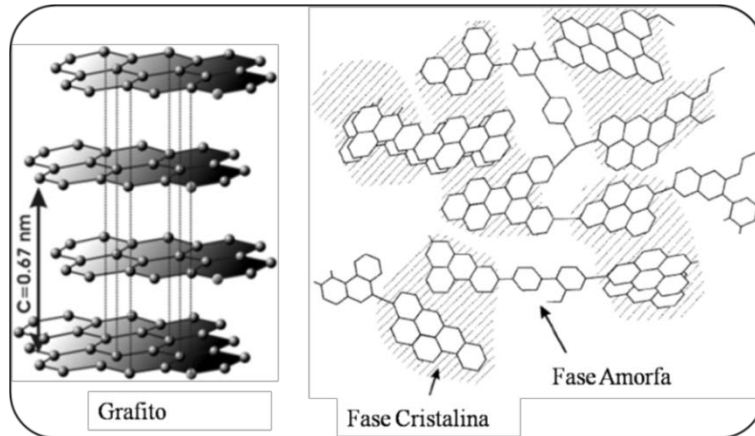


Figura 2.10. Representación de la estructura del grafito y la mezcla de cristales gráficas y fases amorfas en los carbones no-grafíticos

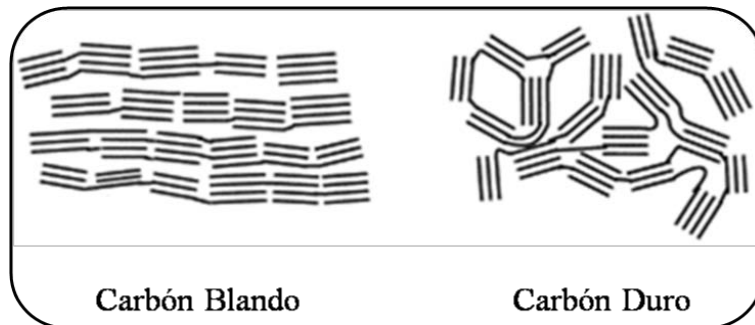


Figura 2.11. Representación de la estructura de los carbones no-grafíticos

La intercalación de Litio en grafito ocurre en diferentes etapas, por lo que las curvas de descarga y carga se verán escalonadas. En la etapa de máxima litiación, LiC_6 , los átomos de Litio están distribuidos entre los planos de una forma tal que se evita la ocupación de los sitios vecinos

Introducción

más cercanos, como se observa en la imagen insertada en la Figura 2.12.A. En los carbones grafiticos, que son los más empleados en baterías de Li-ión, se distinguen menos etapas de intercalación por lo que en las curvas de descarga – carga se ve una meseta de potencial alrededor de 0.1 – 0.2 V. Para los carbones no-grafíticos se han propuesto varios modelos de intercalación, sin embargo ninguno es aún definitivo. Algunos autores plantean la existencia de múltiples capas de Litio entre las láminas de grafeno del carbón; otros sugieren que a diferencia del grafito los átomos de Litio estarían ocupando sitios vecinos cercanos, aunque también se ha planteado la posibilidad de que se formen clústeres de Litio en defectos y cavidades del carbón. Por otro lado, se ha sugerido que, dada la estructura de *castillo de naipes* de los carbones desordenados y la porosidad que por ello se genera, los átomos de Litio podrían estar adsorbidos en ambas caras de las láminas de grafeno, como lo muestra la imagen insertada en la Figura 2.12. B. [10] En los carbones desordenados como el coque, la curva de descarga – carga presenta una pendiente continua desde cerca de 1.0 V hasta cerca de 0.0 V. [5]

La Figura 2.12 muestra las curvas de descarga – carga para un grafito sintético y para el coque. Es evidente que los carbones grafiticos proporcionan valores mayores de capacidad, y que presentan una capacidad irreversible menor que los carbones no-grafíticos como el coque. Sin embargo, el coque es un carbón no-grafítico blando; para los carbones duros la tendencia es la contraria, proporcionan capacidades superiores a los carbones grafiticos y capacidades irreversibles mayores que los carbones blandos. [5, 15] Valores típicos de capacidad para la primera carga son mostrados en la Figura 2.12. C para un grafito natural, un carbón blando y uno duro. En las barras de la derecha de la misma

figura se muestran los valores típicos de capacidad irreversible para los mismos carbones. La presencia de esta capacidad irreversible se debe al consumo irreversible de Litio que se da en estos carbones, pero también en algunos metales que forman aleación electroquímica con Litio y en los óxidos de metales de transición empleados como ánodos en baterías de Li-ión. El origen del consumo irreversible de Litio está asociado a la descomposición del electrolito en la superficie del material anódico. Los productos de esta descomposición conforman la llamada *interfase sólido – electrolito* (SEI por sus siglas en inglés). Se analizará más a fondo este fenómeno en la sección 2.1.3 cuando se aborde el estudio de los electrolitos empleados en baterías de Li-ión.

Otras formas estructurales del Carbono, estudiadas por las ciencias de materiales en los últimos años, también han sido consideradas como materiales anódicos para baterías de ión Li. El almacenamiento de Litio en nanotubos de carbono de pared única o múltiple puede llevar a estructuras con composición Li_xC_6 con $x > 1$. La capacidad incrementa con la generación de defectos superficiales y con el acortamiento de los caminos de difusión del Li^+ al reducir la longitud del nanotubo. Los fullerenos C_{60} y C_{70} se pueden reducir fácilmente en disolución por métodos electroquímicos. El anión producido, a diferencia del fullereno neutro, es soluble en la mayoría de electrolitos líquidos orgánicos. Por lo tanto, para poder ser utilizados en baterías, ha sido necesario emplear electrolitos poliméricos. Aun así solo interacciona con un átomo de Litio por cada cinco átomos de Carbono. Se han podido obtener capacidades más altas con fullerenos hidrogenados. [19] Otro material carbonáceo que ha suscitado creciente interés en la comunidad científica es el Grafeno, y como era de esperar se ha estudiado ampliamente su

Introducción

capacidad de almacenamiento de energía en baterías de ión Li. Este material se discutirá con más detalle en la sección 2.2.

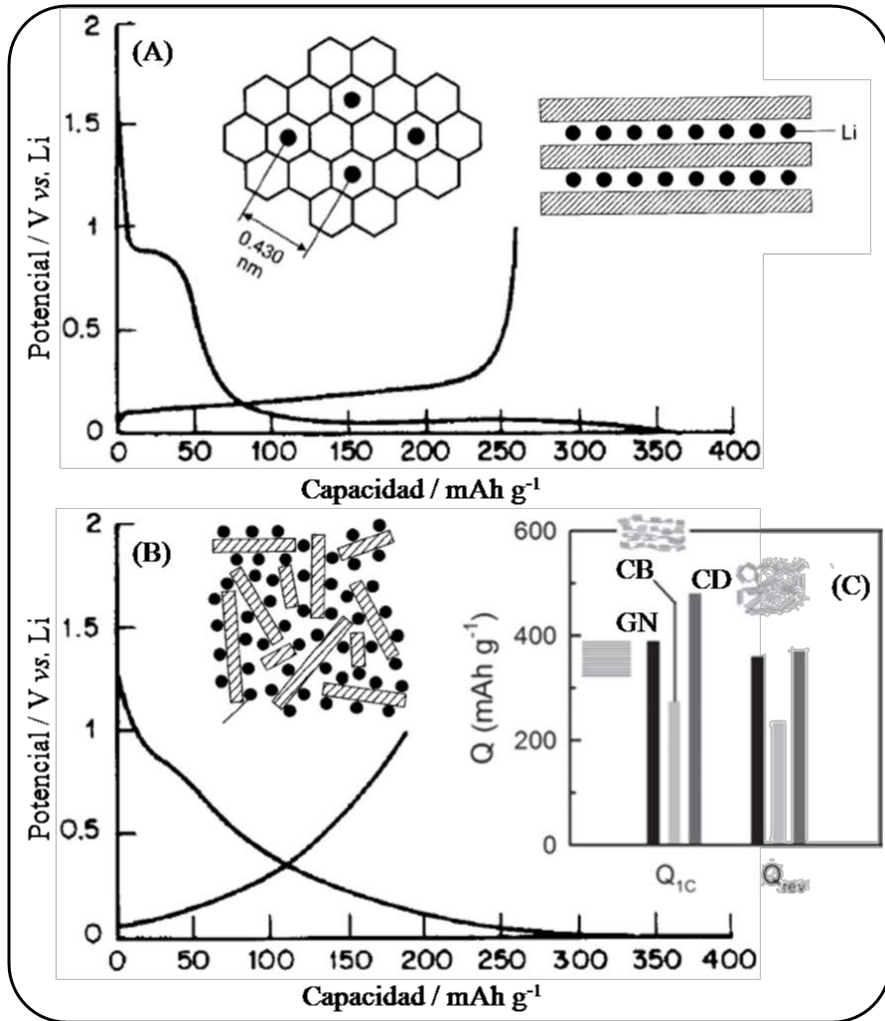


Figura 2.12. Curvas de descarga–carga para (A) Grafito sintético y (B) Coque. *Adaptadas de [5].* (C) Comparación de los valores típicos de capacidad en la primera carga (Q_{1C}) y la reversible (Q_{rev}), obtenida después de la primera descarga para grafito natural (GN), carbones blandos (CB) y carbones duros (CD). *Adaptada de [15]*

Composites con Carbón de Aleaciones y Óxidos de Metales de Transición

La caída de la capacidad reversible es el principal efecto perjudicial asociado a los cambios de volumen que sufren tanto aleaciones como óxidos de metales de transición, al insertar y extraer Litio. Se han planteado diferentes estrategias para amortiguar estos cambios de volumen, entre ellas: [17]

- La formación de composites con matrices activas o inactivas que permitan la expansión del material activo, mientras que el cambio de volumen global no se aprecia.
- El control del tamaño de partícula, pues a menor tamaño se puede tolerar mayor estrés mecánico sin que haya pulverización.
- La formación de composites intermetálicos; en este caso mientras uno de los metales se expande al insertarse el Litio, el otro metal es extruido absorbiendo el impacto de dicha expansión.
- La formación de depósitos de capas delgadas del material activo, opción similar a la del control de tamaño de partícula pero mucho más costosa.
- Controlando el voltaje de operación se reduce el cambio de volumen al disminuir el rango de potencial en el que dicho cambio ocurre.
- Utilizar un material aglomerante con unas propiedades elastoméricas tales que, las partículas se mantengan unidas y se absorban los cambios de volumen a la vez.

En cuanto a la formación de composites con matrices inactivas, si bien el material de la matriz no tiene que ser reactivo frente a la intercalación de Litio, sí debe ser conductor iónico o electrónico, o ambos; por ejemplo,

Introducción

un polímero conductor, una membrana porosa o un metal inerte como el Cobre. [10] En el caso de las matrices activas, el material más empleado es el carbón. Las matrices formadas con carbón además de aportar capacidad adicional por su propiedad para intercalar Litio, también ofrecen un incremento en la conductividad eléctrica, amortiguan los cambios de volumen del metal o el óxido metálico, tienen buena conductividad iónica, sufren poco cambio de volumen en el proceso de inserción de Litio y toleran el estrés mecánico mejor. En el caso de recubrimientos con materiales carbonáceos, la matriz formada ejerce presión sobre las partículas en expansión, forzándolas a mantener su tamaño y evitando su pulverización. [17]

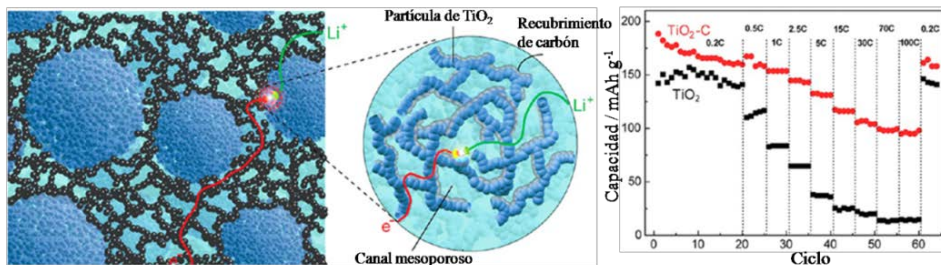


Figura 2.13. Ilustración de un composite de TiO₂ y carbón. Gráfica de capacidad vs. número de ciclo para el mismo composite. *Adaptada de* [20]

En un composite de carbón y nanopartículas de un óxido metálico, el recubrimiento carbonoso forma una red conductora que permite el transporte de electrones y de iones Li⁺. La Figura 2.13 muestra un ejemplo de este tipo de composites. La matriz carbonosa recubre las

partículas de TiO_2 ; en la gráfica de la derecha se observa el efecto positivo de esta matriz. Por un lado el incremento de la capacidad con respecto a la del TiO_2 sin recubrimiento, debido a la capacidad adicional aportada por el carbón. Por otro lado el mantenimiento de la capacidad, lo que indica el efecto amortiguador de los cambios de volumen que ejerce la matriz carbonosa. Además, el buen comportamiento del material a altas velocidades de carga – descarga muestra la mejora de la conductividad del material. [20]

2.1.3. Electrolitos

Entre el material anódico y el material catódico se encuentra el electrolito. Este debe ser a la vez separador y puente de comunicación entre ambos electrodos. El electrolito debe representar una barrera mecánica entre los electrodos para evitar que se produzca un corto circuito, por lo tanto si el electrolito empleado es líquido este debe estar impregnado en un material sólido como un papel o plástico. El electrolito debe ser conductor iónico, debe servir de puente para que los iones Li^+ puedan ir del material catódico al anódico, en carga, y en sentido contrario en el momento de descargar la batería. Además debe ser un aislante eléctrico para evitar que los electrones se transporten por él, lo que reduciría el número de electrones que van por el circuito externo. [11]

Electrolitos Líquidos Orgánicos

Un electrolito líquido es una solución de una sal de Litio en un solvente orgánico, por lo general dicho solvente se trata en realidad de una mezcla

Introducción

de dos o más solventes. [5] Los solventes acuosos no se pueden usar debido a que el rango de potencial en el que es estable es muy pequeño. Solo algunos solventes apróticos son usados en baterías de Li-ión, aunque los electrolitos compuestos de estos solventes son más caros, inflamables, tóxicos y tienen menor conductividad iónica que los electrolitos acuosos. [10] Los electrolitos disponibles comercialmente son formulados con carbonatos; estos son apróticos, polares, compatibles con la mayoría de materiales electródicos y tienen una constante dieléctrica alta, por lo que pueden disolver sales hasta concentraciones tan altas como > 1 M. Inicialmente la industria se concentró en usar carbonato de propileno (PC). El PC degrada el grafito y se co-intercala con el Litio. Este hecho causa la exfoliación del grafito, por lo cual actualmente se usan otros carbonatos como carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC), etilmetil carbonato (EMC) y dietil carbonato (DEC). [5] Además de los carbonatos también se han empleado éteres y acetatos. Los carbonatos tienen conductividades menores a 10^{-7} S cm^{-1} y constante dieléctrica de menos de 3. Formulaciones con más de un solvente usualmente proveen mejores comportamientos electroquímicos, conductividades mayores y un rango de temperaturas de trabajo más amplio que con un solo solvente. La Tabla 2.3 compara la conductividad iónica a diferentes temperaturas de trabajo. La comparación se hace entre solventes usados individualmente y algunas combinaciones de éstos, para soluciones electrolíticas que contienen 1M de LiPF_6 .

Tabla 2.3. Conductividad en mS cm^{-1} de soluciones electrolíticas con 1M LiPF_6 . Adaptada de [5]

Solvente individual				Mezcla 1:1 de solventes			
Solvente	20°C	40°C	60°C	Solventes	20°C	40°C	60°C
DEC	2.9	3.6	4.3	EC:DEC	7.0	10.3	13.9
EMC	4.3	5.2	6.2				
PC	5.2	8.4	12.2	EC:DMC	--	15.0	19.5
DMC	6.5	7.9	9.1				
EC	6.9	10.6	15.5	EC:EMC	8.5	12.2	16.3

La sal de Litio más usada en baterías de Li-ión es el hexafluorofosfato de litio, LiPF_6 , ya que ofrece alta conductividad iónica ($> 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), alta transferencia de Li^+ y parámetros de seguridad aceptables. Sin embargo, esta sal es costosa, higroscópica y produce HF cuando reacciona con agua, lo que obliga a trabajar en un ambiente muy seco. Otras sales empleadas y sus características básicas son las siguientes: [5]

- LiBF_4 , que es menos higroscópica que LiPF_6 .
- LiClO_4 , cuando se seca es menos estable que las demás.
- LiAsF_6 , que contiene Arsénico.
- LiSO_3CF_3 , que provoca corrosión del Aluminio a potenciales inferiores a 2.8 V, aunque no se desestabiliza con el agua.
- $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, que no corroe el Aluminio por debajo de 4.4 V y es estable en presencia de agua.

Las sales que contienen Flúor en su composición química son susceptibles de reaccionar con agua, incluso una cantidad muy pequeña, produciendo HF. Este ácido reacciona fácilmente con alquil carbonatos,

Introducción

alcóxidos y moléculas inorgánicas como LiOH y Li₂O. El principal producto de estas reacciones es LiF, lo que incrementa la cantidad de Litio consumido irreversiblemente y disminuye, en consecuencia, la retención de la capacidad. [21] Teniendo en cuenta que se han desarrollado materiales catódicos, como la espinela LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, que pueden trabajar a potenciales cercanos a 5 V, los electrolitos deben tener una ventana de potencial muy superior donde sean estables. [10] Este requerimiento no lo cumple la sal de LiPF₆. Por este último motivo, y porque no contiene Flúor, se ha desarrollado la sal de bis-oxalato borato de litio, LiBOB, que puede trabajar a mayores potenciales y no produce HF. Sin embargo, el gran peso molecular del anión le resta movilidad y empeora su cinética. [21] La producción de LiBOB es relativamente sencilla y barata; en estado sólido es más estable que otras sales, presenta una tolerancia mayor a las sobrecargas, es más respetuosa con el medio ambiente y exhibe una mejor estabilidad térmica en solventes orgánicos. Ante una gran sobrecarga, la sal LiBOB produce solamente un poco de humo, no llega a inflamarse y la temperatura no sobrepasa los 100°C. Por el contrario, la sal LiPF₆ además de inflamarse también explota violentamente, lo que hace que incrementen la temperatura hasta 400°C, por lo que desde el punto de vista de la seguridad, el LiBOB se presenta como una mejor alternativa. [22]

Formación de la Interfase Sólido-Electrolito (SEI)

La solución electrolítica es, por lo general, inestable termodinámicamente a potenciales muy bajos y muy altos. Por lo tanto, en la primera descarga, a bajo potencial, la solución electrolítica comienza a degradarse en la superficie del grafito y se forma una película

que actúa de interfase entre el sólido (grafito) y el electrolito. En este proceso hay reacciones de reducción tanto del solvente como de la sal, de tal manera que se depositan en la interfase numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos. Evidentemente el tipo de compuestos que se depositen depende del tipo de solvente y de la sal o sales que se empleen. [23] En el caso de usar PC como solvente, y debido a que este se co-intercala en el grafito, se producen compuestos de intercalación solvatados del tipo $\text{Li}(\text{solv})_y\text{C}_n$. Precisamente para evitar la formación de estos compuestos solvatados y la consecuente exfoliación del grafito se ha reemplazado el uso de PC por EC. Los productos de descomposición de este solvente forman la película protectora en la superficie externa del grafito, surgiendo en las primeras fases de intercalación durante la primera descarga. [10] La reactividad de los solventes carbonatados más usualmente empleados sigue el orden $\text{EC} > \text{PC} > \text{DMC} > \text{DEC}$. [23] Por su alta reactividad y gran viscosidad, es frecuente utilizar el EC mezclado con DMC o DEC, e incluso ambos. [10] La composición de la SEI varía en función del material electrodo empleado, la mezcla electrolítica y las condiciones de operación. Es frecuente encontrar variaciones entre los resultados de un grupo de investigación a otro o en función de la técnica de caracterización empleada. La Tabla 2.4 muestra los componentes más usualmente encontrados en la SEI.

Los estudios sobre la SEI se han llevado a cabo principalmente sobre ánodos de carbones grafiticos, con electrolitos formulados con los solventes más usados (PC, EC, DMC, DEC) y la sal de LiPF_6 . Sin embargo, el LiBOB es una sal interesante no solo desde el punto de vista de la seguridad, sino también de su posibilidad de ser usada a potenciales

Introducción

más altos y de su, relativamente, bajo coste. La SEI que se forma puede prevenir la co-intercalación del solvente, incluso cuando se usa PC. [22]

Tabla 2.4. Componentes más frecuentes de la SEI. *Adaptada de* [23]

Componente	Notas
$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$	Encontrada cuando se usa EC
ROCO_2Li	Se forma al usar altas concentraciones de PC
Li_2CO_3	Encontrado cuando se usa EC o PC También puede deberse a la presencia de HF o agua o CO_2
ROLi	Cuando se usan éteres como tetrahidrofurano, DMC o EMC Es soluble así que puede descomponerse posteriormente
LiF	Al utilizar sales fluoradas como LiPF_6 , LiBF_4 o LiAsF_6 Como producto de reacción de HF con carbonatos de litio También se puede formar durante el almacenamiento de la batería
Li_2O	Puede no ser parte de la SEI y formarse durante el análisis por XPS
Policarbonatos	Presente en la parte más externa de la SEI, cerca de la fase líquida Aportan flexibilidad a la SEI
LiOH	Se forma por contaminación con agua
HCOLi	Presente cuando se usa formiato de metilo como co-solvente o aditivo

La formación de una SEI no es exclusiva del grafito, también se forma en la superficie de otros electrodos carbonosos, metales que forman aleación con Litio [17] y en óxidos de metales de transición, por cuanto las reacciones con Litio en estos materiales también ocurren a potenciales

muy bajos. Sin embargo, se ha estudiado más en profundidad la formación de SEI en grafito por ser el material empleado en la mayoría de las baterías comerciales de Li-ión.

En carbones grafiticos la SEI se forma en la primera descarga y se convierte en una película protectora contra nuevas degradaciones del electrolito en los ciclos sucesivos, por ello se le suele llamar también *película pasivante*. Sin embargo, en otros materiales como carbones desordenados y compuestos intermetálicos la morfología de la SEI cambia a diferentes potenciales, por lo que en algunos casos se puede tratar de un fenómeno dinámico. [11] La SEI también actúa como filtro impidiendo la co-intercalación del solvente. [23] La SEI debe permitir el paso de los iones Li^+ mientras actúa como aislante eléctrico. [11, 24]

Aunque la SEI se produce a bajos potenciales, este puede variar de un material anódico a otro y depender del tipo de electrolito. Sin embargo, la mayoría de investigadores están de acuerdo en que se produce entre 0.5 y 0.9 V. [10, 11, 15, 23, 24] Lo ideal sería que la formación de la SEI ocurra antes de empezar la inserción de Litio en el ánodo. Sin embargo, esto no siempre pasa, como en el caso de los carbones desordenados o de algunos metales que forman aleación con Litio, pues la inserción puede empezar alrededor de 1.5 V. [23]

Debido a su carácter protector, la SEI es un mal necesario; aunque parte del Litio se consume de manera irreversible, la SEI es necesaria siempre y cuando solo se forme en el/los primer/os ciclo/s de operación. Es por ello que se debe tener controlada su formación. Diferentes estrategias se han utilizado para disminuir su efecto nocivo o para formarla sin un

Introducción

consumo excesivo de Litio. Si no se utilizan medidas preventivas se requiere de un exceso de material catódico para suplir la necesidad de Litio para su formación. Utilizar un aditivo que se degrade antes que el electrolito es una estrategia que se usa comúnmente cuando se emplea PC como solvente. El aditivo empleado suele ser carbonato de vinilo que se reduce a un potencial cercano a 1.0 V. [15]

Está comprobado que factores como el área superficial, la presencia de defectos y el contenido de grupos funcionales oxigenados e hidrogenados están directamente relacionados con la extensión de la formación de la SEI. Estas características son típicas de carbones no-grafíticos. Se han propuesto tratamientos térmicos a estos carbones para reducir la formación de SEI, aunque esto implica usualmente una pérdida en la capacidad reversible. Por otro lado se ha probado la adición de compuestos inorgánicos como CO_2 , N_2O , SO_2 y S_x^{2-} al electrolito, de tal manera que se promueva la formación de películas inorgánicas más compactas y delgadas que permitan el paso de Li^+ no solvatado, teniendo en cuenta que las películas formadas por componentes orgánicos permiten el paso de cationes solvatados más fácilmente. [10]

Otra estrategia se basa en formar la SEI exsitu, es decir, antes de ensamblar la batería. Este proceso se puede hacer por vía electroquímica o química. En el caso de la formación electroquímica de la SEI, el ánodo de trabajo se enfrenta a Litio metálico en una semicelda durante unos cuantos ciclos antes de enfrentarlo al material catódico. [25] Esta última estrategia es atractiva desde el punto de vista del trabajo de laboratorio pero poco práctica a nivel industrial, con lo que a la hora de su comercialización tendría escaso éxito. También se puede introducir el

componente principal de la SEI cuando se utiliza LiPF_6 , esto es LiF , mediante reacción en disolución de un precursor de Litio y otro de Flúor. Esta estrategia evita la degradación de la sal aunque parte del solvente de todas maneras se degradará. [26] De manera similar se pueden reducir los grupos funcionales mediante el uso de soluciones de n-butil-litio. [23] Otra alternativa se basa simplemente en formar la SEI poniendo en contacto el electrodo de trabajo con una lámina de Litio metálico impregnada con electrolito. El contacto directo genera un cortocircuito y al descender el potencial, el electrolito se degrada formando la SEI mucho más rápido que en condiciones electroquímicas. [27, 28] Esta última tiene una gran perspectiva industrial, por cuanto los tiempos de reacción pueden ser muy bajos, el procedimiento es sencillo, aunque debido a que se trabaja con Litio metálico se debe efectuar en atmósferas inertes con muy baja humedad.

Alternativas a los Electrolitos Líquidos Orgánicos

En la década de 1970, cuando las baterías de Litio estaban en su apogeo, se plantearon algunos problemas de seguridad. El crecimiento de dendritas en el Litio metálico provocaba, ocasionalmente, cortocircuitos que podían generar llamas e incluso explosiones al inflamarse el electrolito líquido orgánico. Para evitar este inconveniente se plantearon dos soluciones: una encaminada a cambiar el electrolito y la otra planteando el cambio del ánodo de Litio metálico. La segunda opción dio origen al principio de *Rocking-chair*, mientras que la primera opción fue demostrada como viable por Armand en 1978. Armand usó un complejo entre una sal de Litio, triflato de litio, y un polímero, el óxido de polietileno (PEO). Aunque se desarrollaron prototipos industriales las

Introducción

baterías de Litio-polímero no llegaron a comercializarse a gran escala. [4]

Los electrolitos líquidos mantienen su importancia en las batería de Li-ion debido a su alta conductividad, a pesar de las ventajas que los electrolitos sólidos ofrecen: i) en cuanto a la construcción de la celda, al ser totalmente sólida; ii) por su seguridad, no presentan fugas y la inflamabilidad se reduce, en algunos casos se llega a suprimir; iii) se obtienen mayores densidades de energía, puesto que se puede trabajar en ventanas de potencial más altas. [29] En un electrolito sólido, propiamente dicho, solo el ión Li^+ tiene movilidad. Los demás iones en el electrolito están enclaustrados en una matriz cristalina o vítrea, donde los iones Li^+ se mueven a través de vacantes o sitios intersticiales. Este tipo de transporte ocurre en electrolitos inorgánicos (cerámicos), pero su principal inconveniente es que a temperatura ambiente la conductividad iónica es muy baja, por lo que se les ha limitado a aplicaciones de alta temperatura. En los electrolitos poliméricos, que son también considerados electrolitos sólidos, la conductividad iónica se ve incrementada debido a la contribución que hace la movilidad del anión. Sin embargo, ésta también es pobre a temperatura ambiente. Además de esta característica los electrolitos poliméricos presentan otras ventajas como la facilidad en su producción, estabilidad mecánica y flexibilidad. [10] Los electrolitos en gel representan un puente entre las propiedades, ventajas y desventajas, de los electrolitos líquidos y los sólidos. [29].

2.2. Grafeno

El grafeno es el bloque de construcción de otros materiales carbonáceos que se conocen hace más tiempo. El grafeno es un material bidimensional, una lámina compuesta de átomos de carbono enlazados en hibridación sp^2 , ordenados en hexágonos regulares que se extienden a lo largo y a lo ancho conservando un átomo de espesor. Si esta lámina se enrolla se obtienen nanotubos de carbono de pared sencilla; si son varias láminas las que se enrollan a la vez serán nanotubos de pared múltiple; si la lámina de grafeno se envuelve como una pelota de fútbol se obtienen fullerenos, y si las láminas de grafeno se apilan como las hojas de un libro se obtiene grafito. La Figura 2.14 ilustra esta explicación de forma esquemática. [3] Los nanotubos de carbono los conocemos desde 1991 cuando Iijima los identificó, mientras que los fullerenos fueron obtenidos por Kroto, Heath, O'Brien, Curl y Smalley en 1985. [30] Estos descubrimientos son relativamente recientes si se comparan con el del grafito, cuyo uso se remonta 6000 años atrás cuando en el este de Europa se comenzó a usar para decorar cerámica. [31] El grafito debe su nombre precisamente a su uso para escribir, *graphein* en griego, bien en la cerámica de hace 6000 años o con los lápices que aún usamos. En 1986 Boehm y colaboradores recomendaron el uso de la palabra *grafeno* para las láminas de carbón que componen el grafito. La terminación *-eno-* se usa para denominar hidrocarburos aromáticos policíclicos, aún cuando la raíz del nombre sea de origen trivial por ejemplo: *naftaleno*, *antraceno*, *tetraceno*, etc. En 1997 la IUPAC formalizó esta recomendación al incorporarla en el Compendio de Tecnología Química. En él se establece que “el término *grafeno* se debe usar solo cuando se discutan las reacciones, las relaciones estructurales u otras propiedades de láminas

Introducción

individuales”, descartando así el uso de términos como láminas de grafito, láminas u hojas de carbón, puesto que estas implican una estructura tridimensional que el grafeno no posee. [32]

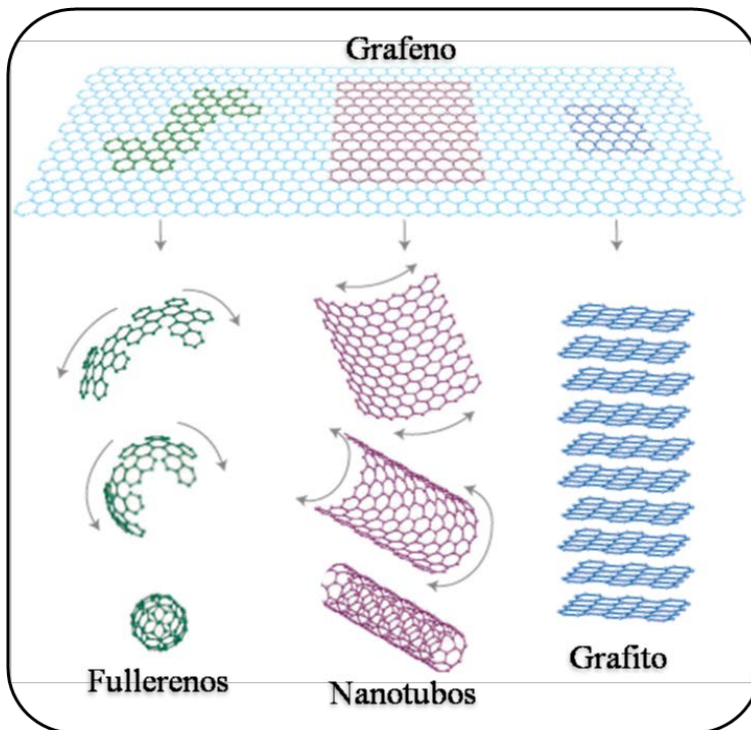


Figura 2.14. Representación de la lámina de grafeno y los materiales carbonáceos derivados de ella

En la década de 1930, Landau y Peierls concluyeron que los cristales bidimensionales serían termodinámicamente inestables y que por lo tanto no podrían existir; luego el argumento fue ampliado por Mermin y soportado por innumerables observaciones experimentales. [3, 30] Entre esas observaciones se puede citar una: la temperatura de fusión tiende a

decrecer rápidamente con la disminución en el grosor de las películas de los cristales; esto hace que las películas se vuelvan inestables, se segreguen en islas o se descompongan. Hasta 2004 las monoláminas habían sido conocidas como parte de estructuras cristalinas tridimensionales, pero a partir de los experimentos de Geim y Novoselov otros cristales bidimensionales también han sido aislados, como es el ejemplo de monoláminas de nitruro de boro. Los cristales bidimensionales pueden aislarse encima de sustratos no cristalinos, en suspensiones con líquidos y suspendidos en membranas. [3] Entre los estudios precursores para el aislamiento de grafeno se puede citar el trabajo de Boehm en 1968, quien obtuvo una mezcla de monoláminas y láminas múltiples de carbón con una estructura similar a la del grafito, al adsorber moléculas orgánicas gaseosas sobre la superficie de Pt a alta temperatura; en 1970 Blakely lo hizo sobre el plano (100) del Ni; en 1975 van Bommel sublimó el Silicio de un monocristal de SiC, a elevada temperatura y bajo ultra alto vacío, obteniendo escamas de monoláminas de carbón también con una estructura similar a la del grafito. En 1999 el grupo de Ruoff usó grafito pirolítico altamente ordenado; este fue exfoliado por acción mecánica, generando escamas de grafito de varias láminas de grafeno. [32] El experimento de Geim y Novoselov publicado en 2004 también implicaba un método de exfoliación mecánico, el famoso experimento de la cinta adhesiva. Así pues que el grafeno es un viejo conocido que nos están volviendo a presentar. La cantidad de trabajos de investigación, de aplicaciones nuevas y de increíbles propiedades que se publican día a día en relación con este material hacen pensar que es un recién aparecido en la esfera científica. Sin embargo, el premio Nobel de Física de 2010 para Geim y Novoselov no fue por el

Introducción

descubrimiento del material, sino por el descubrimiento de sus sorprendentes propiedades, destacándose las siguientes:

- Entre las propiedades del grafeno que más expectativas han generado están las propiedades electrónicas: para muchos el grafeno es el material llamado a reemplazar el Silicio en los dispositivos electrónicos, teniendo en cuenta el aumento en el uso de estos y el hecho de que se esté llegando al límite de aprovechamiento del Silicio. La movilidad electrónica en el grafeno excede los $20,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente, siendo esta movilidad además poco dependiente con la temperatura. Al retirar el sustrato donde se realizan las pruebas de movilidad esta puede alcanzar los $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, siendo este el valor más alto jamás reportado para un semiconductor o semimetal. [33, 34]
- El grafito formado por muchas láminas de grafeno es negro plateado mientras que el grafeno debido a su poco grosor es prácticamente transparente. Una monolámina de grafeno absorbe solamente un 2.3 % de luz incidente en un amplio rango de longitudes de onda. La absorción de luz se incrementa conforme aumenta el número de láminas de grafeno que se superponen, como puede verse en la Figura 2.15. Estas propiedades ópticas y sus propiedades electrónicas convierten al grafeno en un material con potencial para ser usado en celdas solares o como electrodo transparente en reemplazo del ITO (Indium Tin Oxide). [31, 34]
- Ya que la densidad de portadores de carga es baja, la contribución electrónica a la conductividad térmica es despreciable. Por lo tanto en el grafeno la conductividad térmica está dominada por el transporte

de fonones, o sea que se da por conducción difusiva a alta temperatura y por conducción balística a temperaturas relativamente bajas. [35] Se ha llegado a alcanzar una conductividad de hasta $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para una monolámina suspendida de grafeno pura y libre de defectos; en cualquier soporte la conductividad térmica del grafeno disminuye hasta $600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. [31]

- Se han encontrado valores de rigidez para el grafeno de entre 300 y 400 N m^{-1} , con una fuerza de rompimiento cercana a 42 N m^{-1} , un modulo de Young de 0.5 a 1.0 TPa, muy cercano al del grafito, y una fuerza de fractura de 130 GPa. Estas propiedades mecánicas lo hacen un buen candidato para formar parte de materiales para el refuerzo de estructuras. [34, 35]
- Las predicciones sobre el área superficial del grafeno arrojan valores cercanos a $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, aunque no se ha comprobado experimentalmente. Las medidas de superficie de materiales con pocas láminas de grafeno han arrojado datos de entre 270 y $1550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, de tal manera que al reducirse el número de láminas, el área superficial se acerca al valor teórico. [36]

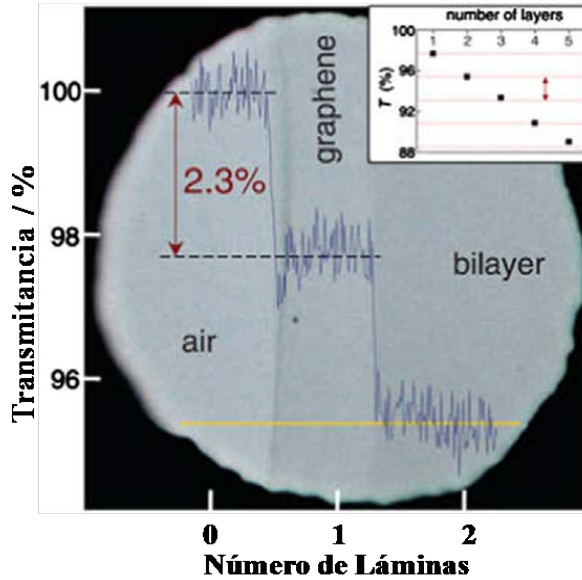


Figura 2.15. Absorción de luz en función del número de láminas de grafeno superpuestas. *Adaptado de [34]*

2.2.1. Materiales Basados en Grafeno

Aunque, como ya se ha discutido previamente, el término grafeno solo puede emplearse cuando se habla de láminas individuales, éste es utilizado muchas veces y de manera indiscriminada para referirse a diversos materiales carbonáceos que pueden contener más de una lámina de grafeno o incluso láminas con defectos superficiales. Se suele emplear el término monolámina de grafeno para grafeno propiamente dicho, también se encuentran términos como grafeno bilaminar o trilaminar. A partir de cuatro láminas y hasta diez es más común que se le llame grafeno de pocas láminas, y para materiales con más de diez láminas de grafeno se emplea el término grafeno grueso o películas delgadas de grafito. [36]

Hay diferentes métodos para producir grafeno. Sin embargo, aquellos métodos que producen monoláminas suelen ser costosos y generan cantidades muy pequeñas. Por otro lado la mayoría de métodos produce una mezcla de monoláminas y multiláminas. Para producir monoláminas se suele emplear: deposición de vapor de carbón (CVD), crecimiento en metales como Pt o Ni, exfoliación micromecánica de grafito, sublimación de Silicio en SiC o desenrollado de nanotubos de carbono. [35] Aunque el crecimiento epitaxial por CVD lleva a la producción de películas uniformes y a gran escala, la morfología no se puede controlar tan fácilmente y se requiere trabajar a temperaturas muy altas. La exfoliación mecánica es un proceso barato pues no requiere de equipamiento especial, sin embargo las láminas que se obtienen no son ni uniformes ni se obtienen en cantidad apreciable. [34] El principal problema a la hora de producir grafeno en masa es la agregación de las láminas. A no ser que se les separe lo suficiente, las monoláminas tenderán a formar aglomerados irreversibles o pueden llegar a reapilarse a través de interacciones de Van der Waals para formar grafito. [31] Aunque las sorprendentes propiedades del grafeno están asociadas a las monoláminas, hay una buena cantidad de aplicaciones en las que no es necesario tener un grafeno de alta calidad, por ejemplo se podrían utilizar películas de varias láminas de grafeno como electrodos transparentes en pantallas de cristal líquido o en celdas solares. [33]

Una de las técnicas más económicas y más versátil a la hora de escalar el proceso de producción es la reducción del óxido gráfítico. [34] Los estudios sobre el óxido gráfítico datan de la década de 1840 cuando Schafhaeutl en Alemania describió por primera vez la intercalación y exfoliación de grafito con ácido sulfúrico y ácido nítrico. [32] La energía

Introducción

de las interacciones de Van der Waals interlaminares en el grafito es de 2 eV nm^{-2} , de tal manera que la fuerza requerida para exfoliar el grafito es de solo $300 \text{ nN } \mu\text{m}^{-1}$. Por lo tanto, no es sorprendente que Geim y Novoselov logaran aislar monoláminas de grafeno con solo una cinta adhesiva. En el mismo sentido aparece la técnica de intercalación y exfoliación de grafito por una ruta química húmeda. En esta se debilitan las interacciones de Van der Waals mediante la inserción de reactivos químicos entre las láminas. [34] Entre 1840 y 1958 aparecen nombres como los de Brodie, Staudenmaier y Hummers, entre otros. El primero modificaría el método de Schafhaeutl añadiendo a la mezcla de ácidos fuertes KClO_3 como oxidante. El resultado fue que no solo se logró la exfoliación de grafito sino que además se oxidó la superficie de sus láminas. Staudenmaier, 40 años después, Hummers, en 1958, y otros reportarían variaciones sobre el trabajo de Brodie. Casi un siglo más tarde, en 1962, Boehm describiría la reducción química de dispersiones de óxido grafitico en medio alcalino con hidracina, sulfuro de hidrógeno o sales de hierro II. El resultado obtenido eran láminas delgadas de Carbono con pequeñas cantidades de Hidrógeno y Oxígeno. Con el mismo objetivo de disminuir los grupos funcionales creados en la oxidación del grafito se emplearon métodos térmicos de reducción. [32] Ambas rutas de reducción, aunque distintas, tienen algo en común. Los grupos funcionales en la interlámina del óxido grafitico se descomponen en moléculas gaseosas, estos gases producen una presión suficiente como para vencer las fuerzas de Van der Waals que todavía unen las láminas y producir su exfoliación. Sin embargo, este proceso abrupto tiene como consecuencia la degradación parcial de los enlaces en hibridación sp^2 . La mezcla de enlaces sp^2 junto con los nuevos enlaces en hibridación sp^3 posee menos estabilidad de apilamiento, por lo que las láminas tenderán

menos a reapilarse para formar grafito. [34] El material producido por el método de reducción del óxido grafítico es usualmente llamado *óxido grafítico reducido*, nombre que hace referencia al material de partida y la técnica empleada para su producción. Otros nombres para este material son *grafenos modificados químicamente* o *grafenos derivados químicamente*. Un nombre que tiene en cuenta el hecho de que no se trata de una monolámina de grafeno es: *nanoláminas de grafeno* (*GNS* por sus siglas en inglés, *Graphene Nano-Sheets*). Este nombre (en español o en inglés o sus siglas en inglés) será el utilizado de ahora en adelante en esta memoria.

2.2.2. Almacenamiento de Energía en Nanoláminas de Grafeno

Si bien los materiales carbonáceos derivados del grafeno no conservan todas sus propiedades, pues como se dijo anteriormente con el número de láminas se reduce los beneficios que presenta este material, algunas de estas propiedades, aunque menguadas, son muy útiles en cuanto al almacenamiento de energía. La gran área superficial y la conductividad electrónica son propiedades importantes en materiales utilizados en almacenamiento electroquímico, a través de procesos faradaicos, y en almacenamiento eléctrico, mediante procesos no-faradaicos. Estos dos procesos son los que se llevan a cabo en las baterías y en los supercondensadores, respectivamente; una combinación de ambos procesos se da en dispositivos híbridos. Además su gran área superficial puede ser aprovechada como soporte catalítico en celdas de combustible.

Introducción

El almacenamiento de energía en supercondensadores se realiza a través de la formación de una doble capa electroquímica. En cada electrodo se produce una polarización por el paso de electrones, luego las cargas contrarias de los iones en la disolución electrolítica son atraídas electrostáticamente hacia los electrodos cargados. Por lo tanto, la extensión de esa doble capa y, en consecuencia, la cantidad de energía almacenada (capacitancia) dependerá del área superficial de los materiales utilizados como electrodos. Ya que las cargas y las descargas en supercondensadores se hacen a gran velocidad, la alta conductividad electrónica jugará también un papel importante. [37, 38]

Mientras que la conductividad electrónica es ciertamente importante respecto al almacenamiento de energía en baterías, la gran área superficial puede no serlo tanto. El grafeno es por sí mismo un material inerte; sin embargo, cuando se trata de grafenos modificados químicamente (nanoláminas de grafeno), las láminas que lo componen presentan defectos superficiales y grupos funcionales que le confieren gran reactividad. Como se discutió en la sección 2.1.3 en el apartado de *Formación de la Interfase Sólido – Electrolito*, el área superficial desempeña un papel importante en la degradación del electrolito para formar la SEI. De tal manera que cabe esperar un comportamiento, en términos de capacidad irreversible, similar al de los carbones desordenados. Por otro lado, debido a que el material está compuesto de una mezcla heterogénea de láminas individuales y de múltiples láminas en diferente número, su estructura se parecerá más a la de estos carbones desordenados. Este motivo ha llevado a pensar que los iones Li^+ podrían almacenarse en ambas caras de la lámina, formando estructuras LiC_3 , a diferencia del grafito en que la intercalación se da en una sola cara en la

interlámina. Por ello es común dar un valor de capacidad teórica del grafeno, o de sus materiales derivados, de 744 mAh g^{-1} (el doble de la del grafito). [35, 39] También se ha planteado que el Litio podría unirse al Carbono por un sitio covalente en el anillo bencénico, lo que llevaría a la formación de estructuras LiC_2 y a capacidades de hasta 1116 mAh g^{-1} . [40]

La conductividad electrónica teórica del grafeno es de 64 mS cm^{-1} , valor que es 60 veces superior a lo calculado para nanotubos de pared sencilla. La conductividad electrónica de las nanoláminas de grafeno será menor, pero la presencia de grupos oxigenados en superficie y en los extremos podría aumentar el valor de la conductividad al incrementar la transferencia de electrones del Oxígeno al Carbono. [41] Las nanoláminas de grafeno son producidas principalmente a partir de óxido grafitico por reducción en dispersión con diferentes agentes reductores como hidracina, hidroquinona, borohidruro de sodio o ácido ascórbico. [35] La reducción con éstos reactivos puede aportar grupos funcionales adicionales provenientes de su descomposición durante la reacción. Además se pueden producir nanoláminas de grafeno por exfoliación térmica que, dependiendo de la temperatura a la que se lleve a cabo, el tiempo de exfoliación y la atmosfera en que se realice, producirá un material con más o menos láminas, con más o menos grupos funcionales superficiales e incluso con más o menos defectos de superficie. A estos factores es necesario sumar el efecto que tienen los materiales de partida, el grado de oxidación del óxido grafitico y la calidad del grafito de partida para producir éste, pues también serán determinantes en las características finales de las nanoláminas de grafeno. Las diferencias en los materiales obtenidos originan diferentes valores de capacidad y de

Introducción

mantenimiento de esa capacidad en los ciclos estudiados. Esta variabilidad se pone de manifiesto en la 4.1.1.1 de la sección 4.1 de esta memoria y en la discusión de la misma sección, donde se hace una revisión crítica de los diferentes trabajos disponibles en la literatura en los que se usa nanoláminas de grafeno como ánodo en baterías de Li-ión.

Las nanoláminas de grafeno también han sido probadas electroquímicamente en combinación con otros materiales. Teniendo en cuenta su alta conductividad y su baja densidad, se pueden agregar nanoláminas de grafeno como aditivo conductor en materiales de baja conductividad como TiO_2 o LiFePO_4 , un ánodo y un cátodo, respectivamente. [40] Igual que los carbones desordenados, las nanoláminas de grafeno se emplean para amortiguar los cambios de volumen que experimentan los ánodos metálicos al insertar y extraer Litio. De la misma manera puede contribuir amortiguando los cambios de volumen experimentados por óxidos de metales de transición, en este caso además se mejora la conductividad del óxido. También se suprime la aglomeración de las partículas del óxido metálico, mientras que en compensación el óxido impide que las láminas de grafeno se vuelvan a apilar. Este efecto sinérgico hace que las capacidades sean más altas y que se puedan mantener por más ciclos. [42] En el párrafo anterior se mencionó la gran variabilidad que presentan los datos de capacidad de los diferentes estudios en los que se usa nanoláminas de grafeno como ánodo, ahora bien cuando se utilizan como parte de un composite con un metal o un óxido metálico la variabilidad se incrementa, pues se deben añadir otras variables: la cantidad de grafeno presente en el composite y la estructura que presente éste. Dependiendo de la partícula con que se trabaje, su tamaño y morfología y las condiciones de operación, se

podrán encontrar las partículas del óxido metálico o del metal en diferentes disposiciones: pueden estar ancladas en las láminas de grafeno; envueltas por la lámina de grafeno; pueden estar encapsuladas; formando un sándwich con las láminas de grafeno en medio; incluso las láminas de grafeno pueden alternarse con láminas del óxido metálico en una disposición laminar, o formando una red entre las partículas. [42] Modelos propuestos de estas estructuras se muestran en la Figura 2. 16.

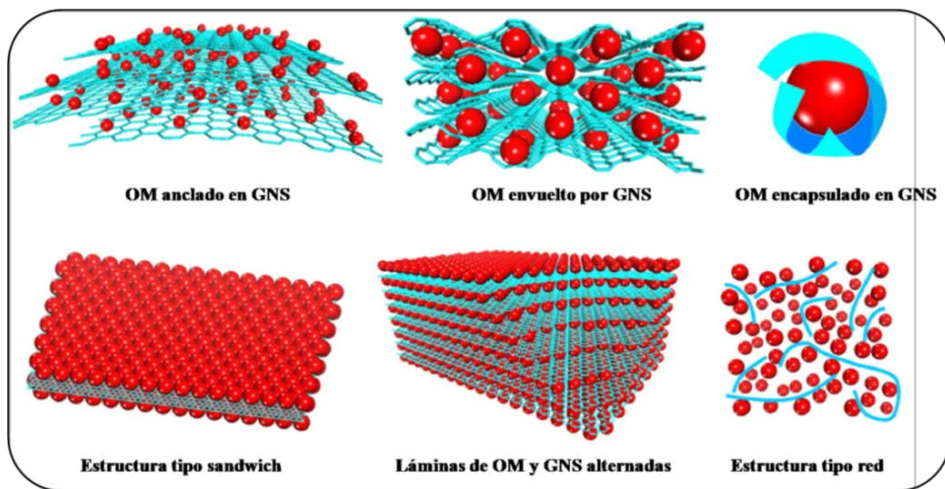


Figura 2.16. Representación de los diferentes modelos propuestos para las estructuras formadas por los composites de óxidos metálicos (OM en rojo) y nanoláminas de grafeno (GNS en azul). *Adaptada de* [42]

De entre los numerosos óxidos de metales de transición que se han probado en baterías de Li-ión, los óxidos de hierro son los que más llaman la atención, debido a su bajo coste, disponibilidad, sencillez para producirlos y su respeto con el medio ambiente. La magnetita (Fe_3O_4) es el óxido de hierro más estudiado en baterías de Li-ión. [43–49] La variabilidad en cuanto a métodos de síntesis, cantidad de grafeno (%)

Introducción

GNS) en el composite, estructura del composite y en consecuencia de comportamiento electroquímico se hace evidente en la Tabla 2.5. Son muy pocos los estudios electroquímicos en los que se usa maghemita (γ - Fe_2O_3) como ánodo en baterías de Li-ión y en un composite con GNS solo se ha encontrado uno. [50] Sin embargo, debido a que magnetita y maghemita tienen una estructura cristalina similar (tipo espinela) muchos de los trabajos publicados no dejan muy claro de cuál de los dos óxidos se trata y simplemente lo identifican como magnetita. En la sección 4.3 se hace un análisis crítico de esta situación.

Tabla 2.5. Propiedades de semiceldas preparadas con composites de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GNS}$.

Capacidad Inicial (mAh g^{-1})	Capacidad Final (mAh g^{-1})	Último Ciclo	Densidad Corriente (mA g^{-1})	Método de Síntesis	%GNS	Ref.
1350	1045				22.7	
1250	540	40	100	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + Etilenglicol + GNS térmico,	12.4	43
1050	226				0.0	
750	750	10	300	Hidroter. 180 °C x 12 h	22.7	
600	600		500			
1516	951	50	50	GNS+ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /etanol Calcin. a 500 °C, 3h/ N_2	30.0	44
1400	1000	30	35	GNS + FeCl_3 (acuosa), Calcinación a 600 °C / Ar	13.0	45
1700	1200	100	2000	FeCl_2 + FeCl_3 + NaOH + GO	25.0	46
1150	150	800	4000	Calcinado a 450 °C		
1450	450	400	10000	x 1 h / Ar		
1090	650			FeCl_2 + GO + NaOH +	38.0	47
1160	542	100	100	N_2H_4 + PBA	16.9	
1295	93			Hidroter. 150 °C x 10 h	0.0	

Capacidad Inicial (mAh g ⁻¹)	Capacidad Final (mAh g ⁻¹)	Último Ciclo	Densidad Corriente (mA g ⁻¹)	Método de Síntesis	%GNS	Ref.
1426	843	100	200	Fe(NO ₃) ₃ + Polivinilo pirrolidona + GO + Glucosa + Urotropina,	10.0	48
1000	180	50			0.0	
600	500	5	1000	Hidroter. 200 °C x 24 h Calcin. a 500 °C / Ar	10.0	49
200	180				0.0	
690	600	3	70	Fe(NO ₃) ₃ + GO + Etilenglicol + NH ₃ Calcinado a 400 °C x 2 h / H ₂ :N ₂	14.0	49
590	500	20	140			
450	380	50	700		42.0	
800	740	3	70	Fe(NO ₃) ₃ + GO + C ₁₂ H ₂₅ -C ₆ H ₄ SO ₃ Na + óxido de propileno Sol-Gel a 100 °C x 3d Calcin. a 500 °C, 2h/Ar	27.5	50 ^a
710	700	20	140			
650	580	50	700		40	
1132	666	50	500		27.5	50 ^a
1059	575				40	

a. El composite obtenido consta de γ -Fe₂O₃ (Maghemita) en vez de Fe₃O₄ como los demás de la tabla

2.3. Referencias

- [1] P. Gallone, Galvani's frog: Harbinger of a new era, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 148–1490
- [2] A. K. Geim, Nobel Lecture: Random walk to graphene, *Rev. Mod. Phys.* **83** (2011) 85–861
- [3] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* **6** (2007) 183-91
- [4] B. Scrosati, History of lithium batteries, *J. Solid State Electrochem.* **15** (2011) 1623–1630
- [5] D. Linden, T. Reddy, Handbook of batteries, Tercera edición, *McGraw-Hill*. New York (2002)
- [6] C. Brissot, M. Rosso, J. N. Chazalviel, S. Lascaud, Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells, *J. Power Sources* **81–82** (1999) 925–929
- [7] D. Guyonard, J-M. Tarascon, Rocking-chair or Lithium-ion rechargeable Lithium batteries, *Adv. Mater.* **6** (1994) 408–412
- [8] http://batteryuniversity.com/learn/article/global_battery_markets
(Consultada en Marzo de 2013)
- [9] J. B. Goodenough, K-S. Park, The Li-ion rechargeable battery: a perspective, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 1167–1176
- [10] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, Insertion electrode materials for rechargeable Lithium batteries, *Adv. Mater.* **10** (1998) 725–763
- [11] C. M. Hayner, X. Zhao, H. H. Kung, Materials for rechargeable Lithium-ion batteries, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **3** (2012) 445–471

- [12] R. Mukherjee, R. Krishnan, T-M. Lu, N. Koratkar, Nanostructured electrodes for high-power Lithium ion batteries, *NanoEnergy* **1** (2012) 518–533
- [13] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, Higher, stronger, better... a review of 5 Volt cathode materials for advanced Lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* **2** (2012) 922–939
- [14] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries, *Chem. Mater.* **22** (2010) 691–714
- [15] T. H. Kim, J. S. Park, S. K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, H. K. Song, The current move of Lithium ion batteries towards the next phase, *Adv. Energy Mater.* **2** (2012) 860–872
- [16] http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
(Consultada en Abril de 2013)
- [17] W. J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* **196** (2011) 13–24
- [18] R. Malini, U. Uma, T. Sheela, M. Ganesan, N. G. Renganathan, Conversion reactions: a new pathway to release energy in lithium-ion battery—review, *Ionics* **15** (2009) 301–307
- [19] N. A. Kaskhedikar, J. Maier, Lithium storage in carbon nanostructures, *Adv. Mater.* **21** (2009) 2664–2680
- [20] S. Xin, Y. G. Guo, L. J. Wan, Nanocarbon networks for advanced rechargeable Lithium batteries, *Accounts Chem. Res.* **45** (2012) 1759–1769
- [21] T. Nakajima, H. Groult, Fluorinated Materials for Energy Conversion, *Elsevier Ltd.* Amsterdam (2005)

Introducción

- [22] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H. K. Liu, Lithium-ion conducting electrolyte salts for Lithium batteries, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 14326–14346
- [23] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6332–6341
- [24] S. Flandrois, B. Simon, Carbon materials for Lithium-ion rechargeable batteries, *Carbon* **37** (1999) 165–180
- [25] F. Bonino, S. Brutti, P. Reale, B. Scrosati, L. Gherghel, J. Wu, K. Müller, A disordered carbon as a novel anode material in Lithium-ion cells, *Adv. Mater.* **17** (2005) 743–746
- [26] Z. S. Wu, L. Xue, W. Ren, F. Li, L. Wen, H. M. Cheng, A LiF nanoparticle-modified graphene electrode for high-power and high-energy Lithium ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* **22** (2012) 3290–3297
- [27] J. Hassoun, K. S. Lee, Y. K. Sun, B. Scrosati, An advanced Lithium ion battery based on high performance electrode materials, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 3139–3143
- [28] N. Liu, L. Hu, M. T. McDowell, A. Jackson, Y. Cui, Prelithiated Silicon nanowires as an anode for Lithium ion batteries, *ACS Nano* **5** (2011) 6487–6493
- [29] P. G. Bruce, Energy storage beyond the horizon: Rechargeable Lithium batteries, *Solid State Ionics* **179** (2008) 752–760
- [30] O. V. Prezhdo, Graphene – The ultimate surface material, *Surf. Sci.* **605** (2011) 1607–1610
- [31] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, Graphene based: materials past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* **56** (2011) 1178–1271

- [32] D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski, From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 9336–9345
- [33] K. S. Novoselov, Graphene: the magic of flat carbon, *ECS Trans.* **19** (2009) 3–7
- [34] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, properties and potential of graphene, *Carbon* **48** (2010) 2127–2150
- [35] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications, *Adv. Mater.* **22** (2010) 3906–3924
- [36] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, Graphene: the new two-dimensional nanomaterial, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 7752–7777
- [37] D. A. C. Brownson, D. K. Kampouris, C. E. Banks, An overview of graphene in energy production and storage applications, *J. Power Sources* **196** (2011) 4873–4885
- [38] [H. J. Choi](#), [S. M. Jung](#), [J. M. Seo](#), [D. W. Chang](#), [L. Dai](#), Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors, *Nano Energy* **1** (2012) 534–551
- [39] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 668–674
- [40] J. H. Warner, F. Schäffel, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, Graphene: fundamental and emergent applications, *Elsevier Ltd. Oxford* (2013)
- [41] D. A. C. Brownson, C. E. Banks, Graphene electrochemistry: an overview of potential applications, *Analyst* **135** (2010) 2768–2778

Introducción

- [42] Z. S. Wu, G. Zhou, L. C. Yin, W. Ren, F. Li, H. M. Cheng, Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage, *NanoEnergy* **1** (2012) 107–131
- [43] P. Lian, X. Zhu, H. Xiang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, Enhanced cycling performance of Fe₃O₄–graphene nanocomposite as an anode material for Lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* **56** (2010) 834–840
- [44] J. Zhou, H. Song, L. Ma, X. Chen, Magnetite/graphene nanosheet composites: interfacial interaction and its impact on the durable high-rate performance in lithium-ion batteries, *RSC Advances* **1** (2011) 782–791
- [45] G. Zhou, D-W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z-S. Wu, L. Wen, G. Lu, H-M. Cheng, Graphene-wrapped Fe₃O₄ anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for Lithium ion batteries *Chem. Mater.* **22** (2010) 5306–5313
- [46] S. K. Behera, Enhanced rate performance and cyclic stability of Fe₃O₄–graphene nanocomposites for Li ion battery anodes, *Chem. Commun.* **47** (2011) 10371–10373
- [47] J-Z. Wang, C. Zhong, D. Wexler, N. H. Idris, Z-X. Wang, L-Q. Chen, H-K. Liu, Graphene-encapsulated Fe₃O₄ nanoparticles with 3D laminated structure as superior anode in Lithium ion batteries, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 661–667
- [48] B. Li, H. Cao, J. Shao, M. Qu, Enhanced anode performances of the Fe₃O₄–Carbon–rGO three dimensional composite in Lithium ion batteries, *Chem. Commun.* **47** (2011) 10374–10376
- [49] C-T. Hsieh, J-Y. Lin, C-Y. Mo, Improved storage capacity and rate capability of Fe₃O₄–graphene anodes for Lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **58** (2011) 119–124

- [50] I. T. Kim, A. Magasinski, K. Jacob, G. Yushin, R. Tannenbaum, Synthesis and electrochemical performance of reduced graphene oxide/maghemite composite anode for Lithium ion batteries, *Carbon* **52** (2013) 56–64

3. Materiales y Métodos

Los diferentes estudios que componen esta memoria han sido realizados siguiendo una metodología común, aunque cada trabajo en particular supone ser abordado con una táctica particular, la estrategia global es la misma. Tras una extensa revisión bibliográfica se adoptan varios métodos de síntesis, adaptándolos a las necesidades puntuales y a los reactivos y equipamiento disponibles. Los materiales obtenidos son caracterizados por diferentes técnicas, con el fin de conocer suficientemente el material con el que se trabaja y poder correlacionar sus propiedades fisicoquímicas con su rendimiento electroquímico. Este último es no solo el objeto de investigación, pues como objetivo del grupo de investigación está el *generar materiales con alto desempeño electroquímico*, sino que es además el criterio último para revisar los métodos de síntesis o para adquirir datos de caracterización adicionales, es decir, para corregir el camino sobre la marcha.

3.1. Síntesis de Materiales Anódicos

Para cumplir los objetivos marcados inicialmente, han sido sintetizados materiales basados en grafeno para ser empleados como ánodos en baterías de ión Litio. Se prepararon *nanoláminas de grafeno* por dos vías distintas, dando lugar a cinco materiales diferentes. Además se ha sintetizado el material precursor de las nanoláminas de grafeno, el *óxido grafitico*. Por último, también ha sido preparado un *composite* que contiene nanoláminas de grafeno y un óxido de hierro. Todos los métodos de síntesis se basan en adaptaciones de métodos encontrados en la literatura. Como común denominador y criterio de selección, estos

Materiales y Métodos

métodos son sencillos e involucran reactivos de fácil adquisición, y en la medida de lo posible se usan en concentraciones altas para reducir la producción de residuos. Los reactivos utilizados para las distintas síntesis, son todos de calidad analítica y fueron suministrados por diferentes proveedores como *Merck*⁵, *Strem Chemical*⁶, *Sigma-Aldrich*⁷ o *Panreac*.⁸

Óxido Grafítico (GO)

El óxido grafítico ha sido sintetizado mediante el método de Hummers modificado. [1] En una síntesis típica se agregan, en un vaso de precipitados de 1 L, 2 g de grafito natural, 120 mL de H₂SO₄ (98%) y 80 mL de HNO₃ (65%). La suspensión resultante tiene un color negro pálido, manteniéndose en un baño de hielo con agitación durante 20 minutos. Pasado este tiempo se agrega el oxidante, 10 g de KMnO₄, en pequeñas porciones. Una vez se ha terminado de agregar, se quita el baño de hielo y se mantiene la agitación durante 2 horas más. La suspensión adquiere un color marrón oscuro. Se agregan 400 mL de agua destilada, lo que provoca un ascenso rápido de la temperatura. Luego se agregan 8.6 mL de H₂O₂, que provocan efervescencia en la suspensión y hacen que el color cambie de marrón oscuro a amarillo mostaza. El objetivo que se persigue al agregar H₂O₂ es reducir el KMnO₄ y el MnO₂ residuales a MnSO₄ soluble. Cuando la temperatura de la suspensión ha descendido se agregan 100 mL de disolución acuosa (10 %) de HCl a la mezcla. Mediante continuos ciclos de centrifugación y lavado con agua

⁵ www.merck.com

⁶ www.strem.com

⁷ www.sigma-aldrich.com

⁸ www.panreac.es

destilada se retiran las especies disueltas hasta que el residuo tiene un pH neutro. El material decantado en los tubos de la centrifugadora pasa de ser una pasta amarillenta, a pH ácido, a tener apariencia de gel de un color marrón brillante. Finalmente el óxido grafítico se obtiene (cerca de 2.5 g) al secar el gel durante 12 horas a 80 °C en una estufa de vacío. La Figura 3.1 esquematiza este procedimiento.

Nanoláminas de Grafeno (GNS)

La reducción del óxido grafítico se llevó a cabo por dos vías diferentes. La primera de ellas fué mediante *exfoliación térmica*, realizándose en un horno tubular con flujo de N₂. La velocidad de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de exfoliación fue de 5 °C min⁻¹. La exfoliación se llevó a cabo durante 2 horas a tres temperaturas diferentes: 300, 500 y 800 °C. Los materiales obtenidos por esta vía se rotularon como GNS 300, GNS 500 y GNS 800, respectivamente.

La otra alternativa es una vía *química húmeda*; en ella se utilizan disoluciones de agentes reductores para llevar a cabo la reducción del óxido grafítico en suspensión. En una síntesis típica se toman 120 mg de polvo de óxido grafítico que se dispersan por ultrasonidos durante 20 minutos en 20 mL de agua destilada. La dispersión así formada se mezcla con 20 mL adicionales de agua destilada y 10 mL de la disolución reductora a la temperatura de reacción, manteniéndose en agitación y reflujo durante 6 horas. Las disoluciones empleadas como agentes reductores son 1 M de N₂H₄ y 2 M de KBH₄. Con cada disolución se empleó una temperatura de reacción diferente, 100 °C en el caso de N₂H₄ y 120 °C para KBH₄. El exceso de agente reductor, óxido grafítico no

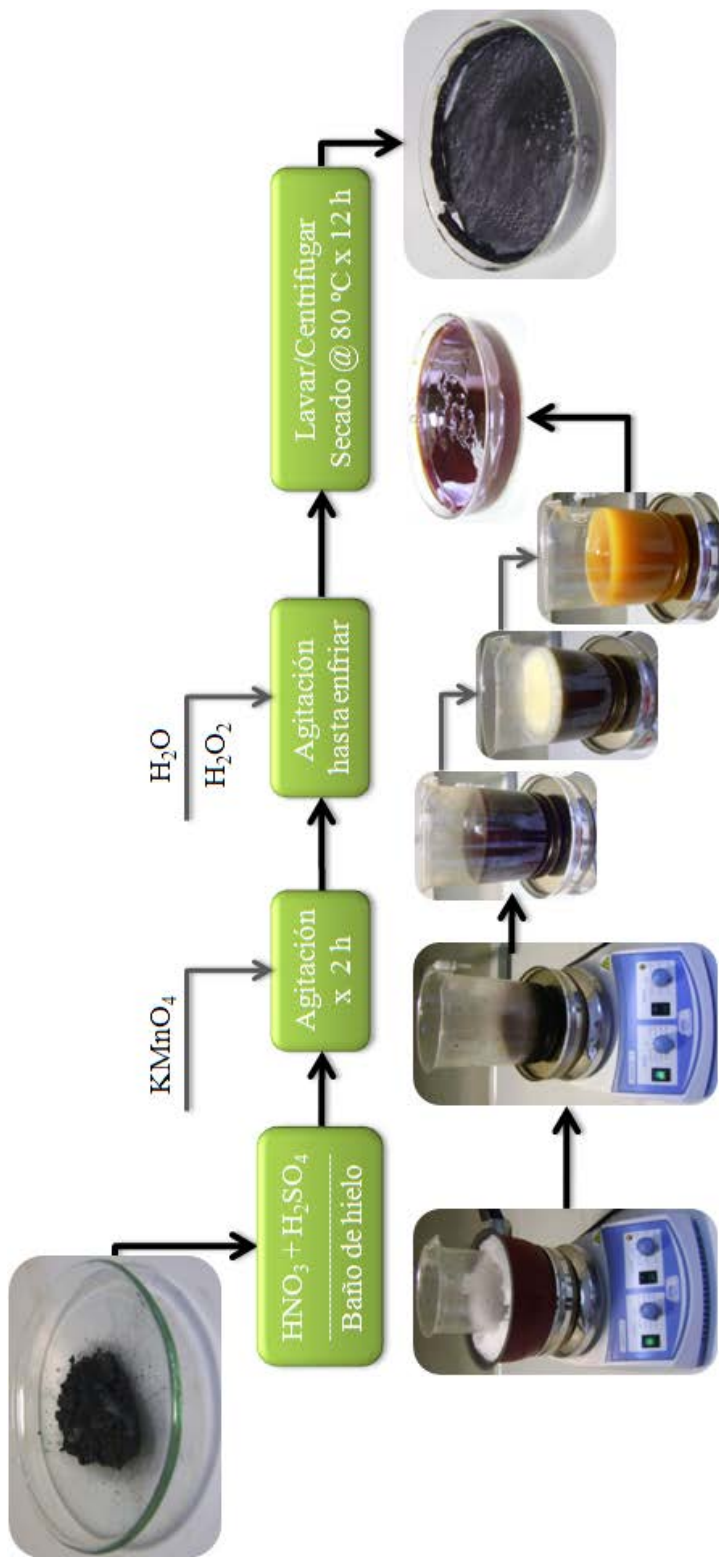


Figura 3.1. Esquema del proceso de síntesis de GO a partir de grafito por el método modificado de Hummers

reaccionado y productos secundarios de la reacción fueron eliminados mediante continuos ciclos de filtración y lavado con agua destilada y etanol. Finalmente, las nanoláminas de grafeno se obtuvieron secando a 80 °C en estufa de vacío. Los materiales obtenidos se rotularon como GNS N₂H₄ y GNS KBH₄, según la disolución reductora empleada.

La Figura 3.2 muestra de forma esquemática el procedimiento seguido en ambas vías de síntesis de nanoláminas de grafeno.

Composite γ -Fe₂O₃/GNS

Teniendo en cuenta el GNS que mejor comportamiento electroquímico presenta (ver sección 4.1), se adaptó el método de síntesis de un composite que consta de nanoláminas de grafeno y un óxido de hierro. El composite se preparó mezclando los precursores del GNS y del óxido de hierro, esto es 0.2 g de óxido gráfico y 1.23 g de FeCl₂·4H₂O en 100 mL de agua destilada. La mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas para que las partículas entren en contacto íntimo. Como se discute en la sección 4.3 es probable que en este paso parte del Fe²⁺ se oxide por acción de los grupos funcionales oxigenados presentes en el GO, además del oxígeno disuelto en el agua y el proveniente de la atmósfera, pues las 2 horas de agitación se llevan a cabo en recipiente abierto. A continuación se agregó el agente reductor, 2 mL de N₂H₄·H₂O, y se mantuvo la agitación. Pasados 10 minutos se vierte toda la mezcla a una bomba hidrotermal de 135 mL de capacidad. La reacción hidrotermal transcurre durante 14 horas a 150 °C. El producto formado se filtra y se lava sucesivas veces con agua destilada y etanol hasta conseguir un pH neutro.

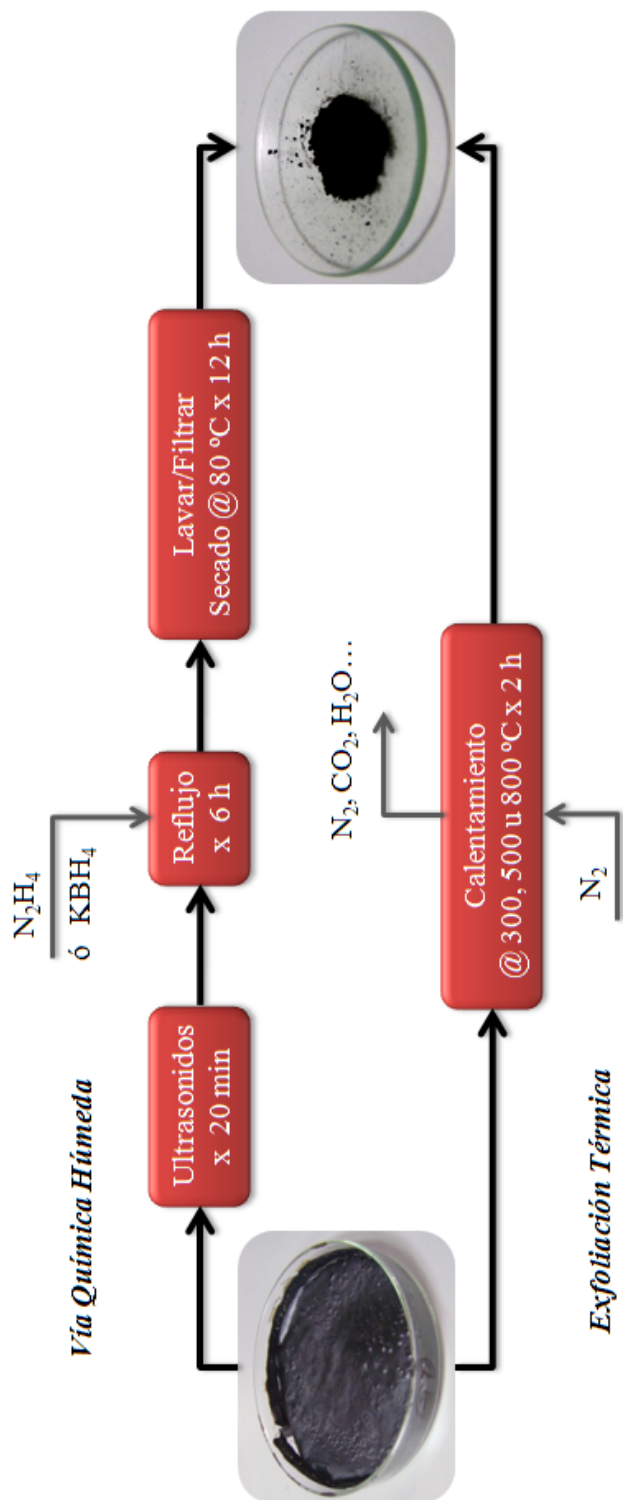


Figura 3.2. Esquema del proceso de síntesis de GNS a partir de GO por una vía química húmeda y por exfoliación térmica

El producto final se obtiene secando a 80 °C, sin atmósfera protectora ni a vacío. Se etiqueta como MG (de Maghemita-Grafeno). El esquema de la Figura 3.3 muestra gráficamente los pasos del proceso de síntesis. Para ver si existe una mejoría en el comportamiento electroquímico del composite respecto a sus componentes por separado, se sintetizó el óxido de hierro por el mismo método utilizado para producir el composite, solo que sin agregar GO a la mezcla inicial. Este material se rotula como MH. Asimismo se sintetizó GNS (rotulado con las mismas siglas) por este método, es decir, el mismo de la formación del composite pero sin la sal de hierro.

3.2. Materiales Electrónicos no Sintetizados

Adicionalmente a los materiales sintetizados, en los estudios realizados se han empleado otros materiales, que o bien son electrodos comerciales o han sido sintetizados en otros laboratorios por parte de grupos de investigación colaboradores. Ya que el objetivo principal de la Tesis Doctoral es el estudio de materiales anódicos y teniendo en cuenta que se ha evaluado el desempeño de éstos en celdas completas, los materiales catódicos que completan las celdas Li-ión no han sido sintetizados por el Grupo FQM-175 “Química Inorgánica”. Además, se ha comparado el comportamiento de los materiales sintetizados con otros ánodos comerciales. A continuación se da una breve descripción de estos materiales no sintetizados.

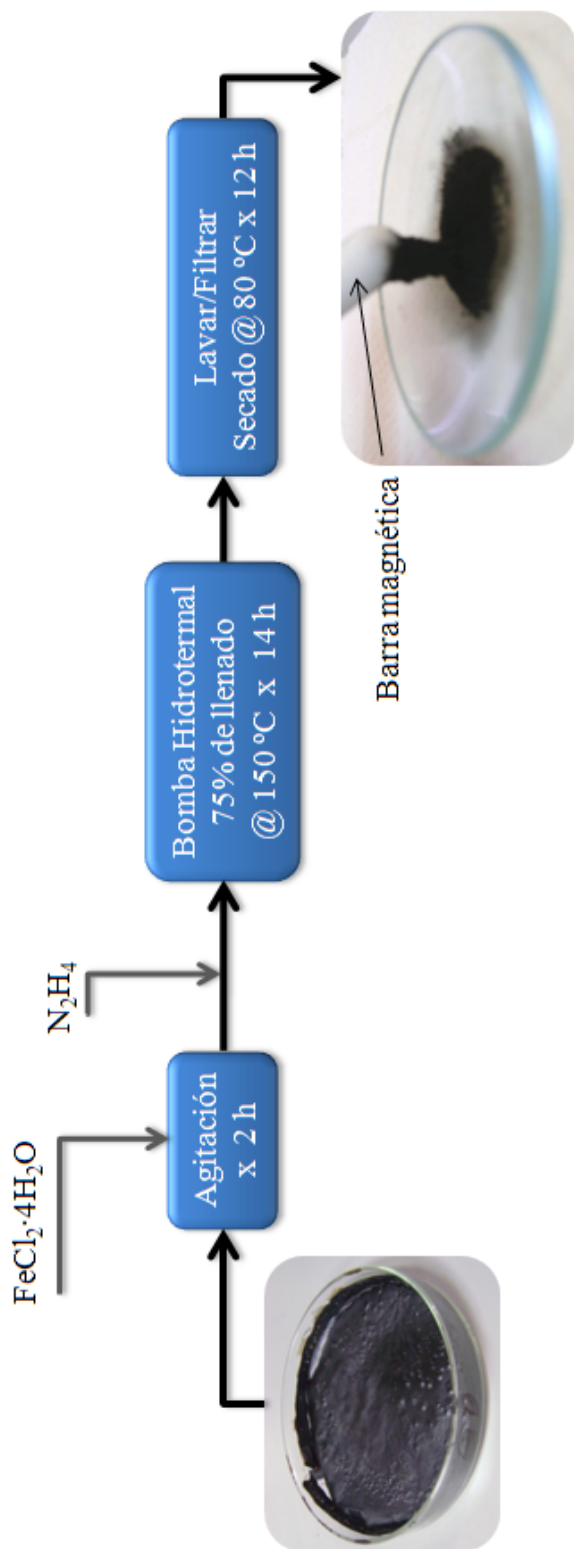


Figura 3.3. Esquema del proceso de síntesis de MG por vía hidrotermal

LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄

Este material catódico fue empleado en las celdas completas de la sección 4.2.1 y utilizado durante la estancia de investigación desarrollada en la Universidad de Roma “La Sapienza”. El material fue sintetizado como se describe en [2] por el grupo de investigación de la Universidad de Roma dirigido por el Profesor Bruno Scrosati. Esta fase espinela fue sintetizada por una vía química húmeda en la que se mezcló LiNO₃, Ni(NO₃)₂·H₂O y Mn(NO₃)₂·H₂O en proporciones estequiométricas, la mezcla se disolvió en agua destilada. Después de la completa disolución de las sales de partida la mezcla se secó y se trató térmicamente. Este tratamiento se llevó a cabo a 800 °C durante 24 horas, la velocidad de enfriamiento se fijó en 0.5 °C min⁻¹ hasta temperatura ambiente.

Este material fue caracterizado por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM). Tales análisis muestran [2] una alta cristalinidad de la espinela, con picos estrechos en el difractograma atribuibles al grupo espacial *Fd3m*, no obstante la alta cristalinidad del material, se presenta una pequeña impureza de óxido de níquel. El análisis por SEM muestra que se aglomeran partículas de menos de 0.5 μm de diámetro. Por otro lado, en semiceldas frente a Litio metálico, a una velocidad baja de carga/descarga (C/20), el material exhibe una capacidad media de 135 mAh g⁻¹, muy cercana a la capacidad teórica de 146.7 mAh g⁻¹.

LiFePO₄

Este material catódico se emplea en las celdas completas de las secciones 4.2.2 y 4.3, ha sido suministrado por la empresa canadiense Phostech, [3]

propiedad de la alemana Süd-Chemie. El material que se recibe del proveedor en polvo tiene como nombre comercial Life Power® de grado P2, está compuesto de partículas submicrométricas y contiene un 2.1% de carbón para mejorar su conductividad electrónica. Para su utilización en baterías de litio el material es acondicionado como se describe en la sección 3.4. El material ha sido producido mediante un proceso húmedo de alta tecnología, como lo describe el fabricante, y diseñado para baterías de Li-ión de alta potencia. El material cumple con los requisitos para aplicaciones como herramientas eléctricas, baterías de largo tiempo de almacenamiento, baterías para arranque, iluminación e ignición, así como para baterías de coches eléctricos e híbridos. Algunas de las propiedades de este material se listan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades del Life Power® de grado P2

Parámetro	Valor Medido
Capacidad Específica Descarga a C/5 (mAh g ⁻¹)	146
Contenido de Carbón (%)	2.1
Tamaño de Partícula D50 (µm)	1.0
Área Específica (m ² g ⁻¹)	12
Humedad a 105 °C (%)	0.2

Grafito

En la sección 4.2.2 se compara el rendimiento electroquímico de dos celdas completas, una formada por el GNS N₂H₄ y el LiFePO₄ y la otra totalmente comercial en la que el material anódico es un grafito

suministrado por la compañía estadounidense MTI Corporation. [4] El material electródico viene listo para ser usado directamente sin necesidad de tratamientos o mezclas, es decir, se suministra mezclado con un material aglomerante compuesto por una mezcla de carboximetil celulosa (CMC) y goma de estireno – butadieno (SBR). El material está depositado sobre lámina de Cobre, presentando el depósito un grosor de 0.1 mm y una densidad de 80 g m^{-2} . El grafito representa un 95.7% del total del material depositado. La superficie específica del grafito en el depósito es de 3 a $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

La Tabla 3.2 muestra un resumen de los materiales utilizados, sintetizados y no sintetizados, y las etiquetas con las que serán referidos en adelante.

Tabla 3.2. Resumen de los materiales utilizados

Etiqueta	Descripción
GO	Óxido Grafítico
GNS 300	Nanoláminas de grafeno producidas por exfoliación térmica a 300 °C
GNS 500	Nanoláminas de grafeno producidas por exfoliación térmica a 500 °C
GNS 800	Nanoláminas de grafeno producidas por exfoliación térmica a 800 °C
GNS N₂H₄	Nanoláminas de grafeno producidas con disolución acuosa de N ₂ H ₄
GNS KBH₄	Nanoláminas de grafeno producidas con disolución acuosa de KBH ₄
MG	Composite de óxido de hierro y nanoláminas de grafeno (γ -Fe ₂ O ₃ /GNS)

Etiqueta	Descripción
MH	Óxido de hierro producido en reacción hidrotermal (γ - Fe_2O_3 /GNS)
GNS	Nanoláminas de grafeno producidas en reacción hidrotermal En la sección 4.2 se refiere al GNS N_2H_4 sin tratamiento
GNS-t	GNS N_2H_4 después del tratamiento superficial por contacto
LNMO	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ proporcionado por el grupo del Profesor Scrosati
LFPO	LiFePO_4 suministrado por la empresa Phostech
Grafito ó G	Electrodo de grafito suministrado por la empresa MTI Corporation

3.3. Caracterización Estructural, Morfológica y Química

Se han empleado diferentes técnicas para conocer las principales características y propiedades de los materiales sintetizados. Estas técnicas aportan conocimiento relacionado con la estructura: Difracción de Rayos X, Espectroscopía Raman y Difracción de Electrones de Área Seleccionada; con la textura y la morfología: Superficie Específica y Microscopía Electrónica de Transmisión; y con la composición química: Análisis Elemental, Análisis Termo-Gravimétrico, Espectroscopía Foto-Electrónica de Rayos X y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva.

Difracción de Rayos X

Al hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra analizada la radiación que choca con la muestra puede ser absorbida o difractada. Cuando la reflexión es elástica, o sea que no se pierde energía en el proceso, la longitud de onda de la radiación difractada se mantiene igual. La disposición regular de átomos en un cristal interacciona elásticamente con radiaciones de longitud de onda suficientemente baja, de tal manera que se genera un patrón de difracción en el que la intensidad de la radiación difractada se puede correlacionar con el ángulo al que la difracción ocurre. Tanto los ángulos de difracción como las intensidades de los haces difractados dependen de la estructura del material. En particular, los ángulos dependen del tipo de red de traslación o red de Bravais, y en consecuencia con los planos donde se difractará el haz de rayos X, y del tamaño de la celda unidad. Las intensidades dependen del número atómico de los átomos que constituyen el cristal y su relación geométrica con respecto a los planos de difracción. De tal manera que un patrón de difracción es como una huella dactilar del material analizado, por lo que es una herramienta útil para diferenciar fases. La Figura 3.4 muestra de forma gráfica el proceso de difracción de rayos X.

La ecuación de Bragg relaciona el ángulo (θ) al que un haz con longitud de onda (λ) es difractado por los planos que se encuentran separados por una distancia (d), siendo n un número entero: [5]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

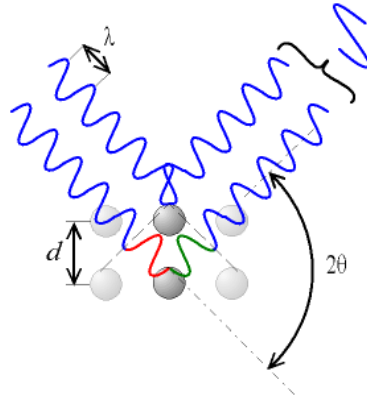


Figura 3.4. Representación gráfica del proceso de difracción de rayos X

También se puede extraer del difractograma de rayos X el valor del tamaño de cristalito, este es el tamaño del dominio donde se difractan de manera coherente los rayos X. En la ecuación de Scherrer se relacionan, a través de la constante K que depende de la forma de los cristales, de nuevo la longitud de onda (λ) y el ángulo de difracción (θ) con la anchura de la semialtura (β) de la reflexión (hkl) para obtener el tamaño del cristalito (L):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

Los materiales basados en grafeno como las nanoláminas de grafeno suelen arrojar solo un pico de difracción bien definido aunque ancho, correspondiente al plano (002). Algunos autores han reportado las reflexión del plano (100) [6] y otros la del plano (101). [7] La anchura a la mitad del pico (002), llamada también FWHM por sus siglas en inglés, da una idea intuitiva del tamaño del cristalito, de tal manera que cuanto mayor sea esta anchura, más pequeño será el cristalito. En el caso de materiales basados en grafeno, incluso el grafito, cuanto mayor sea el

tamaño del cristalito mayor será el número de láminas apiladas en la estructura. En el caso de los óxidos de hierro surge un inconveniente cuando se trata de óxidos como la Magnetita (Fe_3O_4) y la Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), pues son fases relacionadas estructuralmente, presentando ambas una estructura tipo espinela. Por esta razón no se pueden distinguir fácilmente por difracción de rayos X y es preciso apoyarse en otras técnicas para la correcta identificación de estas fases.

En el presente trabajo, los difractogramas de rayos X fueron registrados en un equipo Siemens D5000 que usa la radiación no-monocromada $K\alpha_{1,2}$ del Cu ($\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$). El equipo está provisto de un monocromador de grafito para el haz difractado. Los difractogramas se registraron entre 5 y 55° (2θ) cuando la muestra es solo GNS, y de 5 a 90° (2θ) cuando se trata de óxidos de hierro, con un tamaño de paso de 0.03° y una duración de 12 segundos por paso. Los difractogramas registrados fueron analizados gracias al programa EVA MFC Applications 4.0, incluido en el software DiffractPlus BASIC 4.0.

Espectroscopia Raman

En la espectroscopía Raman la muestra se irradia con una fuente de luz monocromática, generalmente proveniente de un láser, en los rangos del visible, el infrarrojo cercano o el ultravioleta, la luz difractada se colecta y direcciona por medio de lentes y se envía a un espectrofotómetro. La frecuencia de los fotones, que forman la luz de la fuente monocromática, pueden cambiar al interactuar con la muestra, de tal manera que esta absorbe los fotones y luego los re-emite con una frecuencia igual o diferente a la que entraron. Si la frecuencia de re-emisión es diferente, es

decir, si se ha producido una interacción inelástica se obtiene un espectro de Raman, de lo contrario la espectroscopía se llama de Rayleigh. [8]

En el caso de carbones la espectroscopía Raman puede aportar información referente a la estructura e incluso a sus propiedades electrónicas. Se presentan pocas señales vibracionales importantes en el intervalo de 1000–2000 cm^{-1} : los modos vibracionales más importantes son el G y el 2D, correspondientes a las señales observadas a 1580 cm^{-1} y a 2700 cm^{-1} , respectivamente. Otros dos picos pueden aparecer ocasionalmente, uno asignado a la vibración D (1350 cm^{-1}) y el otro a la vibración G^* (2450 cm^{-1}). El modo vibracional G corresponde al estiramiento de todos los pares de enlaces de átomos sp^2 , tanto en los anillos como en las cadenas. Mientras que el modo vibracional D surge como resultado del modo de relajación de los átomos sp^2 en los anillos. Usualmente el modo vibracional D es una transición prohibida, pero en presencia de desorden la simetría se rompe y la transición es permitida. Los picos G y 2D cambian de forma y de posición en la medida en que cambia el número de láminas apiladas: si el pico 2D se puede ajustar a una sola curva de Lorentz el material está compuesto de una sola lámina de grafeno. A mayor número de láminas se necesitan más curvas para hacer el ajuste. Sin embargo, en grafito desordenado donde las láminas están apiladas aleatoriamente con respecto al eje c, el ajuste puede hacerse con una sola curva de Lorentz pero el pico es más ancho. En monoláminas de grafeno el ancho del pico puede ser de 24 cm^{-1} , mientras que para el grafito desordenado puede oscilar de 45 a 60 cm^{-1} . [8]

Otro parámetro a tener en cuenta, derivado del espectro Raman, es la relación de intensidades de los pico D y G (I_D/I_G), puesto que aporta información acerca del desorden estructural y la presencia de defectos en

el carbón. Además, con este parámetro se puede obtener un valor del diámetro del cristalito (L_a), aplicando la ecuación de Cançado y col., con $\lambda_{\text{láser}}$ como la longitud de onda del láser empleado: [9]

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_{\text{láser}}^4 \left(I_D / I_G \right)^{-1} \quad (3.3)$$

No pocos autores han usado la espectroscopía Raman para la identificación de fases en diferentes materiales. Sin embargo, al considerar la identificación de fases de óxidos de hierro la técnica debe ser utilizada con mucho cuidado pues el espectro Raman para estos materiales varía conforme se incrementa la potencia del láser utilizado. Se ha sugerido que al interactuar con el láser la magnetita puede oxidarse fácilmente a hematita. La maghemita si bien no se oxida si puede cambiar de fase también a hematita, de hecho es una fase intermedia en la conversión de magnetita a hematita por este medio. [10]

Los espectros Raman mostrados en la presente memoria fueron obtenidos en un microscopio Renishaw inVia, equipado con un detector Renishaw CCD Camera (578 x 400) y un láser de 532 nm de longitud de onda operando en modo Linefocus.

Difracción de Electrones de Área Seleccionada

En un equipo de microscopía electrónica de transmisión no solo se pueden registrar imágenes del material estudiado. El haz de electrones con que se bombardea la muestra puede emplearse para generar un patrón de difracción que aporta información acerca de, en el caso del grafeno y materiales relacionados, el número de láminas, el orden con

Materiales y Métodos

que estas están apiladas, fallos de apilamiento y la rugosidad de las mismas. Cada grupo de planos reticulares en el espacio real da origen a dos puntos en el espacio recíproco, viéndose esto como un conjunto de pequeñas manchas en el patrón de difracción. En el grafeno la difracción de los planos $(0-110)$, (-1010) y $(1-210)$ da origen a una figura hexagonal. [8]

El análisis de difracción de electrones se realizó en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución modelo Philips CM-200, operado a 200 keV. El microscopio está provisto de un cañón de electrones termoiónico con filamento de LaB₆.

Superficie Específica

En el conocimiento de la textura de un sólido se consideran dos aspectos, el área superficial y la porosidad. Ambos aspectos se determinan haciendo uso de técnicas de adsorción, al formarse capas de moléculas de tamaño conocido. Para determinar el área superficial de un sólido este debe ser pre-tratado para eliminar cualquier contaminante adsorbido en su interior o sobre su superficie. Posteriormente, el sólido es enfriado a condiciones criogénicas (77 K) bajo vacío. Una molécula gaseosa, generalmente N₂, se dosifica al interior del sólido a incrementos controlados. Después de cada dosis de la molécula se deja que la presión se estabilice y se calcula la cantidad adsorbida. La cantidad adsorbida a cada presión define una isoterma de adsorción, a partir de la cual se determina la cantidad de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Conociendo el área que cada molécula adsorbida cubre se puede calcular la superficie total del sólido. A medida que se

incrementa la presión y se acumula más gas este se condensa y llena los poros del material. Luego la presión se baja de nuevo permitiendo la evaporación de las moléculas condensadas. La evaluación de las curvas resultantes de adsorción – desorción revela información acerca del tamaño, volumen y área de los poros. [11]

Las medidas de área superficial y textura se llevaron a cabo en un equipo de adsorción-desorción de gases Micromeritics ASAP 2020, usando N₂ gaseoso como adsorbato. Previo al análisis la muestra fue calentada a una velocidad de 5 °C min⁻¹ hasta 150 °C, la temperatura se mantuvo por 240 min, y desgasificada hasta 50 μmHg a una velocidad de 1.0 mmHg s⁻¹. Las isotermas de adsorción obtenidas muestran la cantidad de N₂ adsorbido en función de la presión relativa (P/P₀). El cálculo del área superficial realizado por el equipo se hizo utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller.

Microscopía Electrónica de Transmisión

En un microscopio electrónico de transmisión los electrones son emitidos desde un cañón de electrones por emisión de campo o termo-iónica, la emisión se hace bajo condiciones de ultra-alto vacío. El haz de electrones es inyectado dentro de la columna del microscopio por medio de voltajes de aceleración, generalmente entre 200 y 300 kV. Luego el haz es concentrado, por medio de lentes electromagnéticas dobles o triples, para iluminar la muestra. A medida que los electrones traspasan la muestra estos son dispersados por repulsión electrostática de sus átomos. El contraste en la imagen resultante depende del grosor de la muestra y el número atómico de los átomos que componen la muestra. Los electrones

son dispersados a determinados ángulos dependiendo de los parámetros anteriores. La difracción coherente de electrones aporta contraste adicional, en una muestra cristalina los electrones se dispersan con mayor intensidad provocando la aparición de zonas más oscuras en la micrografía. En microscopía electrónica de transmisión de alta resolución la interferencia entre las ondas dispersadas y las no dispersadas lleva a la formación de una imagen de la red cristalina, logrando resolver estructuras con distancias laterales de hasta $1 - 2 \text{ \AA}$. [8]

Algunos autores utilizan las imágenes de microscopía electrónica de transmisión para conocer el número de láminas de grafeno que lo componen. El método es muy simple, se toma la micrografía de una sección doblada del material y se cuentan las líneas de contraste, asumiendo que es como una imagen de sección transversal, igual que como se hace con nanotubos de pared múltiple. Otra forma de hacerlo es contar las láminas por los extremos del material o en los agujeros que este pudiera tener, considerando que esto es tan fácil como en un libro abierto. [8] Estos métodos para contar láminas pueden ser efectivos en materiales con pocas láminas de grafeno, pues en materiales más complejos como el óxido grafítico reducido el número de láminas puede cambiar de una zona a otra en un mismo fragmento continuo de material. Las nanoláminas de grafeno se muestran al microscopio de transmisión como una hoja de papel arrugada de bajo contraste, las arrugas que se observan son de diferente grosor por lo que el conteo de láminas resulta muy heterogéneo.

Las micrografías a baja resolución se tomaron en un microscopio electrónico de transmisión modelo Philips CM-10, operado a 100 keV. El microscopio está provisto de un cañón de electrones termoiónico con

filamento de W. Mientras que las imágenes a alta resolución se tomaron en el mismo equipo en el que se realizó el análisis de *difracción de electrones de área seleccionada*.

Análisis Elemental

Esta técnica se utiliza para la determinación rápida de la composición química en términos principalmente de elementos como Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Azufre y Oxígeno, medidos en porcentaje respecto al peso de la muestra. Para el análisis de C, H, N y S se lleva a cabo una combustión completa a 950 – 1100 °C en presencia de O₂ puro. Los productos de combustión (CO₂, H₂O, N₂ y SO₂) son transportados al analizador. Los gases de combustión pueden ser separados en una columna cromatográfica conectada al final con un detector de conductividad térmica. La otra opción es que se detecte por infrarrojo los compuestos: CO₂, H₂O y SO₂, y calcular el N₂ por diferencia. Para el análisis de Oxígeno se requiere un paso previo; en un horno diferente el tubo de combustión está relleno de polvo de carbón y grafito, el Oxígeno contenido en la muestra se libera y reacciona con el carbón produciendo CO. El CO producido en esta etapa se envía al equipo que analiza los otros elementos y se convierte primero en CO₂; al detectar este último se calcula su contenido de Oxígeno y no de Carbono. [12]

El análisis elemental se llevó a cabo en un microanalizador LECO CHNS-932 por combustión a 1000 °C para los elementos Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre, para el Oxígeno el microanálisis se hizo por pirolisis a 1350 °C en atmósfera inerte en un equipo LECO VTF-900.

Análisis Termo-Gravimétrico

Al calentar continuamente una muestra en atmósfera controlada, la muestra puede experimentar reacciones químicas o cambios físicos que se expresan como cambio de peso o liberación/absorción de calor. El análisis termo-gravimétrico muestra cómo se pierde o gana peso a medida que se incrementa la temperatura de la muestra. De tal manera que se puede caracterizar el sistema en términos de la dependencia con la temperatura de sus propiedades termodinámicas cinéticas. [13] El análisis termo-gravimétrico aporta información acerca de la composición química del grafeno por cuanto los grupos funcionales se pierden antes que el carbón se descomponga. Además es una herramienta útil al caracterizar óxidos de hierro: las fases estructuralmente relacionadas, magnetita y maghemita, pueden diferenciarse por esta técnica ya que la magnetita, a diferencia de la maghemita, se oxidará en presencia de aire a 200 – 300 °C, lo que resultará en un incremento de peso en el termograma.

Los análisis termo-gravimétricos se llevaron a cabo en dos equipos. Las muestras de nanoláminas de grafeno de la sección 4.1 se analizaron en una termobalanza Setaram (Setsys Evolution 16/18) a una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹, entre la temperatura ambiente y 1000 °C. Los análisis se hicieron con aire excepto para el GO que se hizo en aire y en N₂. Los análisis de los materiales sintetizados en el trabajo de la sección 4.3 se realizaron en una termobalanza TGA/DSC 1 (Mettler Toledo) con una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹, entre la temperatura ambiente y 800 °C, bajo una corriente de aire.

Espectroscopía Foto-Electrónica de Rayos X

Esta técnica también se conoce como espectroscopía electrónica de análisis químico y emplea rayos X de alta energía (1200 – 1500 eV), provenientes principalmente de las radiaciones $K\alpha$ del Al (1486.6 eV) y del Mg (1253.6 eV). En la espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) se hacen incidir fotones sobre la muestra; los electrones de la muestra son expulsados como fotoelectrones, siendo capturados por el analizador y enviados al detector. Se puede diferenciar entre diferentes fotoelectrones dependiendo de la energía cinética con la que son expulsados, y ya que esta energía cinética es proporcional a la energía del nivel del que fueron expulsados se puede conocer de qué átomo provienen. Por XPS se pueden identificar todos los elementos, excepto Hidrógeno y Helio, a concentraciones de menos de 0.1 % en base atómica. Las variaciones en las energías de enlace dan información acerca del entorno molecular del elemento en cuestión. De tal manera que por XPS se puede diferenciar no solo los elementos sino el tipo de enlace que están formando, por ejemplo si se toma la señal del C 1s se puede diferenciar entre enlaces C-C, C-O o C=O. Sin embargo, XPS es una técnica de superficie, solo tiene una capacidad de penetración de orden nanométrico. [14]

Los espectros de XPS se registraron en dos equipos. Para los espectros de las secciones 4.1 y 4.3 se empleó el espectrómetro Physical Electronics PHI 5700 que usa la radiación monocromática $K\alpha$ del Mg. Todos los espectros se ajustaron a curvas de Gauss – Lorentz con factores de correlación: $R^2 \geq 0.99$. Para las muestras de la sección 4.2.2 se utilizó el espectrómetro Physical Electronics PHI 5700 usando la radiación no-monocromática $K\alpha$ del Mg (300 W, 15 kV, 1253.6 eV) y un detector

multicanal. Se usó el software CA PHI ACCESS ESCA-V6.0 F para la adquisición y procesamiento de los datos. Un haz de iones Ar^+ de 4 keV se usó para el perfilado de profundidad.

Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva

La energía del haz de electrones en un microscopio de transmisión puede exceder la energía requerida para expulsar un electrón de un átomo en la muestra, provocando la ionización del átomo. Tal ionización es un evento inelástico, que reduce la energía del electrón incidente en una cantidad característica de la energía de ionización, incrementando al mismo tiempo la energía del átomo en una cantidad igual. La energía del átomo puede decaer por la transición de un electrón desde un nivel de energía más alto para cubrir el sitio vacante del electrón expulsado. Estas transiciones están acompañadas de la emisión de un fotón, si el electrón expulsado es de los más cercanos al núcleo entonces la energía del fotón emitido caerá dentro del espectro electromagnético de los rayos X. Este proceso ocurre en varias etapas, por lo que se emitirán varios fotones con diferentes energías y longitudes de onda, esto origina un patrón de líneas de excitación. Las longitudes de onda correspondientes a las *líneas de excitación de rayos X características* que son emitidas desde la región de la muestra por debajo de la sonda, constituyen un rasgo característico de los elementos químicos presentes en la muestra. [5]

Se registraron espectros del GNS KBH_4 , para detectar residuos de Potasio, y del GNS 300, para efectos de comparación con el anterior, en el mismo equipo que se utilizó para tomar las imágenes de *microscopía electrónica de transmisión de alta resolución*.

3.4. Estudio Electroquímico

El estudio electroquímico se llevó a cabo en dos etapas: i) Los materiales anódicos se prueban en semi-celdas, enfrentándolos a Litio metálico con el fin de conocer su rendimiento almacenando energía; ii) Los materiales con mejor comportamiento en semi-celdas son luego enfrentados a materiales catódicos convencionales en una configuración de celda completa o *Rocking-chair*. Las celdas se evalúan en términos de su capacidad y de la retención de esta capacidad después de sucesivos ciclos de carga y descarga.

Preparación de Electroodos y Celdas

Los materiales obtenidos por los métodos de síntesis descritos en la sección 3.1 y los materiales no-sintetizados descritos en la sección 3.2, excepto el grafito comercial, son mezclados con un aditivo aglomerante y otro conductor. El objetivo de incluir un aditivo aglomerante es el de fortalecer sus propiedades mecánicas, mantener las partículas del material unidas y evitar pulverización. A pesar de las propiedades conductoras del grafeno y de los materiales basados en él se incluye un poco de aditivo conductor para mejorar la conductividad de la mezcla electródica. Ya que el GNS está compuesto de muchas láminas de grafeno, en el material electródico habrá láminas que estén aisladas de las otras, la conducción entre estas láminas será muy poca por lo que el aditivo conductor servirá de puente entre ellas. En el caso de los materiales catódicos su conductividad es bastante más baja, por eso en la formulación del material electródico se ha incluido una cantidad mayor de aditivo conductor que en el caso de los materiales anódicos. Como

Materiales y Métodos

material aglomerante se utilizó PVDF (Polifluoruro de vinilideno, suministrado por Sigma-Aldrich) y como aditivo conductor el carbón Super P (suministrado por Timcal), siendo este último producido por oxidación parcial de fracciones petroquímicas y carboquímicas.

En todo caso la proporción en masa de la materia activa (cátodo o ánodo) es del 80 %. El aglomerante PVDF se agrega en proporción de 15 % para los ánodos y de 10 % para los cátodos, mientras que el carbón conductor se agrega un 5 % a los ánodos y 10 % a los cátodos. Con la mezcla sólida y unas gotas de NMP (1-metil-2-pirrolidinona, Sigma Aldrich) se produce una suspensión espesa que se deja agitando al menos 12 horas. Este tiempo prolongado es necesario para obtener una emulsión con una homogeneidad óptima.

La suspensión es depositada sobre una lámina de Cu (para el ánodo) o Al (para el cátodo) mediante la técnica de “Doctor Blade”, en la que con un “aplicador micrómetro” se esparce el material activo sobre la lámina de Cu como se muestra en la Figura 3.5. El material depositado se deja secar al aire durante 12 horas, favoreciendo la evaporación del NMP, y luego en estufa de vacío a 80 °C durante 2 horas.

Para su uso como electrodos los depósitos son cortados en troqueladora como discos de 13 mm de diámetro. Es necesario hacer claridad en que hay un par de ligeras variaciones en este punto: i) Los ánodos de las secciones 4.1 y 4.3 fueron prensados a 1.5 ton cm^{-2} por 4 minutos, tratamiento que en las demás secciones no se lleva a cabo y; ii) Los electrodos correspondientes a los resultados de la sección 4.2.2 fueron cortados como discos de 7 mm de diámetro.

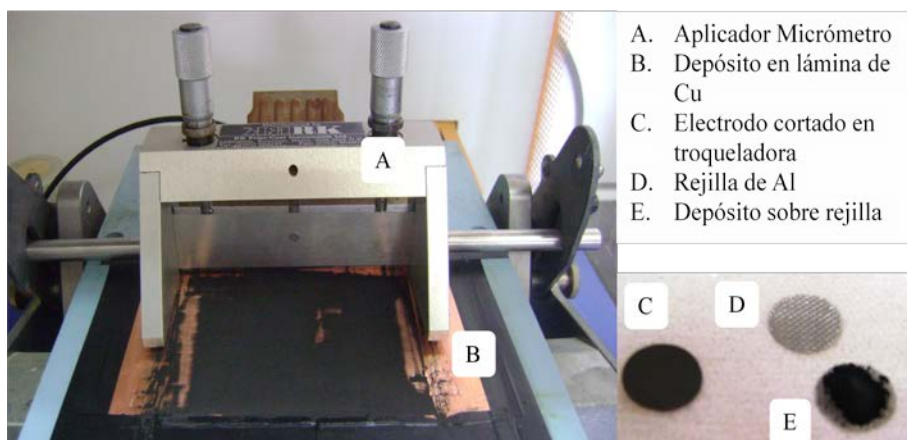


Figura 3.5. Equipo utilizado para el depósito del material activo en el colector de corriente, por la técnica de “Doctor Blade” y electrodos cortados

Las celdas para el estudio electroquímico se ensamblaron en una caja de guantes MBraun 150, la caja tiene atmósfera controlada de Argón. El sistema de catalizador y regeneración mantienen la caja con niveles muy bajos de oxígeno y humedad. Las celdas empleadas para el estudio electroquímico son de dos tipos, en la Figura 3.6 se muestran:

A. Celda tipo Botón. Las celdas empleadas son del modelo CR2032 (20 mm de diámetro y 3.2 mm de grosor). Consiste de un par de carcasas de acero que actúan como colectores de corriente que se ajustan a un zócalo conectado al equipo de electroquímica. Estas dos carcasas están aisladas eléctricamente por un anillo plástico que las une y permite su cierre hermético. Para que haya mejor conducción se utiliza un disco de acero como colector adicional y

un muelle de acero que fija la posición de los componentes internos. El conjunto se cierra ajustando con una prensa adaptada que hace expandir el anillo plástico asegurando la hermeticidad de la celda. Los componentes de las celdas botón 2032 fueron suministrados por la empresa Hohsen Corp.

B. Celda tipo Swagelok de dos y tres electrodos. Estas celdas constan de émbolos de acero que actúan como colectores de corriente y se conectan al cableado de los canales de los equipos de electroquímica. Mediante arandelas de teflón y roscas el cuerpo central de la celda se aísla del exterior. El diseño de esta celda es especialmente útil cuando se quiere recuperar alguno de los electrodos para su caracterización posterior al tratamiento electroquímico, como se hace en la sección 4.2.2. La celda de tres electrodos se utiliza cuando se ensamblan celdas completas y se quiere monitorizar el comportamiento electroquímico individual de los electrodos (cátodo y ánodo), en referencia a un tercer electrodo de Litio metálico. También se emplea para los procesos de activación electroquímica que se describirán más adelante. Los componentes de las celdas fueron suministrados por la empresa Swagelok y posteriormente fueron adaptados para su configuración final.

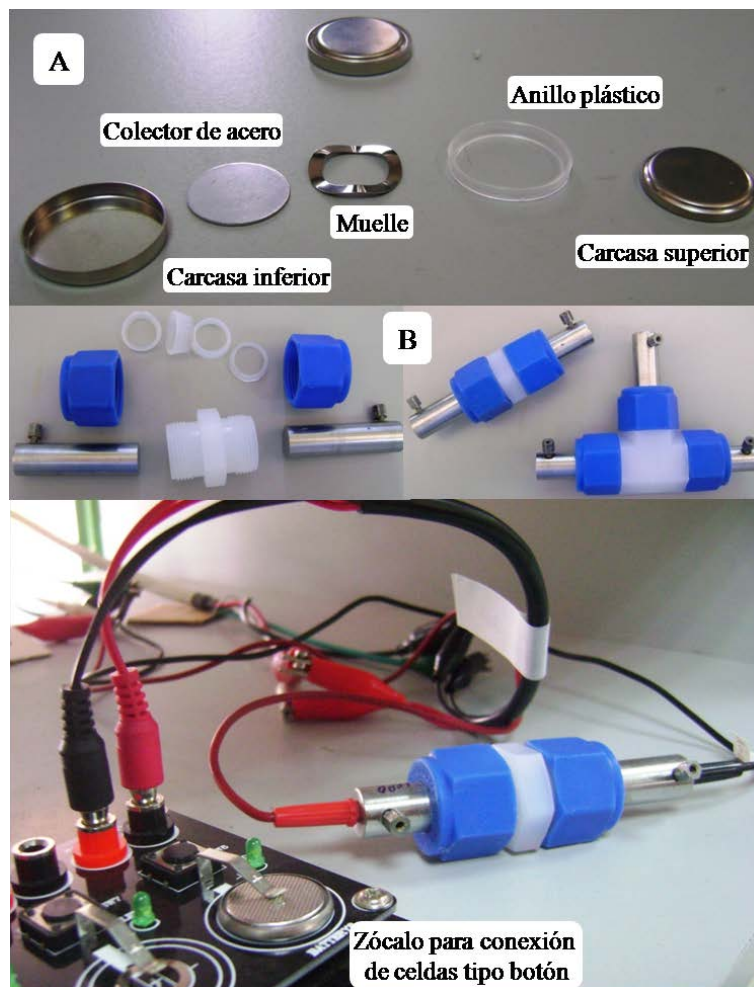


Figura 3.6. Celdas empleadas en el estudio electroquímico, A) Celda tipo Botón, B) Celda tipo Swagelok

Técnicas Electroquímicas

El comportamiento electroquímico de las celdas ensambladas se evaluó en *régimen galvanostático*. Este régimen forma parte de las técnicas *cronopotenciométricas*, que implican el estudio del cambio en el potencial de un electrodo al que se le aplica una corriente constante. El

Materiales y Métodos

cambio en el potencial indica los procesos que ocurren en el electrodo y en su interface con el electrolito. [15] Gráficamente esta técnica puede verse en los perfiles de carga – descarga, donde se representa el potencial en las ordenadas y capacidad específica en las abscisas de un plano cartesiano. Los procesos como reducción u oxidación se ven como mesetas de potencial constante. Al derivar la carga con respecto al potencial (dQ/dE) y representando en las abscisas el potencial los procesos redox aparecen como picos. Por otro lado la capacidad obtenida al final de cada proceso de carga o descarga se puede representar frente al número de ciclos.

Para obtener mayor información de los procesos electroquímicos que ocurren en el electrodo se puede emplear una técnica de barrido lineal que, en un intervalo de potencial, incremente o disminuya a una velocidad controlada el potencial. Para mayor exactitud se puede emplear en combinación con el régimen galvanostático. El *ciclado potenciodinámico con aceleración galvanostática* (PCGA por sus siglas en inglés) es asimilable a una voltametría cíclica solo que en lugar de hacer un barrido lineal del potencial lo hace por pasos, es decir, cada cierto tiempo se mantiene el potencial constante (*aceleración galvanostática*) lo que resultará en cambios en la corriente. De tal manera que la duración de cada paso dependerá de la cinética particular del electrodo en el intervalo de potencial, por ejemplo un proceso dominado más por la difusión que depende poco del potencial. Luego se aplica un incremento lineal del potencial (*potenciodinámico*) para pasar al siguiente paso. [16]

Para las medidas galvanostáticas se han empleado dos equipos potencióstatos – galvanostatos:

Arbin BT 2000. Consta de 12 canales, ocho de ellos pueden trabajar hasta ± 1 A y los otros cuatro hasta ± 4 A, en el rango de alta corriente; el equipo permite trabajar también en media y baja corriente donde se opera hasta ± 0.01 a y ± 0.0001 A, respectivamente. Los doce canales pueden operar en potenciales de -2 a 10 V.

Maccor series 4000 battery tester. El potencióstato – galvanostato utilizado tiene 32 canales y puede operar en modo de multi-corriente y de corriente sencilla. El rango de voltaje puede ir hasta máximo 180 V con una exactitud de 0.02 %, la corriente se puede operar hasta 2000 A (corriente sencilla) con una exactitud de 0.05 %. En el modo de multi-corriente los intervalos de operación son 0.15 mA, 5 mA, 150 mA y 5000 mA con una exactitud de 0.02 %, el potencial se puede variar de -5 a 5 V o de 0 a 10 V con una exactitud de 0.02 % de la escala empleada

Para las la adquisición de las curvas por PCGA se utilizó el equipo:

VMP3 Biologic Science Instrument. El equipo permite trabajar entre 1 nA y 400 mA, con una resolución de 760 pA. Puede operar hasta 20 V con una resolución de 300 μ V. Las pruebas de PCGA) se realizaron al electrodo sin tratamiento (GNS) y al electrodo después del tratamiento superficial (GNS-t) en la ventana de potencial 3 – 0.01 V con 10 mV de paso de potencial y límite de corriente de 15 μ A. Estas pruebas se realizaron en celdas de tres electrodos con Li metálico como referencia y contra-electrodo.

Semiceldas

El comportamiento electroquímico de los materiales sintetizados se evaluó en semiceldas. Tal configuración consiste en enfrentar el material anódico a un disco de Litio metálico; separando los dos electrodos se sitúan tres trozos de microfibra de vidrio (papel Whatman) impregnados con el electrolito de trabajo. Los estudios electroquímicos de las secciones 4.1 y 4.2 se realizaron empleando el electrolito conformado por la sal LiPF_6 1 M disuelto en una mezcla 1:1 de los solventes DMC:EC (carbonato de dimetilo y carbonato de etileno). Mientras que en la sección 4.3 se empleó el LiBOB (bis-oxalato borato de litio) en concentración 1 M disuelto en DMC:EC en proporción 1:1. Ambos electrolitos fueron suministrados por Novolyte.

La ventana de potencial para los estudios en semiceldas es la habitual para estos materiales anódicos, entre 3.0 y 0.01 V. Las intensidades, en el caso de los GNS de la sección 4.1, se fijan de acuerdo a las capacidades específicas teóricas del material, tomada como 744 mAh g^{-1} de acuerdo con la bibliografía. [17] Este valor se asigna como 1C, luego las medidas electroquímicas se llevan a cabo a una fracción de C; por ejemplo, una velocidad de descarga de C/5 corresponde a descargar una capacidad de 744 mAh g^{-1} en 5 horas, o sea a una intensidad de 149 mA g^{-1} . En el apartado *Results and Discussion* se especifican las intensidades utilizadas en cada caso. Para los materiales estudiados en la sección 4.3, debido a que sus capacidades teóricas son diferentes, se han fijado las densidades de corriente (en mA g^{-1}) iguales para todos los materiales en estudio. La capacidad específica teórica para la maghemita es de 1006 mAh g^{-1} , para el GNS de 744 mAh g^{-1} y para el composite será un valor intermedio dependiendo de la proporción (x) de GNS presente, según la ecuación:

$$C_{composite} = 744x + 1006(1 - x) \quad (3.4)$$

Celdas Completas

La configuración de celda completa es una aproximación a las baterías reales, de tal manera que no utilizan Litio metálico como contraelectrodo, sino que emplean un material catódico en su reemplazo. El montaje es el mismo que se utiliza en semiceldas, sustituyendo el disco de Litio por un disco del material depositado sobre lámina o rejilla de Aluminio (electrodo catódico). Como la fuente de iones Litio en una lámina de Litio metálico es muy grande, en el caso de las semiceldas no es necesario tener en cuenta el peso del Litio; sin embargo, en celdas completas no se dispone de una fuente de iones Litio tan grande y el peso del material catódico debe balancearse para que cubra los requerimientos del ánodo. Por lo tanto, la proporción de cátodo a ánodo que se ponga en la celda es una variable a tener en cuenta. Esta se fija de acuerdo a la relación N/P (de sus siglas en inglés: ratio Negative/Positive), que relaciona las capacidades promedio de ánodo y cátodo (C_{promA} y C_{promC} , respectivamente) y las masas que de ellos entren en juego (M_A y M_C), como se muestra en la ecuación 3.5:

$$\frac{N}{P} = \frac{C_{promA}M_A}{C_{promC}M_C} \quad (3.5)$$

La ventana de potencial en celdas completas se debe fijar teniendo en cuenta los procesos electroquímicos que tienen lugar en cada electrodo. Para determinar la ventana de potencial se han realizado experiencias previas con la celda completa o se ha ensamblado una celda de tres electrodos con un tercer electrodo de Litio metálico con el objetivo de

Materiales y Métodos

monitorizar las semiceldas y poder determinar el intervalo de potencial en que mejor funciona la celda electroquímica completa. Las intensidades de corriente a las que se trabaja son determinadas en todo caso por la masa del cátodo que se emplee, siendo la velocidad de ciclaje más empleada $C/5$, que corresponde a obtener la capacidad teórica del cátodo en 5 horas.

Preliitado de Ánodos

De acuerdo a lo que se mencionó en la sección 2.1.3 existen diferentes técnicas para disminuir la capacidad irreversible, típica de materiales carbonosos y óxidos metálicos como los que se emplean en los estudios que abarca esta memoria. En las secciones 4.2 y 4.3 antes de ensamblar algunas de las celdas completas, los materiales anódicos son tratados por uno de los dos métodos para la formación previa de la SEI, disminuyendo la capacidad irreversible asociada.

Uno de los métodos es el pre-ciclado del ánodo utilizando un tercer electrodo de Litio metálico en una celda de tres electrodos; el otro es un método de activación por contacto. En el primero, el pre-ciclado se hace a una velocidad menor que la típica, por ejemplo en semiceldas el GNS se cicla a $C/5$, por lo tanto el pre-ciclado se hace a $C/10$. Se realiza conectando los bornes del ánodo y del Litio metálico mientras el cátodo se deja reposar. El pre-ciclado se lleva a cabo durante pocos ciclos, en la sección 4.2.1 se realiza hasta la 3^a y 6^a descarga. El ánodo al final del pre-tratamiento queda semi-descargado, pues la última descarga se para cuando quede suficiente capacidad como para almacenar el Litio proveniente del cátodo empleado. Posterior al tratamiento los cables del

equipo se conectan a los bornes de cátodo y ánodo. Este método no es muy atractivo desde el punto de vista práctico pero sirve como simulación de otro método más fácilmente aplicable. El método de activación por contacto, que se esquematiza en la Figura 3.7, se lleva a cabo poniendo en contacto directo el ánodo de trabajo con una lámina de Litio metálico impregnada con el electrolito que se usará en la celda completa. El contacto se lleva a cabo bajo presión: el bote de electrolito en la fotografía de la Figura 3.7 ejerce una presión de aproximadamente 1 kg cm^{-2} y se mantiene durante cinco minutos. Posteriormente el ánodo se ensambla en la celda. Con este tratamiento el ánodo queda semi-descargado, de la misma manera que en el pre-ciclado.



Figura 3.7. Método de activación por contacto

3.5. Referencias

- [1] W. S. Hummers, R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1339.
- [2] P. Reale, S. Panero, B. Scrosati, Sustainable high-voltage Lithium ion polymer batteries, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A1949 – A1954
- [3] http://www.phostechlithium.com/prd_LiFePO4P2_e.php
(Consultada en Mayo de 2013)
- [4] <http://mtixtl.com/Li-IonBatteryAnode-CopperfoilsinglesidecoatedbyCMSGraphite267mm.aspx> (Consultada en Mayo de 2013)
- [5] D. Brandon, W. D. Kaplan, Microstructural characterization of materials 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd. West Sussex (2008)
- [6] E. J. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, I. Honma, Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries, *Nano Lett.* **8** (2008) 2277–2282
- [7] Z. S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, G. Zhou, F. Li, H. M. Cheng, Graphene anchored with Co₃O₄ nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance, *ACS Nano* **4** (2010) 3187–3194
- [8] J. H. Warner, F. Schäffel, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, Graphene: fundamental and emergent applications, *Elsevier Ltd.* Oxford (2013)
- [9] L. G. Cançado, A. Jorio, M. A. Pimenta, Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **76** (2007) 064304

- [10] C. Guo, Y. Hu, H. Qian, J. Ning, S. Xu, Magnetite (Fe_3O_4) tetrakaidcahedral microcrystals: Synthesis, characterization, and micro-Raman study, *Mat. Charact.* **62** (2011) 148–151
- [11] http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Adsorption_Theory_poster.pdf (Consultada en Mayo de 2013)
- [12] <http://www.ubu.es/es/investigacion/parque-cientifico-tecnologico/prestaciones-servicio-equipamiento-reservas/microanalisis-elemental-chns> (Consultada en Mayo de 2013)
- [13] S. M. Khopkar, Basic concepts of analytical chemistry, 2^a Edición, *New Age International*. Nueva Dheli (1998)
- [14] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6332–6341
- [15] D. Linden, T. Reddy, Handbook of batteries, Tercera edición, *McGraw–Hill*. New York (2002)
- [16] <http://www.biologic.info/potentiostat/notes/Application%20note%202.pdf> (Consultada en Mayo de 2013)
- [17] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 668–674

4. Results and Discussion

4.1. Graphene Nanosheets as Anodes in Half Cells

The most of studies on materials for Li-ion batteries are performed in half cell configuration, in which the material under investigation is tested using as counter-electrode a Li foil. Such tests allow knowing the performance of the individual electrodes in terms of capacity, cycling behavior, optimal voltage window, and so on. The information obtained from half cell tests is necessary before assembling full cells or real Li-ion batteries, in order to know the conditions in which the working electrode will better work.

First of all, we have accomplished a complete bibliographic survey and critical comments about the disparity found in terms of capacity and physicochemical properties, proof of it is the Table 4.1.1.1 and the 70 cited references. Such disparities encouraged us to found a correlation between general characteristics and the electrochemical performance, to be able to tailor the anodes instead of just applying a specific recipe every time. To make such correlation more general we have synthesized five different materials using two different synthesis' routes.

4.1.1. Background

Carbon has been so far a key element towards the development of electrochemical energy storage materials. Conventional highly graphitized carbon, whether natural or synthetic, has been a source of anodes for Li-ion batteries (LIB) ever since they were made commercially available two decades ago. [1] Since then, a number of

Results and Discussion

special carbon forms with variable textural (micro, meso or macroporous) and structural properties (nanotubes, nanofibers) have been explored for this purpose with varying success. [2-5]

The recent discovery by Novoselov *et al.* [6] of a new carbon material known as graphene obtained by exfoliating graphite and exhibiting unique electronic properties has opened up new prospects for carbon as an electrode material for LIB. Compared with graphite, which can react with Li to give LiC_6 structures with a specific capacity of 372 mAh g^{-1} , graphene sheets can form LiC_3 structures by the effect of Li being stored on both sides of each sheet. As a result, this special form can double the theoretical specific capacity of graphite. Moreover, graphene surpasses graphite in electrical conductivity and has a high surface area (theoretically over $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), which make it a candidate material for LIB anodes. [7] This potential has been the subject of a number of reviews. [8-11]

To our knowledge, the first experimental evidence of massive Li storage was reported by Yoo *et al.*, [12] who obtained a first discharge capacity of ca. 500 mAh g^{-1} at a discharge rate of 50 mA g^{-1} and found it to continuously decline to ca. 300 mAh g^{-1} after 20 cycles. Subsequent studies revealed varying electrochemical performance ranging from 3000 to 230 mAh g^{-1} in the first cycle. Table 4.1.1.1 summarizes available references to the electrochemical behavior of graphene nanosheets in Li half cells. The table consists of two blocks based on synthetic procedures, namely: (i) conventional chemical or thermal methods starting from graphitic oxide; and (ii) special syntheses using alternative routes (e.g. templates, surfactants). Also, entries are sequenced from the best to the worst performance, defined as the variation of the discharge

capacity (lithium insertion) with the number of cycles; the rate, used in the electrochemical measurements, is also stated. In most cases, the discharge/charge curves were recorded from 3.0 to 0.0 V. The most immediate conclusion is the large dispersion of the reported specific capacity values for this special carbon form above and below its theoretical capacity: 744 mAh g⁻¹. Although some GNS samples synthesized with special methods perform quite well, [13-15] with capacity values exceeding 500 mAh g⁻¹ after cycling, some conventional methods have provided similar or even higher values. [16-22] However, GNS prepared by conventional methods typically have specific capacity values from 400 to 200 mAh g⁻¹. [12, 23-40] There have been striking differences that warrant some comment. Thus, thermal exfoliation using similar conditions and identical discharge rate led to specific capacity values differing by a factor between 2 and 3. [17, 25, 30] The results of ref. 23 and 37 are somewhat striking. GNS prepared by hydrazine reduction exhibited a surprising capacity enhancement when tested at a 15 times higher rate. As the reader can easily confirm, similar comments apply to other references. On the other hand, special synthetic methods provide not a definite choice for obtaining GNS with excellent electrochemical performance. [13-15; 41-46] A comparative study of the electrochemical properties of graphenes synthesized from GO by using various reduction methods was first performed by Pan *et al.* [17] More recently, a similar study but focusing on the influence of the exfoliation temperature was carried out by Wan *et al.* [19] Although there were some significant differences in their specific capacity values, the heating temperature seems to provide an effective means for tailoring the half cell performance of GNS. Thus, the capacity delivered by the cell decreases with increasing temperature. However, this observation is

Results and Discussion

questionable based on the results of Lian *et al.* [16] These authors used exfoliation temperatures above 1000 °C and obtained capacity values as high as 1200 mAh g⁻¹ at the fifth cycle –to our knowledge the highest value reported so far– irrespective of the particular synthetic procedure used.

Table 4.1.1.1. Selected properties of Li half cells made from graphene as reported in the literature

Initial capacity mAhg ⁻¹	Final capacity mAh g ⁻¹	Last cycle	Capacity fading %/cycle	Current density mA g ⁻¹	Conventional methods (GNS obtained from GO)	I _D /I _G Ref
2000	1200	5	8.00	100	Sudden exfoliation at 1050 °C/ N ₂	1.13 16
700	200		4.76		Hydrazine reduction at 80 °C	0.74
1544	600	15	4.08	50	Exfoliation at 600 °C/ N ₂	1.51
1528	780		3.26		Electron beam irradiation	1.51 17
2000	880		3.73		Exfoliation at 300 °C/ N ₂	∞
1720	700	30	1.98	74	Exfoliation at 300°C/N ₂	18
2100	600		0.71		Exfoliation at 300 °C/ Ar	1.03
1500	500	100	0.67	200	Exfoliation at 600 °C/ Ar	-- 19
500	350		0.30		Exfoliation at 800 °C/ Ar	--
2200	650	20	3.52	50	Sudden exfoliation at 1050 °C/ Ar, annealing at 450 °C/ H ₂	20
1250	500	30	2.00	0.2 mAcm ⁻²	Sudden exfoliation at 1050 °C	21
2000	500	30	2.50	500	Sudden exfoliation at 1050 °C/Ar, annealing at 450 °C/H ₂	22
945	460	100	0.51	744	N ₂ H ₄ reduction at 100 °C, annealing at 500 °C/ Ar	1.39 23
1200	400	20	3.33	74	Exfoliation at 800 °C/Ar	24
1220	400	50	1.34	50	Exfoliation at 500 °C/ Ar	25
540	350	20	1.76	40	Exfoliation at 1000 °C/ Ar	26
500	320	20	1.80	150	Hydrothermal treatment at 160 °C, exfoliation at 500 °C/ Ar	1.34 27
550	300	20	2.27	50	N ₂ H ₄ reduction at room temperature	1.42 12
950	300	50	1.37	67	Hydrothermal treatment at 180 °C with N ₂ H ₄	28
900	300	100	0.67	55	NaBH ₄ reduction at 0 °C, annealing at 200 °C/ Ar	1.45 29
800	300	100	0.63	50	Exfoliation at 500 °C/ Ar	30
690	286	2	29.28	50	Hydrazine reduction at 90 °C	0.93 31
400	200	100	0.50	55	NaBH ₄ reduction at 120 °C, 300 °C/ Ar annealing	32
680	250	10	6.32	372	Reduction with hydrazine (graphene paper)	33

Initial capacity mAhg ⁻¹	Final capacity mAh g ⁻¹	Last cycle	Capacity fading %/cycle	Current density mA g ⁻¹	Conventional methods (GNS obtained from GO)	I _D /I _G Ref
1000	250	40	1.88	200	Reduction with N ₂ H ₄ and NH ₄ OH at 100 °C, 200 °C/ N ₂ annealing	1.16 34
1250	250	30	2.67	100	Solvothermal method	35
1500	250	30	2.78	200	N ₂ H ₄ hydrothermal reduction at 150 °C	36
1800	200	30	2.96	50	Hydrazine reduction and annealing at 500 °C/ N ₂	1.23 37
480	200	50	1.17	148	Exfoliation at 300 °C/ Ar	38
1875	200	30	2.98	67	Exfoliation at 400 °C/ Ar	39
800	180	130	0.60	100	Exfoliation at 700 °C/ Ar:H ₂ (90:10)	40
Special methods						
3000	1100	50	1.27	50	Hydrazine reduction in autoclave (& surfactant DODA-Br)	1.27 13
1700	770	30	1.82	148	Graphene-based mesoporous carbon	14
1700	600	30	2.16	148	Nanographene-constructed hollow spheres prepared from hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronene and silica spheres as templates	0.89 15
270	200	14	1.85	74	Unzipping multiwall carbon nanotubes	1.12
830	500		2.84		Additional annealing: 900 °C/ Ar-H ₂	1.32
405	380	10	0.62	248	Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition	0.68 42
300	280	10	0.67	65	Arc discharge method	43
340	320	10	0.59	65	Arc discharge evaporation of graphite in an NH ₃ /He mix	44
231	200	30	0.45	10	Graphite exfoliated by super critical fluid method	45
414	270		1.16		1-Pyrene sulfonic acid sodium salt modified graphene	
210	220	20	-0.24	105	Graphite reduction with DMF/poly(<i>m</i> -phenylenevinylene- <i>co</i> -2,5-dioxy- <i>p</i> -phenylenevinylene	46

A more modest capacity of ca. 500 mAh g⁻¹, albeit on cycling at a high rate (500 mA g⁻¹) was recently reported by Wu *et al.* [22] for a graphene thermally reduced at 1050 °C. However, these undoubtedly attractive values contrast with that reported by Ji *et al.*, [26] which was slightly higher than 350 mAh g⁻¹ since the capacity decreased rapidly over the first few cycles.

What is the individual property most strongly influencing the electrochemical response of GNS, particularly when prepared with a

Results and Discussion

conventional procedure (the use of special means such as surfactants, [13] template agents, [13, 14] or precursors other than GO such as CNTs [41] may facilitate the adoption of a special morphology and/or a porous system increasing reactivity toward Li)? This question is difficult to answer judging by the severe discrepancies between the data of Table 4.1.1.1, some of which have been discussed above. In this context, Pan *et al.* [17] proposed graphene disorder as the main source of the reversible capacity: the higher the disorder, the higher the reversible capacity of the material. This contradicts the known fact with graphitic carbons that an increased crystallinity leads to better performance of graphite electrodes. [47, 48] The main indicator of GNS disorder is the Raman intensity ratio, I_D/I_G , the G peak corresponding to the E_{2g} phonon at the Brillouin zone center and the D peak being due to the breathing modes of sp^2 atoms and requiring a defect to be triggered. [49-51] A significant increase in I_D/I_G indicates a decrease in the size of the in-plane sp^2 domains and an increase in the disordered crystal structure of the GNS. [50, 51] This model was especially appropriate to explain the best performance of a GNS obtained from GO pyrolysed at 300 °C: the ordered G band was completely absent ($I_D/I_G = \infty$). [17] However, this conclusion was somewhat contradictory since a graphene sample synthesized by the same authors by electron beam irradiation with an I_D/I_G ratio of 1.51 exhibited even better electrochemical performance (e.g. the reversible capacity in the first cycle was 1054 mAh g^{-1} versus 1023 mAh g^{-1}).

Wan *et al.* also prepared GNS by thermal reduction of GO at 300 °C. [19] However, the Raman spectrum contained both peaks, as commonly found for GNS (see Table 4.1.1.1). Although the I_D/I_G ratio varied seemingly erratically from 0.68 to 1.45, no infinite value was reported. Moreover, GNS with I_D/I_G ratios lower than that reported by Pan *et al.*

[17] (see ref. 16) were found to perform better. By contrast, GNS with high I_D/I_G ratios [28, 30] close to that of Pan *et al.* [17] delivered rather low specific capacities. In summary, the I_D/I_G ratio does not seem to be a suitable variable for correlating the reported specific capacities for GNS.

In their comparative study on the electrochemical properties of GNS prepared from GO at different reduction temperatures (300, 600 and 800 °C), Wan *et al.* [19] correlated cell performance with the specific surface area and thickness of the GNS as determined from TEM images – a questionable technical choice for this purpose as shown below. The GNS obtained at 300 °C exhibited the most remarkable electrochemical performance. This graphene consisted of 5 layers rather than 13 as the graphene obtained at 800 °C and possessed a higher specific surface area ($539.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) than the other two graphenes (421.1 and $380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

All these controversies raise one question; can the performance of GNS in Li-ion batteries be predicted? In other words, is it possible to obtain reproducible results by controlling a given property? The above-described disparate behavior of GNS precludes a positive answer and the observed performance may be the result of a combination of different properties. To shed additional light on the problem we studied the electrochemical behavior of five GNS samples obtained from GO by using chemical and thermal reduction procedures. The samples were carefully characterized in terms of composition and structure by using a wide variety of measurements, namely: elemental analysis (EA), thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoemission spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy (RS), surface area measurements and electron microscopy (EM). Their electrochemical

Results and Discussion

properties in Li half cells were analyzed at two different rates over a large number of cycles.

4.1.2. Synthesis and Characterization of Materials

Graphite Oxide (GO) was prepared by using a modified Hummers method. [52] In a typical run, 2 g of powdered graphite (Merck) was added to an aqueous solution containing 120 mL of H₂SO₄ (98 %, Panreac) and 80 mL of HNO₃ (65 %, Panreac) in an ice-water bath. After 20 min, the mixture was removed from the ice-water bath; 10 g of KMnO₄ (Merck) was slowly added and the new mixture allowed to react for 2 h, during which a temperature around 35 °C was reached. The dark brown suspension obtained was diluted with 400 mL deionized water and became dark yellow after adding 8.6 mL H₂O₂ (35%, Sigma–Aldrich). A dark brown gel was obtained after washing with 100 mL of a 10 % aqueous solution of HCl (Panreac) and neutral pH obtained by washing with water and centrifugation several times. GO was finally obtained by vacuum drying at 80 °C.

Graphene nanosheets (GNS) were prepared applying in two different ways, namely: (a) *thermal exfoliation*, which involved heating at a rate of 5 °C min⁻¹ in an N₂ atmosphere to 300, 500 and 800 °C for 2 h; and (b) *wet chemistry* using two different reductants. An amount of 120 mg of powdered GO was ultrasonically dispersed in 20 mL of deionized water for 20 min. The resulting GO suspension was mixed with 10 mL of 2 M KBH₄ (Fluka) aqueous solution and 20 mL of additional water, and refluxed at 120 °C for 6 h. Excess KBH₄ and byproducts were removed by filtering/washing with water and ethanol, and vacuum dried at 80 °C.

An identical procedure was used with 10 mL of 1 M N_2H_4 (Fluka) aqueous solution as reductant and a reflux temperature of 100 °C. The resulting samples were labeled GNS 300, GNS 500, GNS 800, GNS KBH_4 and GNS N_2H_4 , respectively.

XRD patterns were recorded on a Siemens D5000 X-ray diffractometer using non-monochromated $\text{Cu K}\alpha$ radiation and a graphite monochromator for the diffracted beam. The scanning conditions for structural analysis were 5–55° (2 θ), a 0.03° step size and 12s per step. Thermogravimetric measurements were made under ambient conditions, using a Setaram thermobalance (Setsys Evolution 16/18) at a heating rate of 5 °C min^{-1} . Elemental analyses were carried out on a LECO CHNS-932 microanalyzer, either by combustion at 1000 °C (C, H, N, S) or by pyrolysis in an inert atmosphere at 1350 °C (O). HRTEM images were obtained with a Philips CM-200 microscope operating at 200 keV. Raman measurements were carried out with a Renishaw in Via Microscope equipped with a detector Renishaw CCD Camera (578x400) and a laser of 532 nm edge in Linefocus mode. XPS recordings were obtained on a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer, using nonmonochromatic $\text{Mg K}\alpha$ radiation and a multichannel detector. All spectra were fitted to Gauss–Lorentz curves in order to better identify the different functional group in each material. Specific surface areas were determined with a Micromeritics ASAP 2020, using N_2 gas as adsorbate, using the Brunauer, Emmett and Teller (BET) theory.

The electrodes were prepared by mixing the active material with PVDF (Fluka) and carbon super P (Timcal) in a weight proportion of 80:15:5 and adding 1-methyl-2-pyrrolidinone (Sigma-Aldrich) to obtain a slurry for coating the electrode material on a Cu foil, using the “doctor-blade”

Results and Discussion

technique. The coated electrodes were pressed at 1.5 ton cm^{-2} . Galvanostatic measurements were performed in coin cells with Li foil as counter and reference electrode. The electrolyte was 1 M LiPF_6 dissolved in a 1:1 (w/w) mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethylcarbonate (DMC). Cycling tests were performed on an Arbin BT2000 potentiostat–galvanostat system within the potential window 0.01–3.0 V, using variable current densities corresponding to 744 and 149 mA g^{-1} .

4.1.3. Structure, Texture and Composition of the Synthesized Graphene Materials

Figure 4.1.3.1A shows the XRD patterns for GO and GNS, which exhibit the characteristic peak for these materials. The absence of the graphite peak for GO is consistent with its complete oxidation and the presence of a peak at ca. 11° (2θ) with the GO formation. After the chemical or thermal treatment of GO, this peak moved to $2\theta \sim 26^\circ$, which corresponds to the (002) diffraction peak of graphene. The presence of a broad peak clearly observed by some authors ($2\theta \sim 44^\circ$) in GNS [12, 20, 30, 38] and assigned as either (100) [12, 30, 53] or (101) [20, 38] was barely distinguishable. The (002) interlayer spacing of the five graphenes shown in Table 4.1.3.1 ranged from 0.336 to 0.364 nm and is consistent with most reported values. [17, 21, 40] Values above 0.4 nm have been described by Yoo *et al.*; [12] however, such values were calculated from HRTEM images and it is arguable whether actually they represent the bulk material or simply correspond to some sheets –even if inherent potential errors in magnification are excluded. XRD patterns provide average information for all sheets and are thus more reliable.

The full widths at half maximum of (002) peak (FWHM) are shown in Table 4.1.3.1. As it is well-known, the more is the peak broadening the smaller is crystallite size and thus the thickness of crystallites along c axis (the average stacking height of the layered structure). Three of the five samples (GNS N_2H_4 , GNS KBH_4 and GNS 800) had similar FWHM values, whereas GNS 300 and GNS 500 had the smaller and the bigger crystallite thickness, respectively. As shown below, the deviation of these two samples was unclear. No relationship between FWHM and the interlayer spacing was observed.

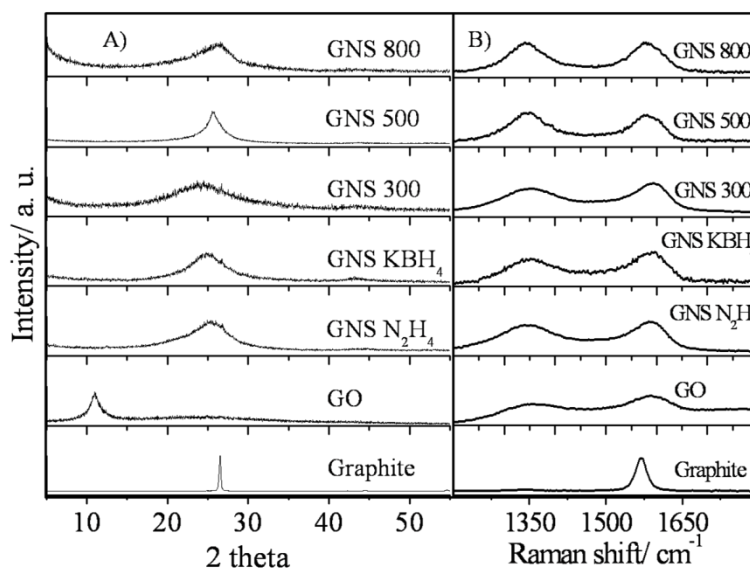


Figure 4.1.3.1. A) XRD patterns and B) Raman spectra for the studied graphenes

Figure 4.1.3.1B shows the Raman spectra for the samples. Unlike graphite, the spectrum for which exhibits the G band (1568 cm^{-1}) but

Results and Discussion

contains a barely visible D band, which is associated to disordered structures, those for the other samples contained the two bands and both were markedly broadened. There is a widespread agreement that RS provides a fast, simple method for assessing disorder in graphene. One case in point is the finding of Jorio *et al.* [54] that monolayer graphene was deformed by effect of argon ion bombardement. No D peak was observed with zero ion dose, and the peak intensity increased as the ion dose was raised. The relative intensity of the D and G bands has been proposed as an indicator of graphene disorder which additionally provides information on the size of the in-plane sp^2 domains not directly derived from XRD data owing to the absence of $(hk0)$ reflections (see Figure 4.1.3.1A). The in-plane crystallite dimension, L_a , can be calculated from the equation of Cançado *et al.* [55]:

$$L_a \text{ (nm)} = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_{laser}^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (4.1.3.1)$$

where λ is the wavelength of the laser beam used (532 nm). The calculated values for I_D/I_G and L_a are shown in Table 4.1.3.1. The main inference from these results is a limited influence of the synthetic method on graphene disorder; thus, the change in the relative intensity ranged from 0.81 for GNS KBH_4 to 1.07 for GNS 500. The in-plane crystallite dimensions calculated by applying equation (4.1.3.1) ranged from 17.8 to 23.7 nm (i.e. they differed very little). As regards thermal exfoliation, the increase in temperature failed to decrease disorder and/or increase the in-plane crystallite dimensions. In fact, L_a was lower for GNS 500 than for GNS 300 and GNS 800. This apparently abnormal response to an increase in temperature was also observed in the broadening of the (002) reflection of GNS 500, which was less pronounced than in GNS 300 and GNS 800 (see Table 4.1.3.1). This behavior is consistent with the

proposal of McAllister *et al.* [56] on a critical temperature at which the exfoliation is optimal. In this context, Ju *et al.* [57] studied the crystallographic properties of graphitic oxide being heat treated at 200, 400, 600 and 800°C. The narrowest 002 peak was found in the 600 °C sample. Differences in the rate of the gases released from the functional groups were used to explain the observed broadening. The unexpected abnormality in GNS 500 led to opposite values in L_a and FWHM (and therefore the crystallite thickness derived from the 002 peak). In contrast to various graphites for which L_a was calculated from the broadening of the (110) reflection, [58] these two parameters were unrelated (see Figure 4.1.3.2). Although the relationship found in graphite was not linear, [48] it was not as erratic as that of Figure 4.1.3.2. The disparity in the phenomena analyzed by XRD and RS may be the origin of the apparent anisotropy in crystallite growth.

Table 4.1.3.1. Structural and surface properties of the studied graphenes as derived from their XRD patterns, Raman spectra and BET

Sample	d_{002} (nm)	FWHM (rad)	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	I_D/I_G	L_a (nm)	Surface area (m^2g^{-1})
GNS N₂H₄	0.357	0.0849	1342.64	1585.81	0.91	20.9	14.5
GNS KBH₄	0.359	0.0835	1335.80	1596.43	0.81	23.7	3.7
GNS 300	0.364	0.1333	1353.74	1594.44	0.88	21.7	114.9
GNS 500	0.348	0.0341	1342.47	1581.32	1.07	17.8	52.0
GNS 800	0.336	0.0835	1340.24	1574.83	0.99	19.3	44.9

Results and Discussion

The surface areas, Table 4.1.3.1, were found to be very low for chemically reduced GNS, particularly with KBH_4 . Low values comparable to the surface area of Table 4.1.3.1 have been also reported for GNS prepared by reduction with alcohols [59] or NaBH_4 . [60] Thermal reduction usually leads to higher values with a tendency to decrease as heating temperature increases.

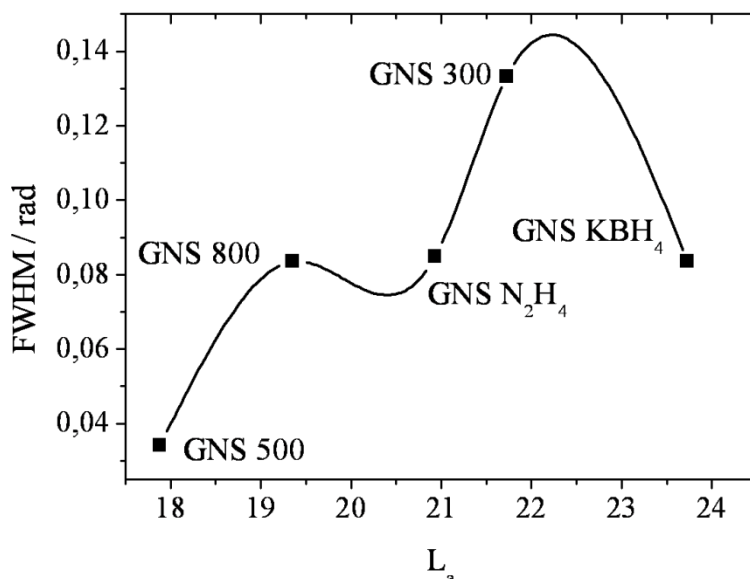


Figure 4.1.3.2. FWHM vs. L_a plot

Figure 4.1.3.3A shows TEM images of selected GNS samples which exhibit the typical characteristics of a system consisting of entangled and scrolled sheets and resembling crumpled paper. Sheet thickness as measured by TEM, was obtained by using a high resolution to inspect a folded region that was assumed to be equivalent to a cross-sectional image. [12, 19] In this case, the fringes were related with the interlayer spacing and sheet thickness calculated from the number of fringes.

However, this method is questionable since fold thickness is rather variable, especially when GNS are obtained by exfoliation of GO (see Figure 4.1.3.3B). This image in the figure belongs to GNS 300 and its appearance is representative of the other samples (for comparison with the other samples see Figure 4.1.3.4). The number of stacked layers varied erratically from ca. 4 to 10; different values were obtained simply by inspecting other grid regions. On the other hand, the significant disorder inferred from the XRD and RS results was directly apparent from the HRTEM images, where layers were stacked in a turbostratic manner. Also, the selected area electron diffraction patterns of the sheets (Figure 4.1.3.5) exhibited a typical feature of the loss of long-range ordering between graphene layers, which increased in the following sequence: GNS N_2H_4 < GNS 300 < GNS KBH_4 . Again, this sequence contradicts the results of the XRD and RS techniques, which are more suitable for analyzing the bulk material.

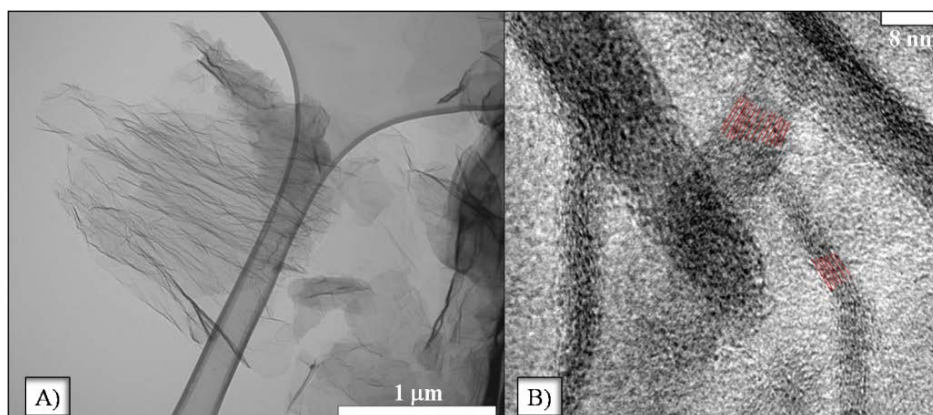


Figure 4.1.3.3. TEM (A) and HRTEM (B) images of GNS 300

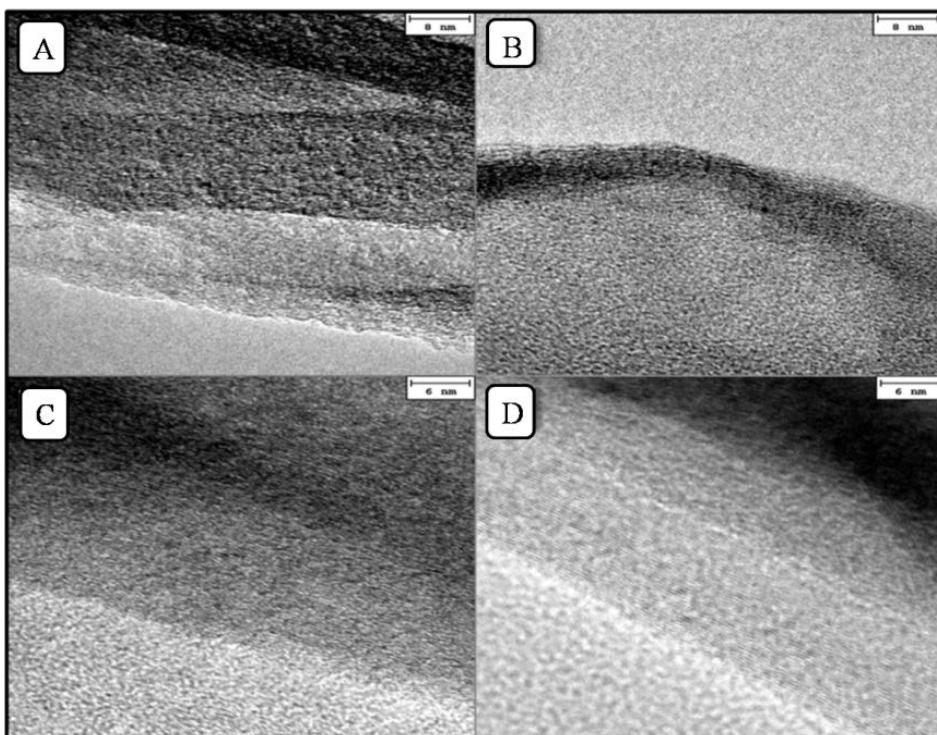


Figure 4.1.3.4. HRTEM of GNS N_2H_4 (A), GNS KBH_4 (B), GNS 500 (C) and GNS 800 (D). Bar is 8nm for A) and B), and 6nm for C) and D)

The elemental composition of a material is a significant property, but underestimated in most studies. In some cases, it is derived from C 1s XPS spectra (C and O contents); however, because XPS is a surface technique, the results simply provide a rough approximation to the bulk composition of the material. [61] The results of our elemental analyses are shown in Table 4.1.3.2. As expected, GO had a high oxygen content that decreased on exfoliation. With thermal exfoliation, the oxygen content decreased with increasing temperature. In any case, chemical reduction (by hydrazine) can also significantly decrease the oxygen content. Based on the results, this method additionally introduces a

substantial amount of nitrogen; the nitrogen content of the remaining samples fell within the experimental error of the measuring instrument used. On the other hand, the sulfur incorporated into GO by effect of the treatment with sulfuric acid disappeared on exfoliation, whichever the method was used. The interlayer spacing tended to increase as the functional group content increased. By contrast, peak broadening was seemingly not affected by the content in functional groups (see Table 4.1.3.1 and Figure 4.1.3.1).

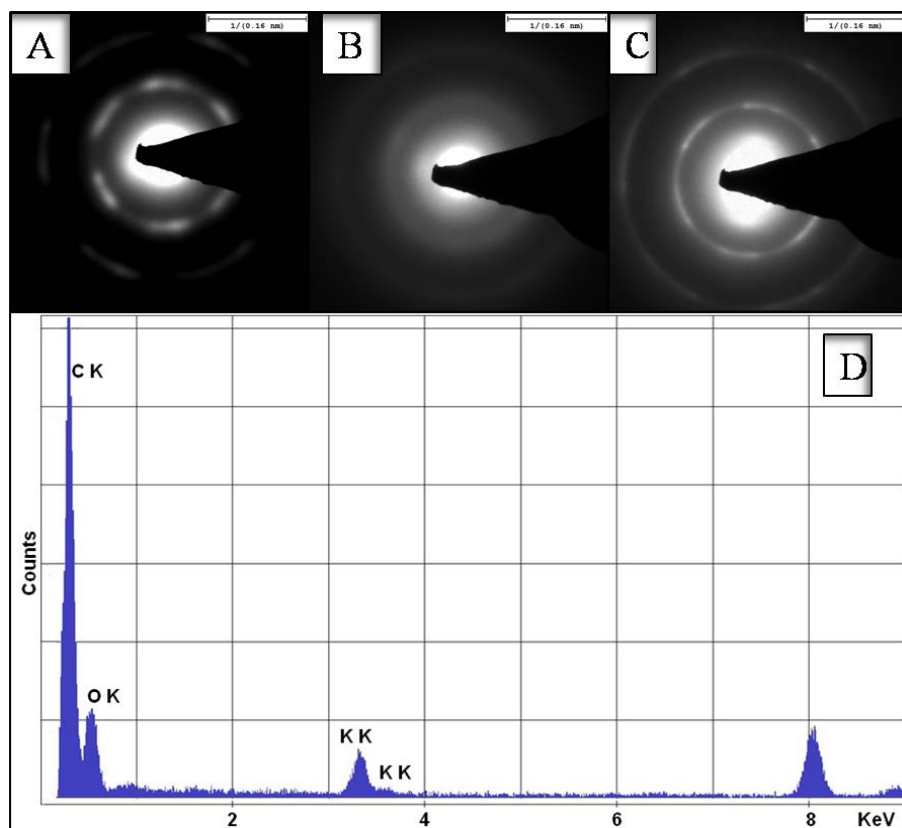


Figure 4.1.3.5. SAD of GNS N₂H₄ (A), GNS KBH₄ (B), GNS 300 (C) and EDAX of GNS KBH₄ (D)

Results and Discussion

Table 4.1.3.2. Elemental analysis of the graphenes

Sample	C (% ms)	H (% ms)	N (% ms)	S (% ms)	O (% ms)	C/O (EA)	C/O (XPS)
GO	45.67	2.44	0.04	1.68	42.38	1.08	3.37
GNS N₂H₄	71.08	1.16	5.82	0.01	13.34	5.33	5.63
GNS KBH₄	66.47	1.41	0.12	0.00	21.62	3.07	6.95
GNS 300	69.51	0.66	0.22	0.30	22.63	3.07	5.92
GNS 500	76.53	0.67	0.30	0.00	15.48	4.94	6.46
GNS 800	81.93	0.80	0.12	0.00	8.27	9.91	6.88

As expected, the TG curves recorded in air (Figure 4.1.3.6) were consistent with the elemental composition. At 300 °C, the weight loss sequence was GO >> GNS N₂H₄ > GNS KBH₄ > GNS 300 > GNS 500 ≈ GNS 800. In GNS N₂H₄, the presence of nitrogen-based functional groups may have been the origin of its high weight loss in spite of its low oxygen content. The increased weight loss in GNS KBH₄ relative to GNS 300, with similar oxygen content, was probably a result of differences in the nature of the functional groups, as suggested by their differences in hydrogen content. The higher content of GNS KBH₄ suggests the presence of abundant hydroxyl and/or carboxyl groups, whereas thermal exfoliation facilitates the formation of epoxy groups. Finally, the exfoliation process increased the thermal stability of the carbon framework slightly.

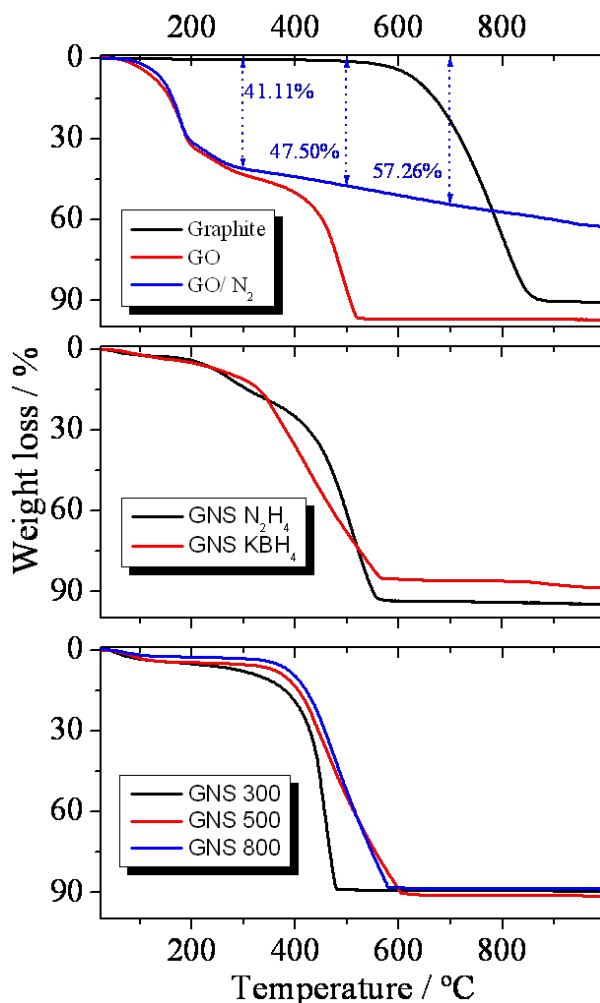


Figure 4.1.3.6. TG curves of GO and GNS. Heating rate $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under air (unless otherwise stated)

Supplementary information on chemical composition and the chemical environment of the constituent elements was obtained from XPS measurements. As expected, the C 1s XPS spectra for GNS revealed significant deoxygenation relative to unreduced GO (Figure 4.1.3.7). The signals were well-fitted a combination of at least five overlapped peaks (R^2 higher than 0.999), the strongest at 284.4 eV, being assigned to C–C

Results and Discussion

bonds and all others to oxygen-bound C in hydroxyl (285.4 eV), epoxy (286.2 eV), carbonyl (287.3 eV) and carboxyl (288.7 eV) groups. [31]

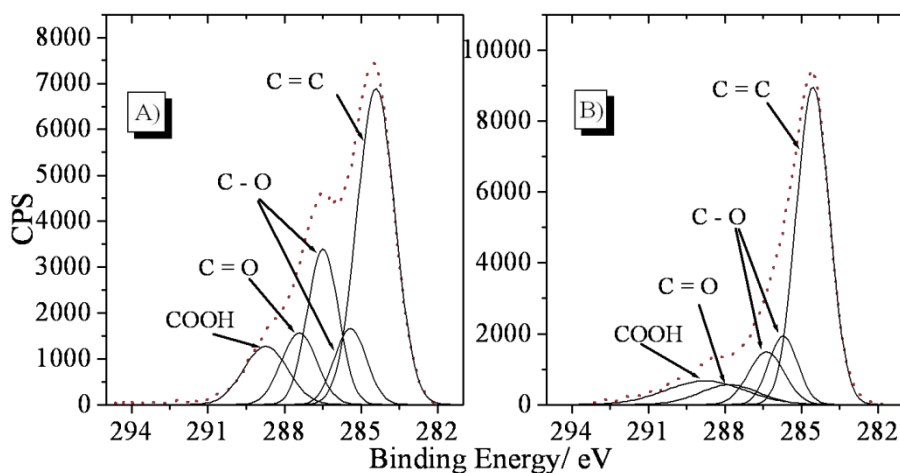


Figure 4.1.3.7. XPS spectra for the C 1s of GO (A) and GNS 300 (B)

The presence of N in the GNS N_2H_4 sample was also confirmed by its photoelectron spectrum and C/N atomic ratio, 12.84, which was quite consistent with that deduced from the EA (12.21). Figure 4.1.3.8 shows the N 1s spectra for GNS N_2H_4 , it exhibits two peaks, which have been assigned to pyrrolic functional group (399.6 eV) and to graphitic nitrogen (400.6 eV) i.e. Nitrogen bonded to three carbon atoms directly forming part of the graphene structure. [62]. The surface C/O ratios calculated from the XP spectra are listed in Table 4.1.3.2 in Supplementary Information. As can be seen, there were substantial differences between this ratio and that obtained by EA; however, both followed a similar trend: the higher the exfoliation temperature, the strongest the reduction.

Consistent with the results of Liao *et al.* [63] the C/O ratio obtained by XPS exceeded that obtained by EA.

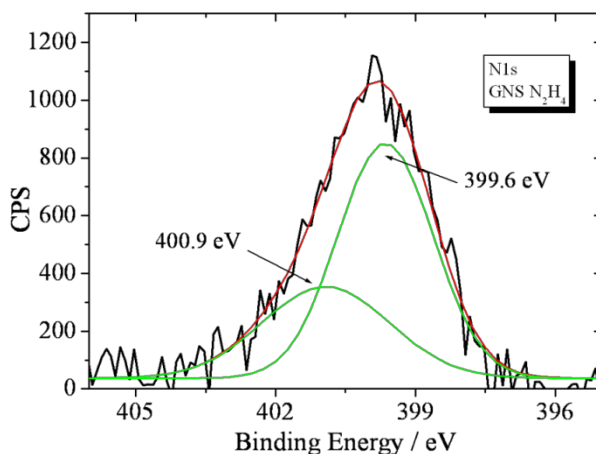


Figure 4.1.3.8. N 1s spectra for GNS N₂H₄

4.1.4. Electrochemical Properties in Half Cells of the GNS

The graphenes obtained with the different synthetic procedures were subjected to charge–discharge cycling at two different rates: 149 (C/5, C being the theoretical capacity of graphene) and 744 mA g⁻¹ (1C). The potential window used was 3.00–0.01 V, a typical range for this carbon type. [17–20, 23, 24] Figure 4.1.4.1 shows the 1st, 10th and 100th discharge/charge curves for the different graphenes as recorded at C/5. All graphenes shared some traits. The first discharge curve exhibited an ill-defined pseudo–plateau centred at around 0.8 V that was somewhat worse defined for GNS KBH₄ sample and is usually assigned to electrolyte decomposition and solid electrolyte interface (SEI) film

Results and Discussion

formation on the electrode. [64] Below this potential, Li insertion in the carbon matrix should occur. The capacity delivered by the electrode considerably exceeded the theoretical capacity, 744 mAh g^{-1} , and equivalent to the stoichiometry of LiC_3 except for GNS 800, which barely exceeded the theoretical capacity. The capacity ranged from 2665 mAh g^{-1} for GNS N_2H_4 to 854 mAh g^{-1} for GNS 800. Such high values are typical of disordered carbons, [65, 66] the capacity of which usually increases with increasing disorder. No similar behavior was observed in our graphenes, the most disordered based on the I_D/I_G ratio GNS 500, delivered an intermediate capacity value.

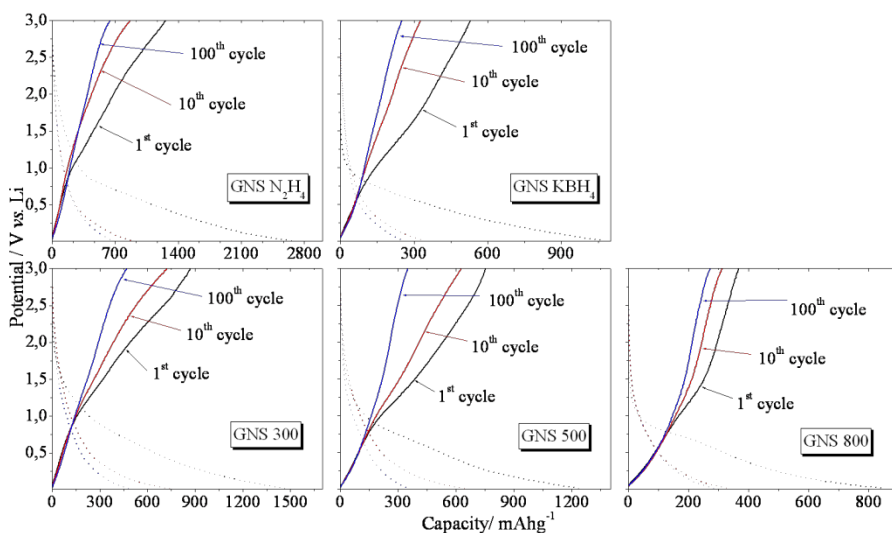


Figure 4.1.4.1. First, tenth and hundredth discharge (Li^+ insertion) /charge (Li^+ removal) curves obtained at C/5

The most salient feature of lithium extraction in the graphenes was strong polarization up to 1 V, followed by a pseudo-plateau centred at around

1.5 V. A subtle difference worth noting was observed above this potential. Thus, whereas the charge curves for GNS N₂H₄ and GNS 300 tended to be pseudo-parabolic in shape; those for the other three graphenes were also roughly parabolic but differently curved. As shown below, this seems to affect electrode performance on cycling. As a result of the overall polarization, the charge capacity was markedly lower than the discharge capacity (in other words, these carbons exhibit a high irreversible capacity, IC). The IC sequence, in mAh g⁻¹, decreased in the following: GNS N₂H₄ (1407.6) > GNS 300 (622.9) > GNS KBH₄ (535.7) > GNS 500 (488.3) > GNS 800 (297.2). This trend was arbitrary as none of the properties examined can explain this sequence. Such is the case with the H content, which contributes to IC by saturating dangling bonds and making the sites available for Li coordination. [65] This simply reflects the complexity of IC, the origin of which is unclear. [67] In fact, IC depends not only on structural, textural and morphological properties, but also on the particular experimental conditions used to assess it. Moreover, its presence causes a serious problem in designing Li-ion batteries that require an excess of cathodic material not usable to operate on further cycling, the resulting being a reduced average specific energy supplied by the battery. [68] The discharge curves for the second and subsequent cycles were quite similar in shape, the pseudo-plateau observed below 1 V disappearing and the coulombic efficiency increasing as a result.

Figure 4.1.4.2 shows the variation of the discharge capacity as a function of the number of cycles at a variable charge/discharge rate. For easier understanding, Table 4.1.4.1 shows the capacity values obtained in different cycles. As expected, the delivered capacity decreased with increasing charge/discharge rate. A continuous, pronounced decrease in

Results and Discussion

capacity was observed in the first twenty cycles irrespective of the cycling rate and the synthetic method of the graphene. On further cycling, the capacity declined smoothly, and from the fiftieth cycle to the one hundredth capacity retention was acceptable (average value for the five samples 99.4 % at 149 mA g^{-1} and 90.6 % at 744 mA g^{-1}). At the lower rate, 149 mA g^{-1} , the differences in half cell performance was quite appreciable, the graphene synthesized by chemical reduction with hydrazine being the best performer. By contrast, the graphene samples GNS KBH_4 and GNS 800, which were obtained by using rather different synthetic methods, exhibited the worst performance (viz. the lowest capacity values) and a somewhat unexpected, nearly indistinguishable behavior. At 744 mA g^{-1} , the latter trend was maintained, but the other three samples tended to level off, with a slight advantage of GNS N_2H_4 graphene.

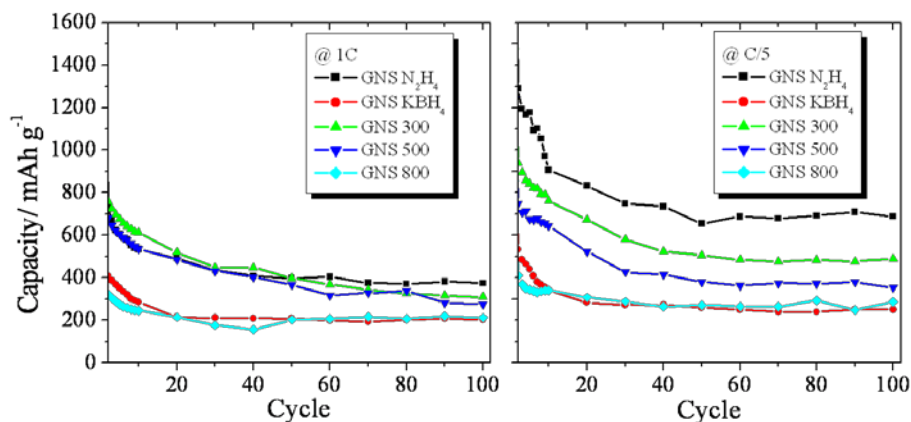


Figure 4.1.4.2. Variation of the specific capacity as a function of the number of cycles as determined in galvanostatic tests conducted at variable charge/discharge rates

Table 4.1.4.1. Specific capacity (mAh g⁻¹) delivered by the half cells after different number of cycles

Sample	Rate	Cycle number				
		2	10	20	50	100
GNS N ₂ H ₄	1C	734	536	491	397	374
	C/5	1292	907	832	655	688
GNS KBH ₄	1C	410	286	214	208	202
	C/5	552	343	284	260	251
GNS 300	1C	759	612	520	368	300
	C/5	941	762	673	506	488
GNS 500	1C	681	537	486	368	277
	C/5	750	644	524	381	354
GNS 800	1C	308	267	234	218	229
	C/5	411	341	308	270	279

What specific properties of GNS N₂H₄ graphene are responsible for its disparate cell performance relative to the other samples and, especially, GNS KBH₄ and GNS 800? To answer to this question, we will discuss the graphene properties in three blocks according to composition, disorder (structural properties) and texture. Our results, obtained by EA and supplemented with XPS and TG data, demonstrate a lack of correlation between H- and O-containing functional groups and the reversible capacity. Also, they strongly support that these groups contribute negligibly to the reversible capacity of the reduced graphene sheets derived from IR spectra. [17] On the other hand, neither a correlation was observed between the surface area and the reversible capacity (see Table 4.1.3.1).

Results and Discussion

Three major properties are discussed in this section, namely: interlayer spacing, X-ray line broadening and Raman spectrum (I_D/I_G ratio and L_a). No correlation was observed between the reversible capacity and the expansion of the interlayer spacing, which was otherwise quite similar for GNS N_2H_4 , GNS KBH_4 and GNS 300 (see Table 4.1.3.1). This finding contradicts the results of Yoo *et al.* [12] and is more consistent with those of Pan *et al.*, [17] which support the assumption that the (002) spacing is not a key contributor to the reversible capacity.

As regards FWHM, only three of the five graphenes possess similar values (Table 4.1.3.1). This property has no effect on cell performance. In fact, GNS KBH_4 and GNS 500, which differed significantly in FWHM, performed very similarly. As stated above, Raman spectra have been more widely used to analyze disorder in graphene, usually in terms of the I_D/I_G ratio. Based on this ratio, graphene disorder decreased in the following sequence: GNS 500 > GNS 800 > GNS N_2H_4 > GNS 300 > GNS KBH_4 ; by contrast, performance decreased as follows: GNS N_2H_4 > GNS 300 > GNS 500 > GNS 800 \approx GNS KBH_4 . Clearly, there is no relationship between the Raman intensity ratio –and hence the defect concentration if we admit its quantification from the Raman line intensities– and the reversible capacity. These results contradict those of Pan *et al.* [17] and invalidate their model on the beneficial role played by defects at edge sites and internal (basal-plane) defects (e.g. vacancies) in the reversible storage of Li ions. GNS 500 graphene, which exhibited the smallest sp^2 domain as confirmed from L_a parameter, and was therefore that exhibiting the greatest disorder and amount of defects should have delivered the highest capacity and yet the experimental data contradicted this prediction.

How consistent are our data with reported values (see Table 4.1.1.1)? The answer cannot be categorical owing to the large differences in graphene performance in Li cells. In fact, our results further increase this controversy as they suggest that hydrazine reduction of GO is an effective synthetic method for obtaining graphene with good electrochemical performance –which contradicts previously reported results. By contrast, the use of an alternative reducing agent such as BH_4^- provided a poorly performing graphene, which is consistent with the results of other authors. [29, 32] As regards thermal exfoliation, our results confirm those of Pan *et al.* and Wan *et al.*: [17, 19] raising the exfoliation temperature detracts from the reversible capacity.

The only way to establish plausible correlation here is to split the discussion into two parts according to the approaches used to synthesize the GNS. Thus, electrochemical performance in the thermally synthesized graphenes decreased in the sequence $\text{GNS 300} > \text{GNS 500} > \text{GNS 800}$, which coincides with that of the d_{002} spacing (Table 4.1.3.1) and suggests that, the higher interlayer spacing of the graphene, the better its electrochemical performance. No similar analysis can be done for the chemically synthesized GNS, since d_{002} was almost identical in all cases. From Table 4.1.3.2 it follows that the C/O ratio as determined by both EA and XPS followed the sequence $\text{GNS 800} > \text{GNS 500} > \text{GNS 300}$ (i.e. the opposite of the electrochemical performance sequence); therefore, the oxygen content plays an important role in the electrochemical insertion/removal of Li^+ . These results raise a new question: why do these conclusions not apply to chemically synthesized graphenes? The answer may be in their chemical composition. Thus, GNS KBH_4 was difficult to wash and impurities (as can be seen in the inset of Figure 4.1.3.5C, a significant amount (~18 %) of K was observed

Results and Discussion

in the EDX spectrum). These impurities might block the access of Li^+ to the graphene surface and detracts from its reversible capacity.

In the case of GNS N_2H_4 , elemental analysis in Table 4.1.3.2 shows a significant amount of nitrogen (5.82 %), also inferred from TG curves (Figure 4.1.3.6) and probably participating as functional groups bound to carbon. These groups should be the responsible for the increased capacity exhibited by the hydrazine reduced graphene by assuming a partial replacement of oxygen-based functional groups by these nitrogen-based functional groups. Such a model has been proposed to explain the composition of graphene obtained from GO treated with gaseous NH_3 . [22, 69] This material has an increased electrical conductivity due to greater charge transfer from N to C than O to C. [69] On the other hand, Wu *et al.* [22] have suggested that the replacement of oxygen based functional groups by nitrogen based functional groups has a beneficial effect by suppressing decomposition and side reactions between the electrode surface and electrolyte leading to the SEI formation.

In order to correlate the physicochemical properties of the synthesized materials with their electrochemical performance, the studied parameters (d_{002} , I_D/I_G and C/O ratio) have been plotted with the initial discharge capacity and with the irreversible capacity of the first cycle Figure 4.1.4.3 shows the resulting curves. As stated before no clear correlation is attained taking into account all of the materials; however, considering the thermally produced graphenes (black, green and blue squares) raise clear correlations between the basal space (d_{002}) and the C/O ratio with both electrochemical parameters, as delighted with the gray ellipses in the Figure 4.1.4.3. Uthaisar *et al.* [70] have also found plausible

correlations with thermally produced graphenes. The disorder degree (I_D/I_G) does not correlate even for the thermal graphenes.

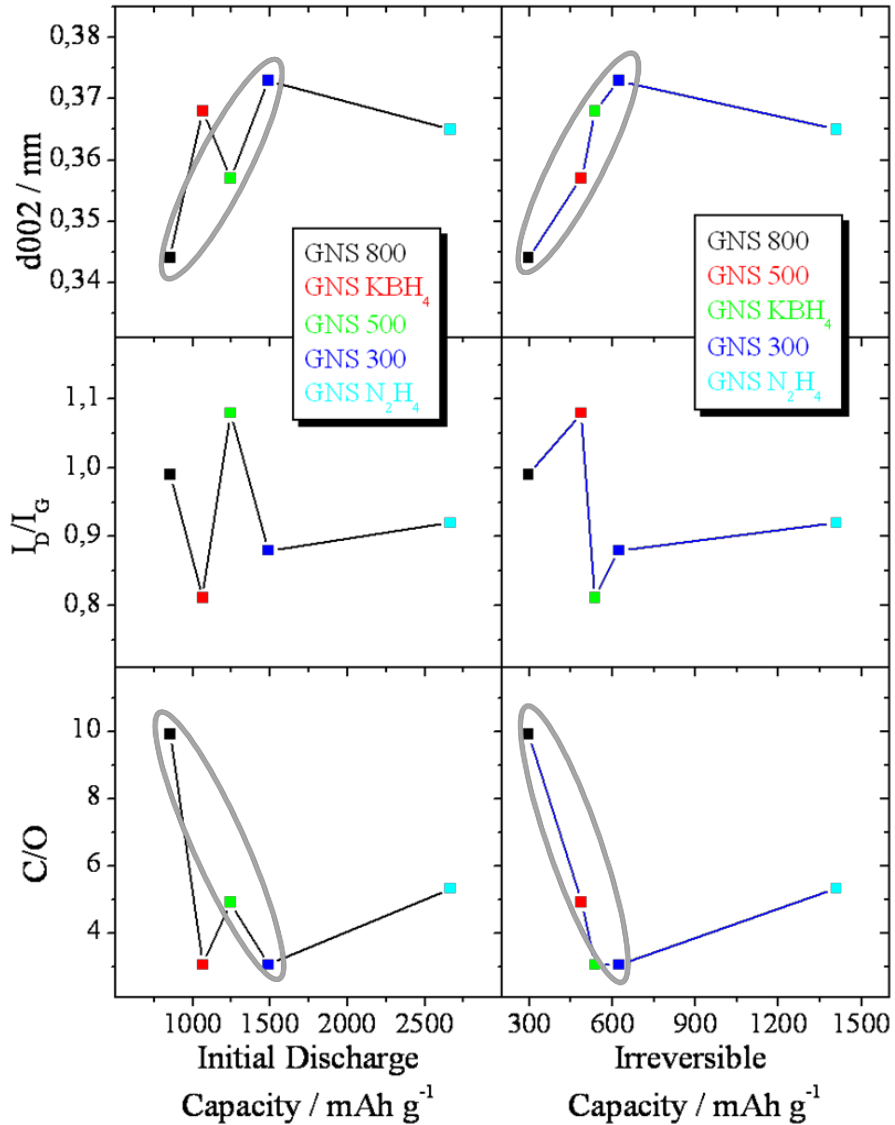


Figure 4.1.4.3. Correlations between physicochemical properties and electrochemical performance

4.1.5. Final Remarks

Graphene is a very promising material on account of its fascinating structure and electronic properties. This, together with its easy scale preparation from graphitic oxide or other precursors, [71] has aroused much interest in its use as anode material for lithium batteries. However, its reversible capacity differs dramatically between studies even between materials synthesized in a similar manner. A given property can be used to explain the reversible capacity of a graphene depending on its synthetic method. Thus, a correlation was found between the O-based functional group content and the reversible capacity in graphenes prepared by thermal exfoliation: the higher the C/O ratio was, the lower was the reversible capacity. However, this property failed for graphenes prepared by chemical reduction. Other properties such as disorder as quantified from Raman spectra or XRD patterns also failed to explain the reversible capacity observed. Therefore, our attempt at identifying a general property of graphene allowing its electrochemical response in Li half cells to be predicted has been unsuccessful. In any case, our results confirm some of the conclusions drawn at the meeting “Graphene: The Road to Applications” recently held in Cambridge, Massachusetts: [72] *“The quality and structure of the GNS can differ from batch to batch, which can make devices behave inconsistently”*.

This sentence quite appropriately summarizes the performance of graphene as an electrode material in lithium batteries.

4.1.6. References

- [1] T. Nagaura, K. Tazawa, Lithium ion rechargeable battery, *Prog. Batteries Solar Cells* **9** (1990) 209
- [2] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahar, P. Novak, Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.* **10** (1998) 725-763
- [3] C. Kim, K.S. Yang, M. Kojima, K. Yoshida, Y.J. Kim, Y.A. Kim, M. Endo, Fabrication of electrospinning-derived carbon nanofiber webs for the anode material of lithium-ion secondary batteries, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 2393-2397
- [4] X.X. Wang, J.N. Wang, H. Chang, Y.F. Zhang, Preparation of short carbon nanotubes and application as an electrode material in Li-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 3613-3618
- [5] N. A. Kaskhedikar, J. Maier, Lithium storage in carbon nanostructures, *Adv. Mater.* **21** (2009) 2664-2680
- [6] K. S. Novoselov, A. K Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field in atomically thin carbon films, *Science* **306** (2004) 666-669
- [7] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials* **6** (2007) 183-191
- [8] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.* **22** (2010) 3906-3924
- [9] M. Liang, L. Zhi, Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 5871-5878
- [10] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energy Environ. Sci.* **4** (2010) 668-674

Results and Discussion

- [11] D. A. C. Brownson, K. C. Kampouris, C. E. Banks, An overview of graphene in energy production and storage applications, *J. Power Sources* **196** (2011) 4873-4885
- [12] E. J. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, I. Honma, Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries, *Nano Letters* **8** (2008) 2277-2282
- [13] S. Yin, Y. Zhang, J. Kong, C. Zou, C. M. Li, X. Lu, J. Ma, F. Y. C. Boey, X. Chen, Assembly of graphene sheets into hierarchical structures for high-performance energy storage, *ACS Nano* **5** (2011) 3831-3838
- [14] S. Yang, X. Feng, L. Wang, K. Tang, J. Maier, K. Müllen, Graphene-based nanosheets with a sandwich structure, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **49** (2010) 4795-4799
- [15] S. Yang, X. Feng, L. Zhi, Q. Cao, J. Maier, K. Müllen, Nanographene-constructed hollow carbon spheres and their favorable electroactivity with respect to lithium storage, *Adv. Mater.* **22** (2010) 838-842
- [16] P. Lian, X. Zhu, S. Liang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 3909-3914
- [17] D. Pan, S. Wang, B. Zhao, M. Wu, H. Zhang, Y. Wang, Z. Jiao, Li storage properties of disordered graphene nanosheets, *Chem. Mater.* **21** (2009) 3136-3142
- [18] S. Chen, P. Chen, M. Wu, D. Pan, Y. Wang, Graphene supported Sn-Sb@carbon core-shell particles as a superior anode for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.*, **12** (2010) 1302-1306

- [19] L. Wan, Z. Ren, H. Wang, G. Wang, X. Tong, S. Gao, J. Bai, Graphene nanosheets based on controlled exfoliation process for enhanced lithium storage in lithium-ion battery, *Diamond Relat. Mater.* **20** (2011) 756-761
- [20] Z. S. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, G. Zhou, F. Li, H. M. Cheng, Graphene anchored with Co_3O_4 nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance, *ACS Nano* **4** (2010) 3187-3194
- [21] P. Guo, H. Song, X. Chen, Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* **11** (2009) 1320-1324
- [22] Z. S. Wu, W. Ren, L. Xu, F. Li, H. M. Cheng, Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries, *ACS Nano* **5** (2011) 5463–5471
- [23] G. Wang, X. Shen, J. Yao, J. Park, Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries, *Carbon* **47** (2009) 2049-2053
- [24] S. Yang, G. Cui, S. Pang, Q. Cao, U. Kolb, X. Feng, J. Maier, K. Müller, Fabrication of cobalt and cobalt oxide/graphene composites: Towards high-performance anode materials for lithium ion batteries, *ChemSusChem* **3** (2010) 236-239
- [25] H. Xiang, K. Zhang, G. Ji, J. Y. Lee, C. Zou, X. Chen, J. Wu, Graphene/nanosized silicon composites for lithium battery anodes with improved cycling stability, *Carbon* **49** (2011) 1787-1796
- [26] F. Ji, Y. L. Li, J. M. Feng, D. Su, Y. Y. Wen, Y. Feng, F. Hou, Electrochemical performance of graphene nanosheets and ceramic composites as anodes for lithium batteries, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 9063-9067

Results and Discussion

- [27] I. R. M. Kottegoda, N. H. Idris, L. Lu, J. Z. Wang, H. K. Liu, Synthesis and characterization of graphene-nickel oxide nanostructures for fast charge-discharge application, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 5815-5822
- [28] Y. J. Mai, X. L. Wang, J. Y. Xiang, Y. Q. Qiao, D. Zhang, C. D. Gu, J. P. Tu, CuO/graphene composite as anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 2306-2311
- [29] G. Wang, B. Wang, X. Wang, J. Park, S. Dou, H. Ahn, K. Kim, Sn/graphene nanocomposite with 3D architecture for enhanced reversible lithium storage in lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 8378-8384
- [30] J. Z. Wang, C. Zhong, S. L. Chou, H. K. Liu, Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* **12** (2010) 1467-1470
- [31] A. Abouimrane, O. C. Compton, K. Amine, S. T. Nguyen, Non-annealed graphene paper as a binder-free anode for lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 12800-12804
- [32] J. Yao, X. Shen, B. Wang, H. Liu, G. Wang, In situ chemical synthesis of SnO₂-graphene nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* **11** (2009) 1849-1852
- [33] H. Gwon, H. S. Kim, K. U. Lee, D. H. Seo, Y. C. Park, Y. S. Lee, B. T. Ahn, K. Kang, Flexible energy storage devices based on graphene paper, *Ener. Environ. Sci.* **4** (2011) 1277-1283
- [34] H. Kim, D. H. Seo, S. W. Kim, J. Kim, K. Kang, Highly reversible Co₃O₄/graphene hybrid anode for lithium rechargeable batteries, *Carbon* **49** (2011) 326-332
- [35] S. L. Chou, J. Z. Wang, M. Choucair, H. K. Liu, J. A. Stride, S. X. Dou, Enhanced reversible lithium storage in a nanosize

- silicon/graphene composite, *Electrochem. Commun.* **12** (2010) 303-306
- [36] Y. S. He, D. W. Bai, X. Yang, J. Chen, X. Z. Liao, Z. F. Ma, A Co(OH)₂-graphene nanosheets composite as a high performance anode material for rechargeable lithium batteries, *Electrochem. Commun.* **12** (2010) 570-573
- [37] X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, R. S. Ruoff, Reduced graphene oxide/tin oxide composite as an enhanced anode material for lithium ion batteries prepared by homogenous coprecipitation, *J. Power Sources* **196** (2011) 6473-6477
- [38] L. S. Zhang, L. Y. Jiang, H. J. Yan, W. D. Wang, W. Wang, W. G. Song, Y. G. Guo, L. J. Wan, Mono dispersed SnO₂ nanoparticles on both sides of single layer graphene sheets as anode materials in Li-ion batteries, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 5462-5467
- [39] X. Wang, X. Zhou, K. Yao, J. Zhang, Z. Liu, A SnO₂/graphene composite as a high stability electrode for lithium ion batteries, *Carbon* **49** (2011) 133-139
- [40] J. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Hayner, H. H. Kung, Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes, *Chem. Commun.* **46** (2010) 2025-2027
- [41] T. Bhardwaj, A. Antic, B. Pavan, V. Barone, B. D. Fahlman, Enhanced electrochemical lithium storage by graphene nanoribbons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **132** (2010) 12556-12558
- [42] X. Xiao, P. Liu, J. S. Wang, M. W. Verbrugge, M. P. Balogh, Vertically aligned graphene electrode for lithium ion battery with high rate capability, *Electrochem. Commun.* **13** (2011) 209-212
- [43] B. Wang, X. L. Wu, C. Y. Shu, Y. G. Guo, C. R. Wang, Synthesis of CuO/graphene nanocomposite as a high-performance anode

Results and Discussion

- material for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 10661-10664
- [44] Z. Wang, H. Zhang, N. Li, Z. Shi, Z. Gu, G. Cao, Laterally confined graphene nanosheets and graphene/SnO₂ composites as high-rate anode materials for lithium-ion batteries, *Nano Research* **3** (2010) 748-756
- [45] J. H. Jang, D. Rangappa, Y. U. Kwon, I. Honma, Direct preparation of 1-PSA modified graphene nanosheets by supercritical fluidic exfoliation and its electrochemical properties, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 3462-3466
- [46] X. L. Wang, W. Q. Han, Graphene enhances Li storage capacity of porous single-crystalline silicon nanowires, *Appl. Mater. Inter.* **2** (2010) 3709-3713
- [47] D. Aurbach, H. Teller, E. Levi, Morphology/behavior relationship in reversible electrochemical lithium insertion into graphitic materials, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A1255-A1266
- [48] 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
- [49] A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* **143** (2007) 47-57
- [50] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* **45** (2007) 1558-1565

- [51] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao, Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 8192-8195
- [52] W. S. Hummers, R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1339
- [53] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, R. S. Ruoff, Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene, *Science* **332** (2011) 1537-1541
- [54] A. Jorio, E. H. Martins-Ferreira, M. V. O. Moutinho, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, Measuring disorder in graphene with the G and D bands, *Phys. Status Solidi B* **247** (2010) 2980-2982
- [55] L. G. Cançado, A. Jorio, M. A. Pimenta, Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size, *Physical Review B* **76** (2007) 064304
- [56] M. J. McAllister, J-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, *Chem. Mater.* **19** (2007) 4396-4404
- [57] H-M. Ju, S-H. Choi, H. Huh, X-ray Diffraction Patterns of Thermally-reduced Graphenes, *J. Korean Phys. Soc.* **57** (2010) 1649-1652
- [58] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Spherical carbon-coated natural graphite as a lithium-ion battery-anode material, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 4203-4206

Results and Discussion

- [59] D. R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski, Reduction of graphite oxide using alcohols, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 3443-3447
- [60] A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány, Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids, *Langmuir* **19** (2003) 6050-6055
- [61] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy, principles and applications*, Springer, Berlin, 2003
- [62] S-M. Li, S-Y. Yang, Y-S. Wang, C-H. Lien, H-W. Tien, S-T. Hsiao, W-H. Liao, H-P. Tsai, C-L. Chang, C-C. M. Ma, C-C. Hu, Controllable synthesis of nitrogen-doped graphene and its effect on the simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid, *Carbon* **59** (2013) 418–429
- [63] K. S. Liao, A. Mittal, S. Bose, C. Leighton, K. A. Mkhoyan, C. W. Macosko, Aqueous only route toward graphene from graphite oxide, *ACS Nano* **5** (2011) 1253-1258
- [64] Y. S. Hu, P. Adelhem, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, Synthesis of hierarchically porous carbon monoliths with highly ordered microstructure and their application in rechargeable lithium batteries with high-rate capability, *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 1873-1878
- [65] W. Xing, J. S. Xue, J. R. Dahn, Optimizing pyrolysis of sugar carbons for use as anode materials in lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 3046-3052
- [66] J. C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, M. Olivares-Marín, V. Gómez-Serrano, Improving the performance of biomass-

- derived carbons in Li-ion batteries by controlling the lithium insertion process, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) A791-A797
- [67] S. H. Ng, C. Vix-Guterl, P. Bernardo, N. Tran, J. Ufheil, H. Buqa, J. Dentzer, R. Gadiou, M. E. Spahr, D. Goers, P. Novak, Correlations between surface properties of graphite and the first cycle specific charge loss in lithium-ion batteries, *Carbon* **47** (2009) 705-712
- [68] A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, Limitations of disordered carbons obtained from biomass as anodes for real lithium-ion batteries, *ChemSusChem.* **4** (2011) 658-663
- [69] D. Geng, S. Yang, Y. Zhang, J. Yang, J. Liu, R. Li, T-K. Sham, X. Sun, S. Ye, S. Knights, Nitrogen doping effects on the structure of graphene, *Applied Surface Science* **257** (2011) 9193–9198
- [70] C. Uthaisar, V. Barone, B. D. Fahlman, On the chemical nature of thermally reduced graphene oxide and its electrochemical Li intake capacity, *Carbon* **61** (2013) 558–567
- [71] M. Choucair, P. Thordasson, J. A. Stride, Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication, *Nature Nanotech.* **4** (2009) 30-33
- [72] P. Campbell, The long game, *Nature* **473** (2011) 419

4.2. Graphene Nanosheets as Anodes in Full Cells

The best performing material in half cells, GNS N₂H₄ (from now on it is labeled as GNS), has been chosen to be tested in full cell against Li-based cathode materials. From previous section it has been stated that some drawbacks are present, especially regarding to irreversible capacity. The irreversibility in the first discharge is attributed to the solid-electrolyte interface (SEI) formation. [1–3] This process consumes Li ions, leading to a decrease in the amount of Li available to be stored. In half cells, this is not a significant inconvenience because Li metal provides an abundant source of Li ions; however, it is a detrimental shortcoming for Li-ion batteries (full cell configuration) when Li metal is substituted by a Li-based compound as the electrode (usually Li spinels, Li-based layered oxides or Li-based phosphates). High consumption of Li to form the SEI would exhaust the cathode material, resulting in capacity fading and shortening of the cycle life of the cell.

A plausible solution to overcome this intrinsic problem is to generate the SEI on the anode surface before assembling the cell. The SEI formation can be implemented in two ways. It can be generated electrochemically, i.e., pre-cycling the electrode with a Li foil as the counter electrode, [4, 5] which is a time-consuming procedure because it must be performed at a low rate. The other method is through a surface treatment proposed by Hassoun *et al.* [6] and Liu *et al.*, [7] which consists of placing the electrode under a small pressure for some minutes in contact with a Li foil wetted with the electrolyte. This process is simpler and faster than the electrochemical procedure.

The above shortcomings could be one of the reasons explaining the copious literature reporting on the use of GNS as electrodes against Li, compared with their use in real Li-ion batteries (full cell configuration). To date, we have been unable to find any reference in the literature concerning the use of pure graphene in this configuration. In order to study the composition, formation and evolution of such SEI X-ray photoelectron spectroscopy has been performed to the anodes. A comparison with a commercial anode, graphite, has been performed as well.

4.2.1. Precycling of the Anode

Different drawbacks, such as the irreversible capacity, re-stacking and agglomeration hinder the use of graphene nanosheets as anode in LIB [8]. Among the several issues, the irreversible capacity certainly plays a remarkable role and its detrimental effect can partially be palliated by appropriate treatments, similar to those applied to disordered carbons [4, 5]. In this section we report the use of GNS in combination with a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ high voltage spinel cathode in a lithium ion cell. The preliminary characterization showed a very promising behavior in terms of capacity and working voltage.

GNS were prepared from graphene oxide in aqueous solution with N_2H_4 as reducing agent, as previously reported, and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) synthesized by wet chemistry route [9]. The electrodes were prepared by mixing the active material with PVDF (Fluka) and carbon super P (Timcal) in a weight proportion of 80:15:5, respectively, for the GNS and 80:10:10 for the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, and coating on Cu foil and Al foil,

Results and Discussion

respectively. Swagelok T-type cells were employed for the galvanostatic cycling tests performed in a standard LP30 (EC:DMC 1:1, LiPF₆ 1M, Merck) electrolyte soaked in a Whatman separator, using a Maccor series 4000 battery tester. Both electrodes were cut as discs of 7 mm in diameter (0.38 cm²). The electrodes were not pressed before cell assembling. The irreversible capacity of the GNS electrode reflected as a poor behavior of the GNS/LNMO full cell and required the activation process, as that described elsewhere regarding to other type of disordered carbons [4, 5], of the GNS electrode before its use in combination with LNMO. Thus, the anode was pre-cycled, against a lithium electrode (half cell configuration). The LNMO/GNS mass ratio was 3:1 (GNS mass load = 0.5 mg, spinel mass load 1.5 mg), with negative to positive (N/P) capacity ratio of 1.42, considering average capacities of 600 [10] and 140 mAh g⁻¹ [9] for GNS and LNMO, respectively. After this precycling treatment, the LNMO/GNS full cell was cycled at a rate of 29 mA g⁻¹ (C/5 regarding to the cathode mass, 1C = 146.7 mAh g⁻¹ the theoretical capacity of LNMO) within 2 and 4.9 V limits.

Figure 4.2.1.1A shows the cyclic behavior over 50 cycles of GNS in a lithium half cell at a specific current of 149 mA g⁻¹ (C/5 regarding to GNS mass, 1C = 744 mAh g⁻¹, the theoretical capacity of graphene [11, 12]). The GNS electrode delivered a high initial capacity, about 2000 mAh g⁻¹, followed by a capacity drop that is stabilized after upon cycling around 600 mAh g⁻¹. The significant, first cycle irreversible capacity here observed is most likely due in part to the electrolyte decomposition with solid-electrolyte interface (SEI) formation, [13] particularly promoted by functional groups of GNS, [8, 13] and in part to Li⁺ insertion in correspondence with residual H atoms, via Li-H-C

interactions [14]. Figure 4.2.1.1B shows the evolution of the activation process of the GNS electrode, consisting in two complete cycles and a third discharge (lithiation) with cut-off voltage of 0.23 V vs. Li. We use a lower specific current, i.e. 74.5 mA g^{-1} (corresponding to C/10 regarding to GNS mass), to approach the equilibrium conditions and the specific current used in the full cell configuration. The precycling treatment conditions were designed to make the GNS anode able to host the lithium ions extracted from the LNMO cathode during full cell charging process and to efficiently release the same ions during discharge, thus avoiding irreversible processes and polarizations due to incorrect full cell balance. For comparison, two cycles of the LNMO/LiPF₆/Li half cell are also reported in Figure 4.2.1.1B in which it can be clearly seen that the anode has sufficient residual capacity (ca. 450 mAh g^{-1}) enough to accept the all lithium ions coming from the cathode side during the full cell cycling. Furthermore, the cycling voltammetry of the LNMO/LiPF₆/Li half cell reported in Figure 4.2.1.1C evidences that the LP30 is suitable electrolyte media, even at voltage as high as 5V vs. Li.

Figure 4.2.1.2 reports the charge/discharge cyclic behavior at C/5 rate (29 mA g^{-1} cathode based) of the GNS//LNMO full cell. Figure 4.2.1.2A evidences a typical voltage profile of this cell, characterized by two plateaus centered at 3.7 and 4.5 V in charge, reversed in two corresponding signatures centered at 4 and 2.7 V in discharge. The cell voltage profile is a combination of the sloppy profile of the GNS anode and the typical signatures corresponding to the Mn³⁺/Mn⁴⁺ and the Ni²⁺/Ni⁴⁺ redox reactions in the LNMO cathode (compare Figure 4.2.1.2A and Figure 4.2.1.1B) [9]. Furthermore, the cell, Figure 4.2.1.2B,

Results and Discussion

shows a reversible capacity of the order of 100 mAh g^{-1} and a discharge/charge efficiency ranging from 73 to 87 % on cycling.

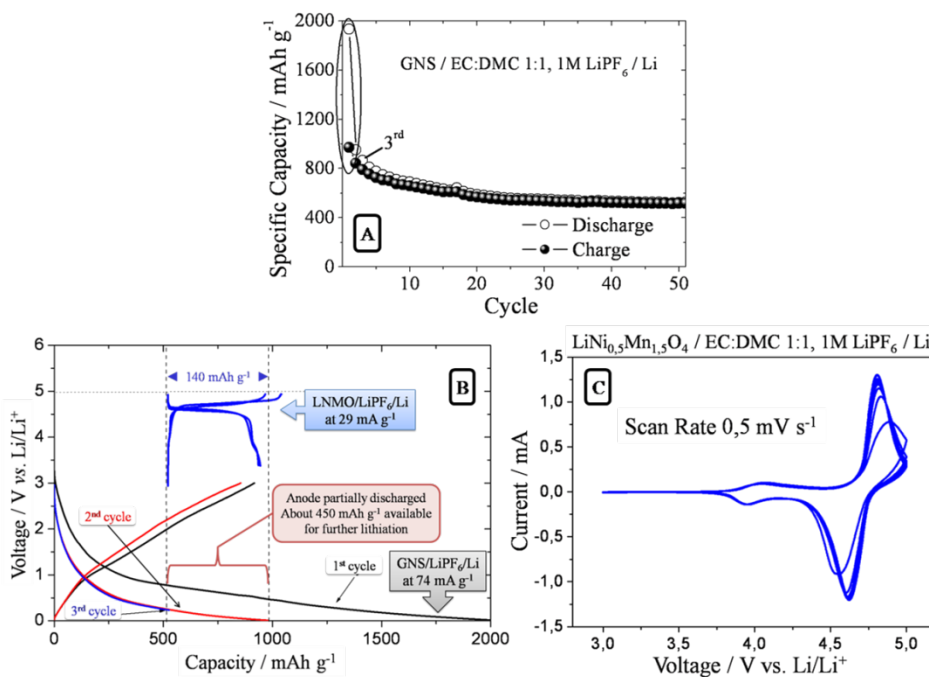


Figure 4.2.1.1. Cycling behavior of GNS in a lithium half cell at 149 mA g^{-1} specific current (A). Discharge/charge curves of the GNS in the pre-cycling process at a specific current of 74 mA g^{-1} ; charge/discharge curve for the two first cycles of LNMO cathode scaled down according to the proper cell capacity balance (B). Voltage limits 0.01 - 3V vs. Li for GNS and 3 - 5V for LNMO. Cyclic voltammety of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ in EC:DMC 1:1 1M LiPF_6 (LP30) at room temperature, using a scan rate of 0.5 mV s^{-1} (C)

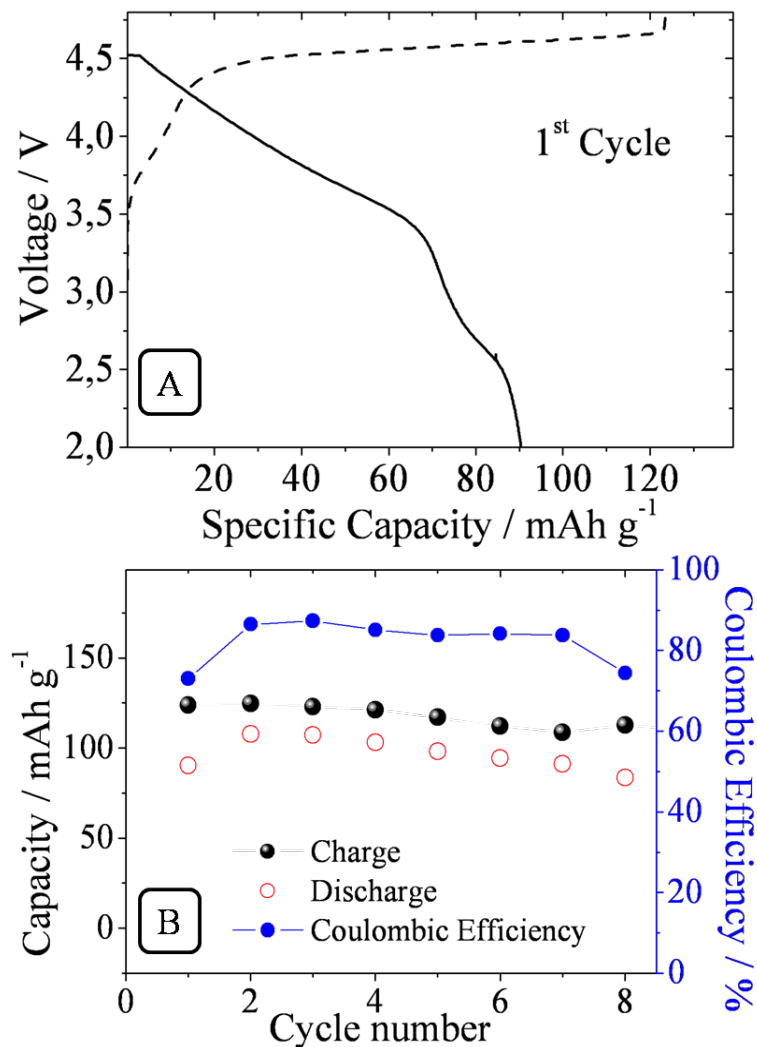


Figure 4.2.1.2. Typical voltage curves (A), charge/discharge cyclic behavior and coulombic efficiency (B) of the GNS/LNMO full cell.

Specific current 29 mA g⁻¹. Voltage limits 2 - 4.9V

Despite the still limited efficiency and stability of the cell, most likely due to a not fully optimized cell balance, the results obtained in this study open new prospects on the use of GNS as a suitable anode material for

Results and Discussion

application in lithium ion battery. Certainly, further study is required to reach this goal; however, considering the very limited number of reports focused on full cell using graphene [15, 16] we think that the results here reported may shed more light on the behavior of this material in the new generation of energy storage systems.

Figure 4.2.1.3 shows the incremental capacity curves extracted from the first, third and sixth galvanostatic discharges; the main peak at around 0.8 V is assigned to the SEI formation [14], which is the origin of the high irreversible capacity. Once the SEI has been formed, this peak disappears and the irreversible capacity decreases. Since SEI formation is a dynamic process a more prolonged cycling could give raise to a more stable SEI, so that with a longer pretreatment of the anode, the full cell would behave better.

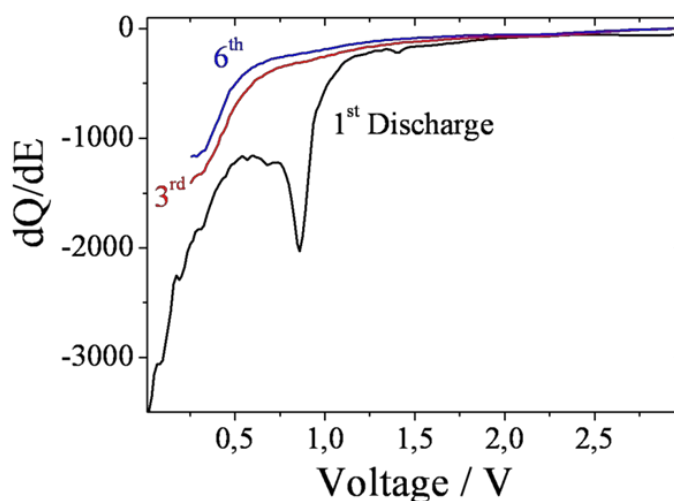


Figure 4.2.1.3. Incremental capacity curves from the galvanostatic discharges at the 1st, 3rd and 6th cycles

The charge/discharge curves for the first cycle of the full cell made with the six cycles activated GNS is shown in the Figure 4.2.1.4A. The shape of the curves was quite similar to the electrode undergone to a shorter precycling (Figure 4.2.1.2A) and thus, the electrochemical processes of the battery are the same. Although the irreversibility of the first cycle was somewhat higher than that of the cell made from GNS with a shorter precycling, the stability of the subsequent cycles was better as shown in Figure 4.2.1.4B. Thus, at the ninth cycle the charge and discharge capacities were higher (115 and 95 mAh g⁻¹, respectively). Also, its capacity retention at the ninth cycle was higher (over 88%); however, the capacity released at the 15th cycle fell to the level of the ninth cycle of the former cell. At the 25th discharge, the last recorded, the capacity was 35 mAh g⁻¹.

The activation process of GNS here implemented was more effective if the precycling is more prolonged; however, six cycles prior to full cell assembly, or even more, may be an obstacle for practical applications, hence the need to find other more operative methods.

In summary, the results obtained in this study open new prospects on the use of GNS in real Li-ion batteries but further investigation is needed on novel strategies to ensure better capacity retention and therefore a more prolonged cycle life. So far, many papers have been reported on the behavior of GNS as electrodes in half cells, some with excellent results [17–19]. Studies on full cell using graphene based anodes have been reported only with graphene as part of a composite, the most promising being the composite of TiO₂-graphene [20, 21] with high capacities and good capacity retention; however the content of graphene was below 12 %. For other composites based on Fe₃O₄ [15] and Si [16], their capacity

Results and Discussion

values 100 and 80 mAh g⁻¹, respectively, were lower than those reported here with similar cycle life.

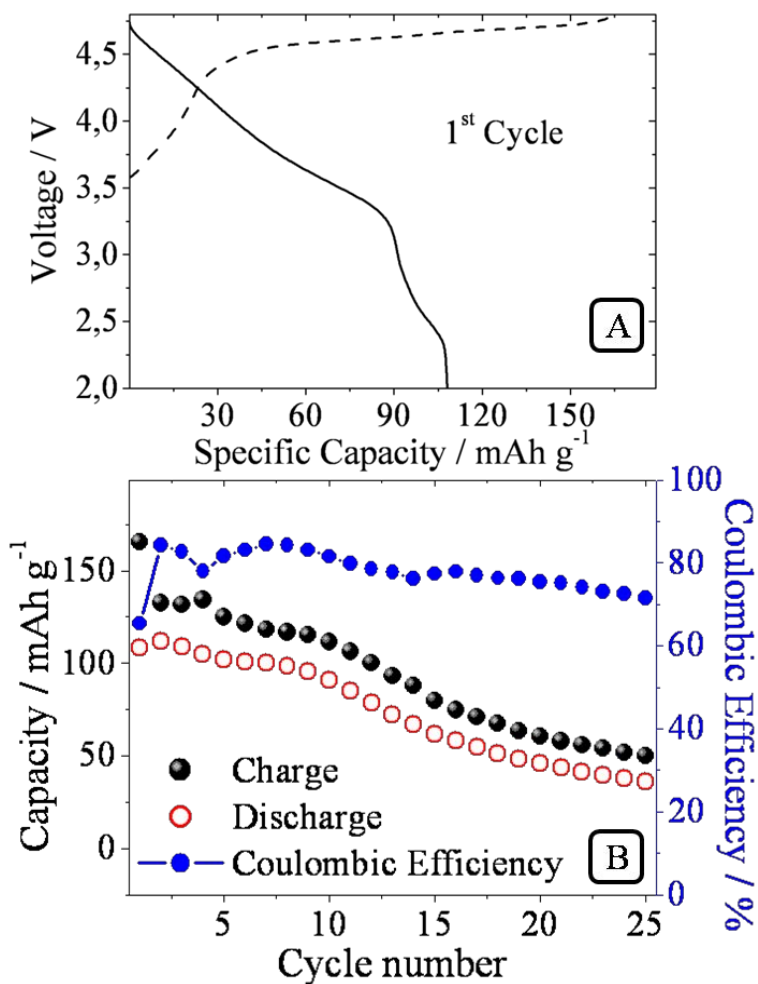


Figure 4.2.1.4. Typical voltage curves (A), charge/discharge cyclic behavior and coulombic efficiency (B) of the GNS/LNMO full cell.

Anode precycled until sixth discharge

4.2.2. Anode Enhanced through Surface Treatment

Electrodes Preparation

The electrodes of GNS were prepared as reported previously, i.e., deposited by “doctor blade” on Cu foil in weight proportion of 85:15:5 referring to GNS:PVDF binder:carbon Super P, respectively. The cathode was prepared in weight proportion 80:10:10 referring to LFPO:PVDF:carbon Super P, respectively. This mixture was treated with 1-methyl-2-pyrrolidinone (Sigma-Aldrich) to obtain a slurry that was then deposited on an Al foil by the “doctor blade” technique. All the electrochemical tests were performed in Swagelok-type cells and using as electrolyte 1M LiPF₆ salt dissolved in a 1:1 (w/w) mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethylcarbonate (DMC). Galvanostatic measurements were performed in two different configurations: the half cell configuration in which the working electrode is assembled with a Li foil as the counter electrode, and the full cell configuration in which the GNS or the graphite is confronted to a LFPO cathode. The half cells were cycled at C/5 with C as the theoretical capacity of the electrode material, i.e., 744 mAh g⁻¹ for GNS, 372 mAh g⁻¹ for graphite, and 170 mAh g⁻¹ for LFPO; the voltage windows were: 3.0–0.01 V for GNS, 2.0–0.01 V for graphite, and 2.5–3.9 V for LFPO. The full cells were mass balanced according to the anode to cathode average capacity ratios of 0.7 and 1.0, taking as average capacities: 600 mAh g⁻¹ for GNS, 250 mAh g⁻¹ for graphite, and 140 mAh g⁻¹ for LFPO. The full cells were cycled at C/5 referring to the cathode mass, regardless of the anode being used, i.e., a current intensity of 34 mA g⁻¹. In order to improve the electrochemical performance of the GNS, the electrode was prelithiated in contact with a Li foil soaked in electrolyte, under a pressure of ca. 1 kg cm⁻¹ for five

Results and Discussion

minutes. The so treated electrode was labeled GNS-t. All the galvanostatic measurements were performed on an Arbin BT2000 potentiostat–galvanostat system. The potentiodynamic cycling with galvanostatic acceleration (PCGA) was performed to the pristine and prelithiated GNS-based electrodes on a VMP-Biologic Science instrument in the voltage window of 3–0.01 V with 10 mV step potential and limit current of 15 μ A. For the test, the electrodes were assembled in a three-electrode cell with Li foil as the reference and counter electrode.

Electrochemical Performance

Full cells, assembled with GNS as the anode and commercial LFPO as the cathode, were cycled at C/5 rate, referring to the cathode mass with different anode to cathode average capacity ratios, named N/P 0.7 and 1.0. The following arguments justify the selection of these two values. The first is based on different reports where a slight excess of cathode material ensures the carbon acts as the limiting electrode and the second is based on the ideal proportions. [22] Figure 4.2.2.1A shows the charge/discharge curves for the 1st and 10th cycles for the cell made with an N/P ratio of 0.7. The first charge curve exhibits a pseudo-plateau from 2.3 to 3.2 V centered around 2.6 V. The shape of the charge curve shows the characteristic plateau at 3.5 V [23-25] observed for LFPO in half cells (see Figure 4.2.2.2A), but with a lower polarization at the start of the process, which resembles the charging behavior of GNS (see Figure 4.2.2.2B). The capacity was around 150 mAh g⁻¹, somewhat higher than the average obtained from a half cell. The first discharge exhibited a highly polarized curve, the shape of which is more similar to that

observed for GNS in the half cell configuration (Figure 4.2.2.2B). However, more striking was the reduced delivered capacity, which was slightly above 20 mAh g⁻¹. The irreversible capacity should be associated with the SEI formation, typical of carbonaceous anodes. [1, 26] This causes a continuous degradation in the cell performance, as observed in Figure 4.2.2.1A and Figure 4.2.2.3, where the discharge capacity values are plotted as a function of the number of cycles. This figure also shows the performance of the cell for an N/P ratio of close to 1. The delivered capacity with this ratio was lower, behavior which was also found for other cells as shown below.

To shed additional light on the SEI formation, the PCGA curves were recorded for the pristine GNS anode vs. Li foil (Figure 4.2.2.1B). The discharge curve shows an intense and wide peak at around 0.8 V, which is typical of electrolyte decomposition in carbonaceous anodes. [1, 26] It also shows a smaller peak at a higher potential (ca. 1.1 V), the origin of which is not known, but it reflects a certain divergence of the electrochemical behavior of graphene compared with other carbonaceous materials. For comparison, a full cell using commercial graphite with an N/P ratio of 0.7 is shown in Figure 4.2.2.1C. The charge curve shows a short polarization and a well-defined plateau at ca. 3.3 V, as expected from the curves of these two materials in the half cells [23-25] (Figure 4.2.2.2C). The charge capacity value was 130 mAh g⁻¹, which is somewhat lower than that of the GNS-based cell, due to the differences in the cell polarizations at the beginning of the process. Moreover, the shape of the discharge curve also shows the expected plateau taking into account the electrochemical behavior of the two components against Li. The delivered capacity was around 110 mAh g⁻¹, a value somewhat lower than that of the charge. Nevertheless, the irreversible capacity of

Results and Discussion

this cell was notably lower than that of the GNS cell. This feature has beneficial effects for cell performance. On further cycling, the shapes of the curves do not undergo significant changes and the maintenance of the capacity with cycling is much better than that of cell made from GNS.

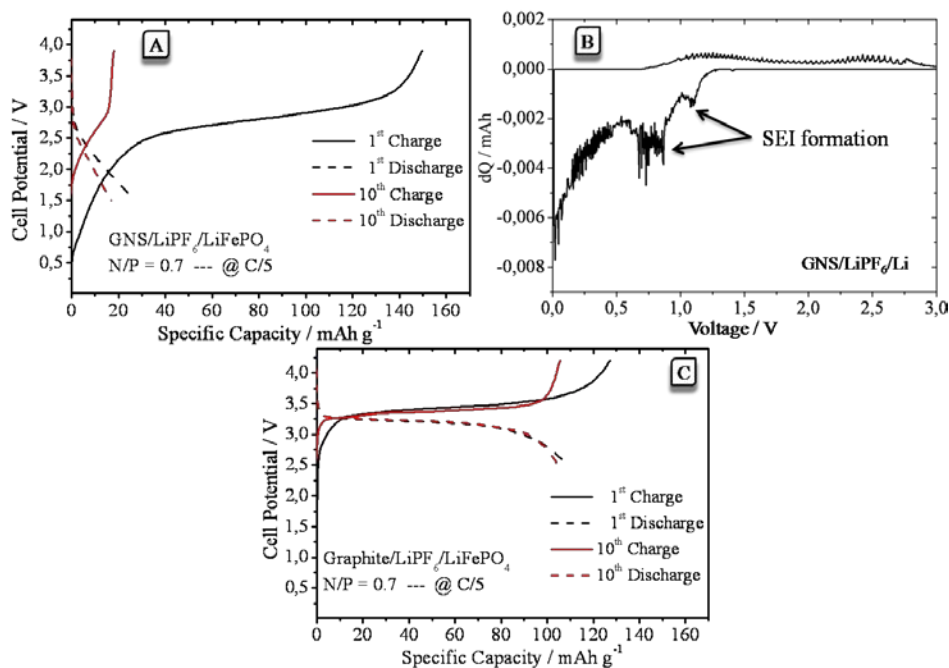


Figure 4.2.2.1. A) Charge and discharge curves for the cell made from the pristine GNS and LFPO. B) PCGA of the pristine GNS electrode vs. Li foil. C) Charge and discharge curves for the cell made from graphite and LFPO

The poor electrochemical response of the GNS electrode in full cells is a significant obstacle to its application in practical batteries. The reduction of the initial irreversible capacity might be an appropriate strategy to

improve its performance. For this end, we implemented a surface treatment to produce an SEI *ex-situ* and to diminish the amount of Li irreversibly consumed in this process during cycling. The method chosen was the easiest, [6, 7] which consists of placing the electrode, under a small pressure for some minutes, in contact with a Li foil wetted with the electrolyte. The effectiveness of this treatment to generate the SEI is shown in the PCGA curve of Figure 4.2.2.4A. The intensity of the wide peak at ca. 0.8 V decreased and the small peak observed in Figure 4.2.2.1B at 1.1 V was suppressed, which provides evidence of its origin related to the SEI formation. On the other hand, Figure 4.2.2.5 shows that the initial irreversible capacity was reduced notably from 963 mAh g⁻¹ for the pristine GNS electrode to 196 mAh g⁻¹ after its prelithiation, as evaluated from the half cell configuration. Moreover, the irreversible capacity was also reduced on further cycles.

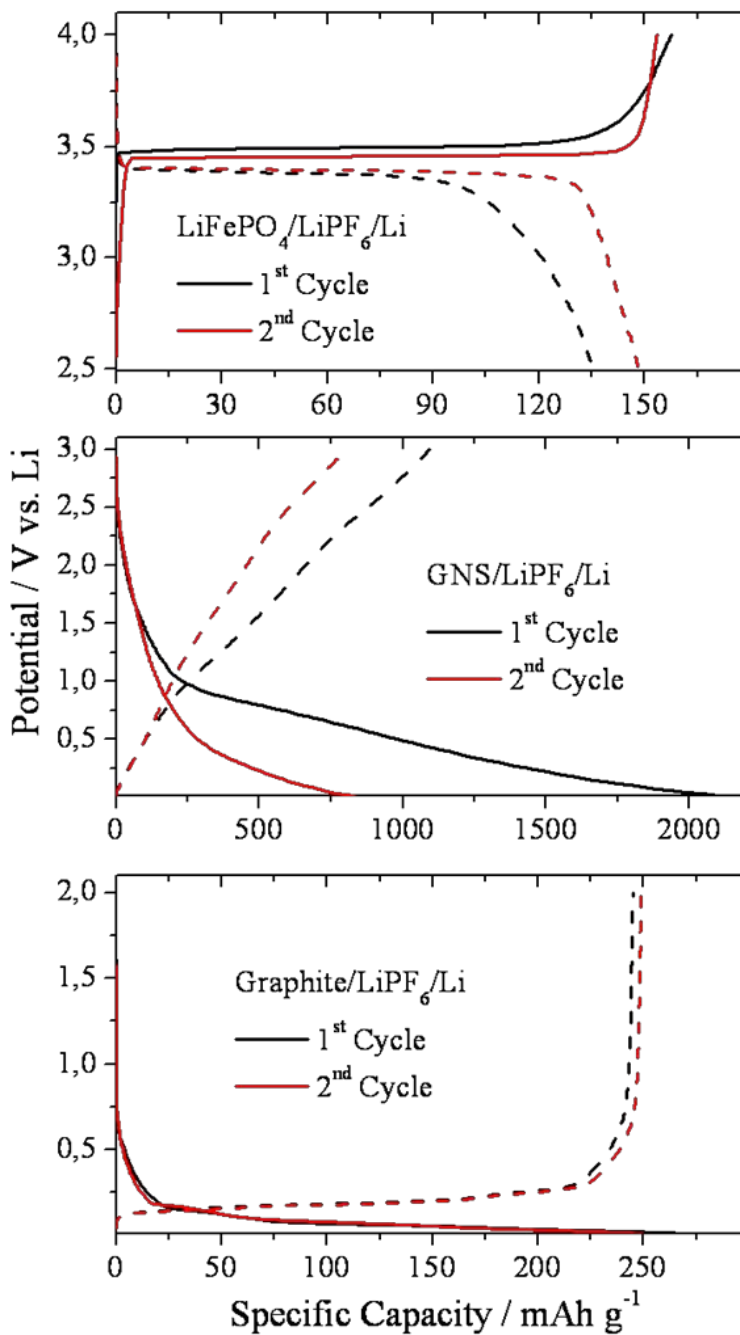


Figure 4.2.2.2. First and second charge/discharge curves for half cells made with A) LiFePO₄, B) Graphene nanosheets and C) Commercial Graphite

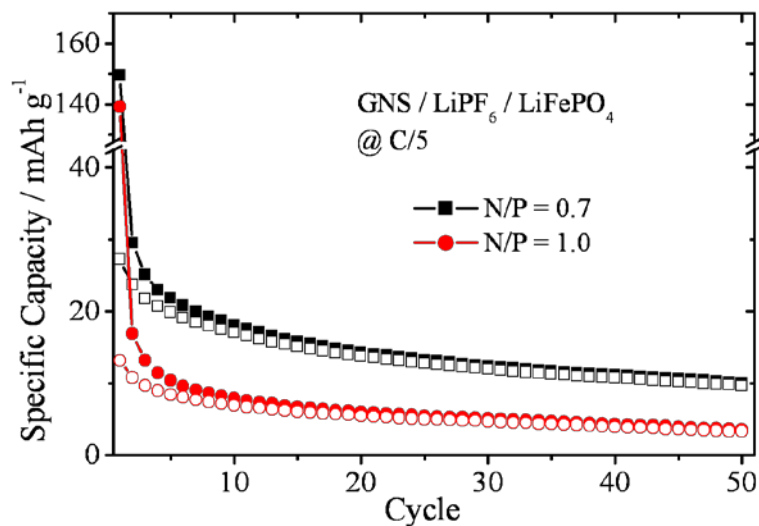


Figure 4.2.2.3. Cycling performance for full cells made with LFPO as cathode and Pristine GNS as anode with different N/P ratios

Figure 4.2.2.4B shows the charge and discharge curves of the full cell assembled with GNS-t and LFPO at an N/P ratio of 0.7. The main difference between the first charge curve and that of Figure 4.2.2.1A is the higher open-circuit voltage due to the prelithiation process. The capacity value was ca. 140 mAh g⁻¹, which is lower than the cell made with untreated GNS (see Figure 4.2.2.1A). The discharge curve starts with a short plateau (as observed for LFPO vs. Li, Figure 4.2.2.2A), followed by a smooth and continuous fall of potential as the process progresses (as observed for GNS vs. Li, Figure 4.2.2.2B). The delivered capacity increased notably to ca. 122 mAh g⁻¹. This lower irreversible capacity improved the electrochemical response of the cell and at the 10th cycle, the delivered capacity was ca. 90 mAh g⁻¹.

Results and Discussion

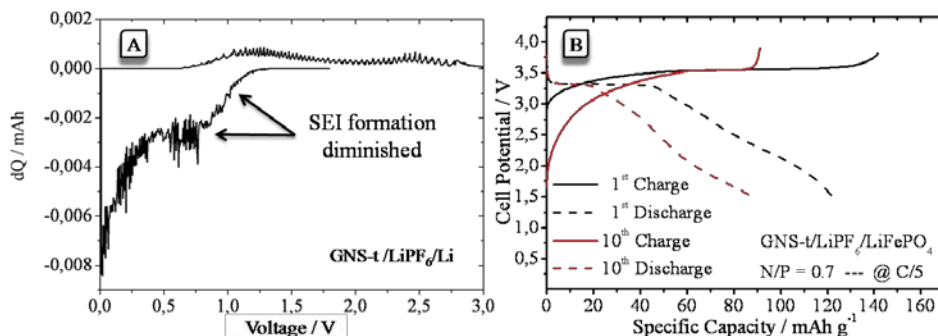


Figure 4.2.2.4. A) PCGA of the GNS-t electrode vs. Li foil. B) Charge and discharge curves for the cell made from GNS-t and LFPO

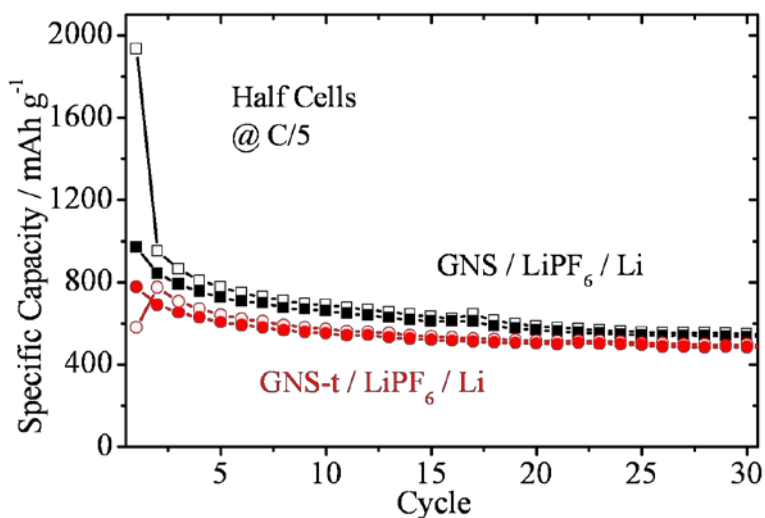


Figure 4.2.2.5. Cycling performance for half cells made with Pristine GNS or GNS-t vs. Li metal

The cycling behaviors of the full cells assembled with GNS-t as the anode and commercial LFPO as the cathode for N/P ratios of 0.7 and 1.0, cycled at C/5 rate are shown in Figure 4.2.2.6. Although the

performances of both cells improved clearly compared with that of the cells made from pristine GNS (see Figure 4.2.2.3), the delivered capacity faded with cycling. The tendency was to improve the capacity retention as the cycle number increased. The best performance was obtained for the cell with an N/P ratio of 0.7, the capacity of which at the 50th cycle was 40 mAh g⁻¹. Also, the initial irreversibility was removed almost completely with the prelithiation treatment. The cycling properties of two full cells made from graphite and LFPO and identical N/P ratios have also been included for comparison. The first charge and discharge capacity of these cells were rather similar, ca. 130 and 108 mAh g⁻¹, respectively. These values are comparable with those obtained in similar conditions by Amine *et al.* [25] On the other hand, the irreversible capacity of both cells was very similar to that of the cells made with GNS-t, additional proof of the role played on the irreversible capacity by the prelithiation process. At the end of the 50th cycle, the discharge capacity of the cell with an N/P of 0.7 faded to 86 % of its initial value, and that with an N/P ratio of 1.0 fell to 53 %. Again, an increase in the ratio produces a poorer performance. With regard to the influence of the anodic material, GNS-t provided poorer results than graphite did, irrespective of the N/P ratio. To establish a satisfactory explanation for this different behavior, the XPS spectra of the electrodes submitted to different charge/discharge processes were recorded. The results of these measurements are discussed in the next section.

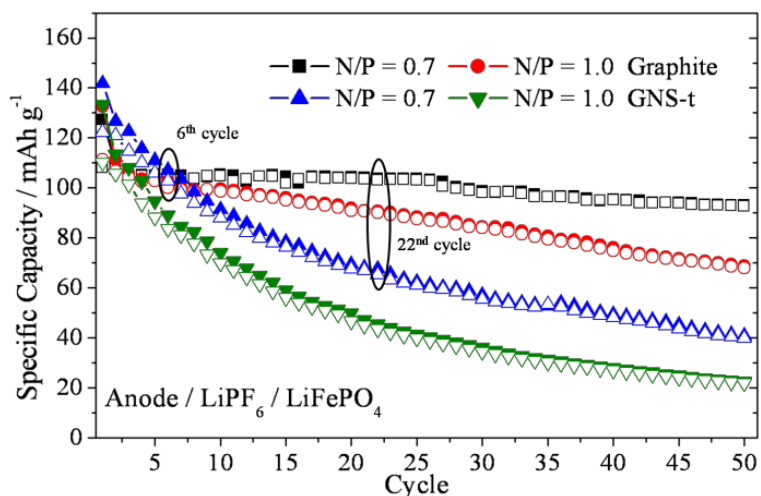


Figure 4.2.2.6. Comparison of the cycling behavior of GNS-t and graphite full cells made with two different N/P ratios. The cells were cycled at C/5, referring to LFPO. The empty and full symbols correspond to charge and discharge values, respectively

4.2.3. XPS Analysis of the SEI

Samples Preparation

To analyze the surface of the electrodes by XPS, eight samples were selected: the pristine electrodes (GNS and graphite), both electrodes after surface treatment, both electrodes after the 6th charge, and both electrodes after 22nd charge. The cycled electrodes were collected after disassembling the cells inside the glovebox. All samples were soaked in DMC to remove soluble species and then dried inside the glovebox under vacuum; the dried samples were collected in an Eppendorf vessel and sealed for transfer to the XPS instrument. XPS spectra were obtained on a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer using non-monochromatic

Mg K α radiation (300 W, 15 kV, 1253.6eV) and a multi-channel detector. Spectra for the samples were recorded in the constant pass energy mode at 29.35 eV, using a 720 μ m diameter analysis area. Binding energy (BE) values were referred to the C 1s peak at 284.8 eV. The CA PHI ACCESS ESCA-V6.0 F software package was used for data acquisition and processing. A Shirley-type background was subtracted from all signals. Recorded spectra were always fitted using Gauss-Lorentz curves to determine more accurately the binding energy of the different element core levels. The error in BE was estimated to be ca. \pm 0.1 eV. An Ar⁺ ion beam of 4 keV was used for depth profiling, and compositions were determined from the integrated intensities of the XPS spectra.

Pristine Electrodes

As commented above, the prelithiation treatment was implemented to diminish the initial irreversible capacity, the origin of which is associated with the decomposition of the electrolyte and SEI formation. [1–3] However, this treatment was insufficient to maintain an optimal performance of the cell during prolonged cycling. SEI is formed mainly in the first cycle. Nevertheless, the SEI formation is far from being a static phenomenon; on the contrary, it is a dynamic process that changes continuously both in extent and composition from one cycle to another. [26] This is a plausible way to explain the differences in the capacity retention between the GNS-t and graphite cells. The dynamics involved in both cells should be different, such that the irreversible consumption of Li in the GNS-t cell would be extended throughout the entire cycling,

Results and Discussion

leading to a greater extent of capacity fading compared with the graphite cell.

Figure 4.2.3.1 shows the XPS spectra for pristine GNS and graphite electrodes (without prelithiation or cycling treatments). At first sight, there are remarkable differences in the C 1s and O 1s spectra of both electrodes. The C 1s spectra of both electrodes exhibit peaks from 286 to 289 eV, which correspond to the oxygenated functional groups (C–OH, C–O–C, C=O, O–C–O and O=C–O). For GNS, these oxygenated groups probably belong to groups not removed from the graphitic oxide, whereas in the graphite electrode, the oxygenated groups belong to the carboxymethyl cellulose (CMC) binder. The peaks at 284.9 (GNS) and 285.0 eV (graphite) are due to the carbon framework of the electrodes (together with adventitious carbon). The lower content of this component for graphite can be explained by assuming a high concentration of CMC at the surface level. The peaks of the GNS electrode at 286.0 and 287.3 eV are assigned, partially, to C bound to N: C–NH₂ and C–NH, respectively, the origin of which is due to the synthesis with N₂H₄. [27-29] Regarding the N 1s, the spectrum was fitted to two components centered at 399.9 and 400.7 eV, corresponding to pyrrolic (44.33 %) and graphitic (55.67 %) nitrogen. [29] The O 1s peaks of graphite at 532.3 (C–O) and 534.0 (C–OH) eV are assigned to the cellulose of CMC binder. The O 1s spectrum of GNS exhibit peaks at 531.5 (C=O) and 533.4 eV (C–OH), these peaks are assigned to the remaining functional groups from graphitic oxide. [30] It is worth it to note that in GNS there are similar contents of C=O (54.03 %) and C–OH (45.97 %) such similarity is also observed in the C 1s spectra with the corresponding assignments to C–OH/C–O–C (17.03 % at 286.0 eV) and C=O/O–C–O (15.00 % at 287.3 eV). The higher energy peak observed at 290.4 eV in

the C 1s spectrum for GNS corresponds to C–F₂ bonds of the PVDF binder; this was confirmed by the F 1s peak at 687.8 eV. [1, 31] The weak peak at 291.7 eV in the graphite electrode is probably due to graphitic shake up (π to π^* transition). [30]

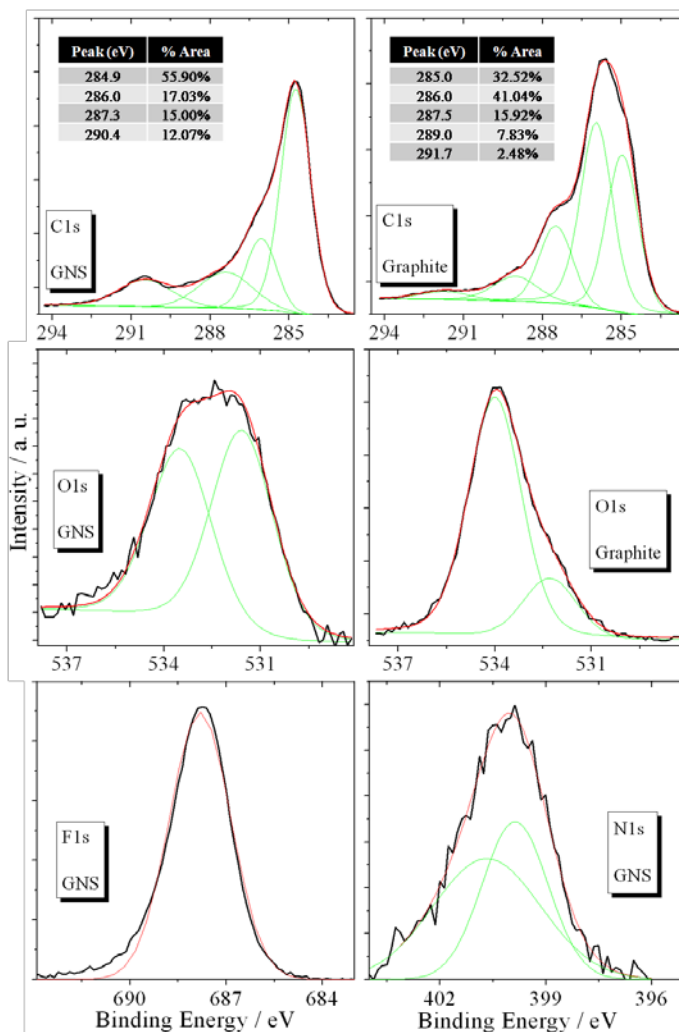


Figure 4.2.3.1. C 1s, O 1s, N 1s, and F 1s spectra for the GNS electrode, and C 1s and O 1s spectra for the graphite electrode

Results and Discussion

As expected, the graphite electrode is composed only of C and O, whereas the GNS electrode is a more complex matrix due to the presence of F from the PVDF binder and N derived from the synthesis method. Table 4.3.2.1 shows the composition of both electrodes. There are some discrepancies between the content of PVDF and CMC binders calculated from these values and those used for preparing the electrodes. XPS spectra lead to a higher content. Regardless, these differences can be explained by taking into account that the XPS technique analyzes the surface composition and the PVDF binder tends to coat the active particles, as revealed by Lee *et al.* from SEM images. [31] It is not ruled out that CMC might also tend to be localized on the surface.

Table 4.2.3.1. Chemical composition of the pristine electrodes calculated from XPS spectra

% Atomic	Pristine GNS	Pristine Graphite
C 1s	76.31	81.99
O 1s	9.47	17.71
F 1s	10.70	0
N 1s	3.42	0

Prelithiation of GNS

Figure 4.2.3.2 shows the C 1s, O 1s, and F 1s spectra of the GNS-t. For comparison, graphite was also prelithiated with the same procedure and the spectra of these elements are shown in Figure 4.2.3.3. Both C 1s spectra were fitted to three components assigned to C-C and/or C-H at 284.8 eV, polymers and alkyl groups C=O at ca. 286 eV and Li₂CO₃ and,

for GNS-t only, $-\text{CF}_2-$ at ca. 290.0 eV. For the GNS-t sample, the carbon content assigned to carbonate was higher than that referred to C–C (54.21 % vs. 43.79 %); for graphite, the contents were similar (49.72 % and 47.41 %), in both cases polymers and alkyl carbonates were lower than 3 %. Although the O 1s spectra showed a similar shape to those belonging to the pristine electrodes (Figure 4.2.3.1), also fitted to two components, a significant alteration was observed in their relative intensities. The prelithiation process clearly increased the intensity of the lower energy peak at ca. 532.0 eV, commonly assigned to Li_2CO_3 . [1, 26] The F 1s spectrum of the GNS-t electrode clearly underwent significant alterations because the single peak observed for the electrode made from GNS (Figure 4.2.3.1) was split into two components at 684.6 and 687.7 eV, the former somewhat less intense (43.81 %) than the latter (56.19 %). The lower energy peak was assigned to LiF and the higher energy peak to the F of the PVDF component. [1, 26] These two components were also observed for the prelithiated graphite (Figure 4.2.2.3), where the lower energy peak was more intense (57.56 %). The origin of the higher energy peak is unclear because the binder of this electrode is not PVDF. One plausible explanation should be based on the Edström *et al.* who demonstrated that LiPF_6 can also contribute to this photoemission peak. [32] As the electrode was rinsed with DMC to remove electrolyte impurities, we believe that the PF_6^- anion is located in the interlayer spacing rather than on the particle surface. The intercalation of this electrolyte component in the graphite structure by electrochemical procedure is a well-known phenomenon. [33] As a final conclusion, the SEI formation, by means of the contact treatment, is clearly demonstrated by the presence of Li_2CO_3 and LiF.

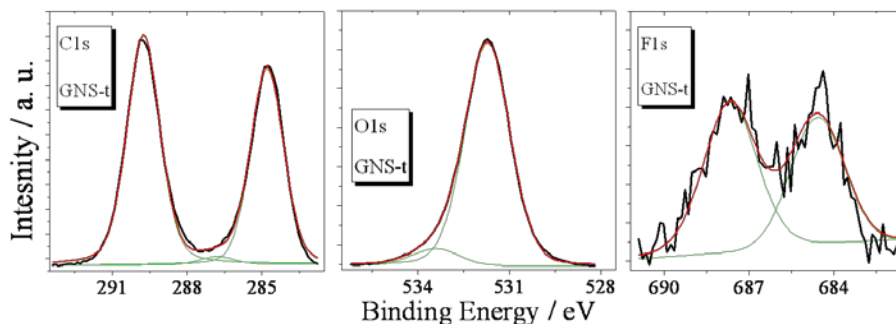


Figure 4.2.3.2. C 1s, O 1s, and F 1s XPS spectra for GNS-t

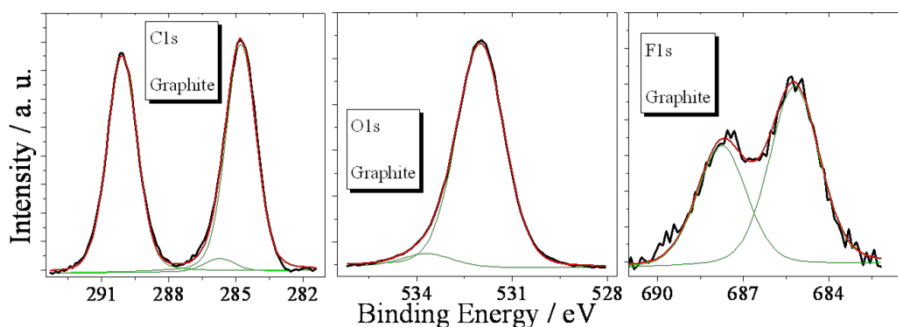


Figure 4.2.3.3. C 1s, O 1s and F 1s XPS spectra for graphite after surface treatment

SEI Evolution on Cycling

Figure 4.2.3.4 shows the atomic percentage of the GNS-t and graphite electrodes at different states of cycling. The starting state for the GNS-t electrode is the prelithiated material and for graphite, it is the pristine electrode (the prelithiated electrode was not used in a full cell configuration). Hence, the differences in the amount of the measured elements: C, O, Li, and F at the start. At the 6th charge, the amounts

measured for the two electrodes were very similar (ca. 25 % C 1s, 43 % O1s, and 30 % Li 1s, see Figures 4.2.3.4A and B). Taking into consideration that the carbon-based electrodes were discharged (while the cathode is charged in the full cell), most of this Li should be intercalated in the interlayer; the remainder should participate in the SEI framework. On the other hand, the contents of these elements hardly changed at the 22nd charge. As regards the F values, the GNS-t electrode (Figure 4.2.3.4C) always exhibited a higher content, which was due in part to the initial content of PVDF and to the prelithiation treatment. However, at the 6th and 22nd charges, the amount of F uptake by the graphite electrode was higher, which corroborates the relevance of decomposition products coming from the electrolyte on this electrode. In addition to these differences between the two electrodes, the evolution of the different chemical environments could vary as a result of the cell operation. This information could be valuable in shedding light on the differences in SEI structure and in explaining the different electrochemical behaviors of the two electrodes.

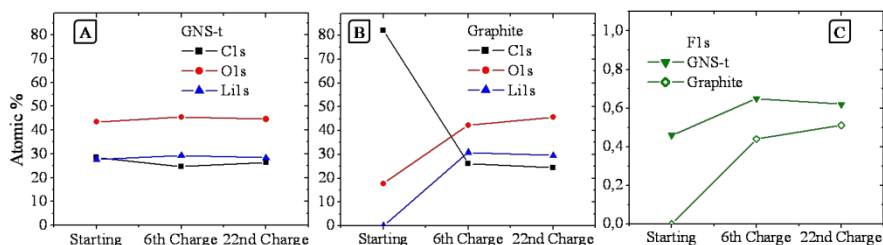


Figure 4.2.3.4. Atomic percentage of the C 1s, O 1s, and Li 1s for A) GNS-t, and B) pristine graphite. C) F 1s atomic percentage. The different states of charge are referred to full cells

Results and Discussion

Figure 4.2.3.5 shows the corresponding C 1s, O 1s, and F 1s spectra for the GNS-t and graphite electrodes, at the end of the 6th and 22nd charges. The shapes of the spectra are quite similar to those of Figure 4.2.3.2 and Figure 4.2.3.3, and they were fitted to the same components.

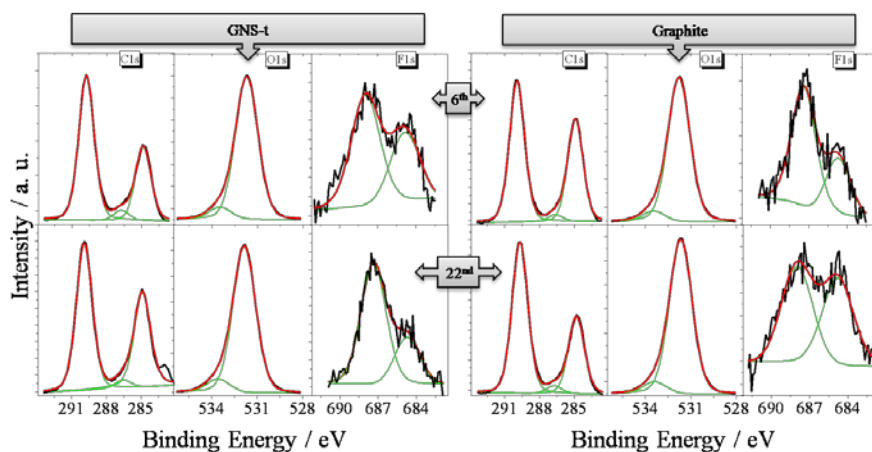


Figure 4.2.3.5. XPS C 1s, O 1s, and F 1s spectra for the GNS-t and graphite electrodes at the end of 6th and 22nd charges in full cells with LFPO as the cathode

The differences between the intensities of the different components of the spectra of Figure 4.2.3.5 are seen more clearly in the bars of Figure 4.2.3.6, which quantify the percentage of each component. The following comments describe the changes undergone by the spectra between the 6th and 22nd charges. For the C 1s spectra corresponding to GNS-t, the intensity of the peak at 284.9 eV increased from 31.87 to 39.89 %, for graphite similar decrease was observed (from 40.57 to 32.62 %). Taking into account that the lower the intensity of this peak, the thicker the SEI

is, [24, 31, 34] the thickness of the SEI of the GNS-t electrode diminishes while that of the graphite electrode becomes thicker. In both cases, the change in thickness is accompanied by an opposite change in Li_2CO_3 content as revealed by the C 1s spectrum; nevertheless these changes are not reflected in the intensities of the two peaks of O 1s spectrum. On the other hand, the changes in intensity observed for the peak at 284.9 eV on charging the cell (for the GNS-t electrode, from 43.79 after prelithiation to 31.87 % at the 6th charge) suggest an increase in the SEI thickness. The signal F 1s also showed differences. Thus, whereas the content of LiF in the GNS-t was reduced, it increased in the case of the graphite electrode. For the GNS-t electrode, the LiF content decreased upon cycling (from 43.81 % after the prelithiation process to 36.46 % after cycling until the 6th charge and down to 26.81 % at the end of the 22nd charge). This could be one of the reasons for the capacity fading. By adding LiF nanoparticles to a graphene electrode, Wu *et al.* established that for good performance, LiF is a key component of the SEI because it suppresses side reactions that affect the formation of organic components. [35] However, in our case, the formation of these organic components occurs simultaneously with LiF formation through the prelithiation treatment, and the possible positive effects of LiF are less defined.

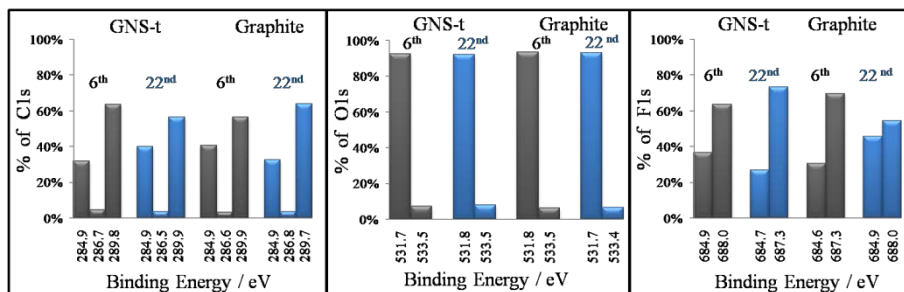


Figure 4.2.3.6. Quantities of C 1s, O 1s, and F 1s components calculated for the GNS-t and graphite electrodes at the end of 6th and 22nd charges in full cells with LFPO as the cathode

The SEI of the GNS-t electrode formed at the 6th charge seems to be thicker than that formed on the graphite electrode, because the content of C 1s at ca. 285 eV is higher for the GNS-t than that corresponding to the graphite electrode (31.87 % vs. 40.57 %). However, as the electrodes are different in composition and structure, the processes related to SEI formation could be different. To shed light on this question, a depth profile analysis was run at the 6th charge for both electrodes. The C 1s spectra of the depth profiles for both electrodes, presented in Figure 4.2.3.7, show a common feature; in the first minutes of sputtering, there is a pronounced decay of the peak at the lower binding energy. By contrast, the peak at the higher energy decays slowly. Moreover, the peak at the lower energy starts to reappear, increasing in intensity with sputtering time. The peak at the lower energy is a contribution from two components: lithium alkyl carbonates (at ca. 286 eV) and carbon/hydrocarbons (at ca. 285 eV). Under the sputtering treatment, the carbon and hydrocarbons could produce CO₂ and lithium alkyl carbonates react with CO₂ to produce Li₂CO₃. [1] This could be one

plausible explanation for the maintenance of the peak intensity assigned to Li_2CO_3 (that at high binding energy) at the beginning of the sputtering process, which is also supported by the increase of O and Li concentration (see Figure 4.2.3.8). As the sputtering process continues, the intensity of the low binding energy peak starts to increase, and this is faster for the GNS-t electrode. The higher binding energy peak behaved in an opposite sense; it tended to decrease in intensity, but the peak of the GNS-t electrode decreased faster than that of the graphite electrode (see Figure 4.2.3.7). Translated to C atomic concentration, the XPS technique detects a higher C content for the GNS-t electrode, the origin of which must be assigned mainly to the carbon framework of the electrode. These data suggest that the SEI of the graphite electrode is thicker than that of the GNS-t electrode, and that its composition is controlled by carbonate-based species. The evolution of O, Li, and F concentrations give additional support to this suggestion. The higher O and Li contents found in the graphite electrode are consistent with a greater presence of phases derived from the electrolyte decomposition, i.e., a thicker SEI. The greater F content and its increase with sputtering time, as observed for the GNS-t electrode, compared with the low F content for the graphite electrode is also consistent with this model. The ease of SEI removal for the GNS-t electrode due to its thinness allows the detection of the PVDF binder used in the electrode conformation.

The relevance of the SEI on the negative electrode for good performance of the cell has been stated by different authors. According to Aurbach *et al.*, it should contain stable and insoluble passivating agents such as Li_2CO_3 instead of Li-alkyl-based species, which are metastable and poor passivating agents. [36] The combination of XPS spectra with the depth profile analyses with Ar^+ revealed significant differences between the

Results and Discussion

SEI structure of the GNS-t and graphite electrodes, which can be summarized by two principal observations: (i) a greater thickness of the SEI formed on the graphite electrode, and (ii) Li_2CO_3 is major component. These two properties of the graphite electrode could explain its better performance against LiFePO_4 (see Figure 4.2.2.6). This cell was able to maintain better capacity retention than the GNS-t electrode upon cycling. A very thin SEI, such as that inferred from XPS in the case of the GNS-t, is easily removed and the fresh electrode surface enhances side reactions, which are detrimental for good cell operation. A stronger and compact SEI hinders this shortcoming. Moreover, the prevalence of Li_2CO_3 in its composition assures SEI stability and thus, the cell performs better as a result.

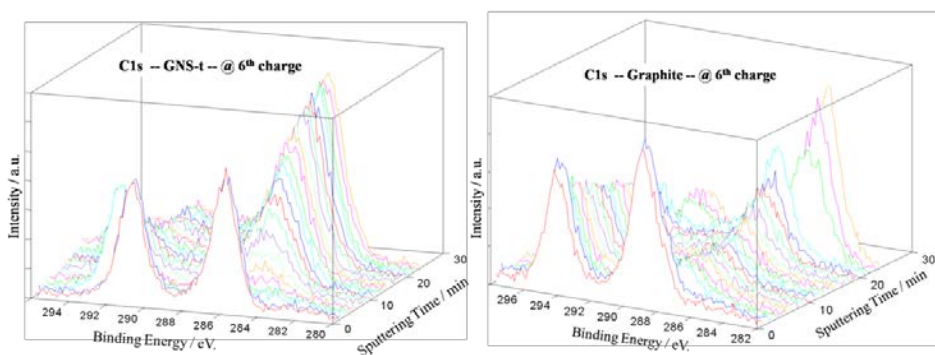


Figure 4.2.3.7. Depth profiles of the C 1s spectra after the 6th charge for the GNS-t and graphite electrodes

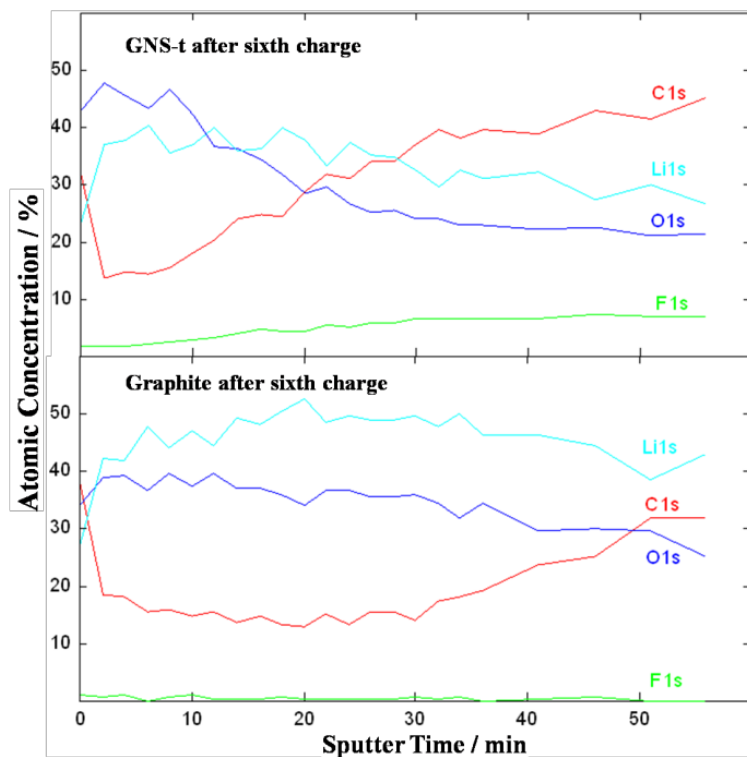


Figure 4.2.3.8. Atomic concentration extracted from depth profiles of the C 1s, O 1s, F 1s, and Li 1s spectra for the GNS-t and graphite electrodes after the 6th charge.

4.2.4. Final Remarks

GNS are unable to act as anodes in full LIBs with LiFePO₄ or LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as the cathode material. The reason for this is their irreversible capacity observed in the first cycle vs. the Li electrode. This shortcoming can be mitigated by subjecting the electrode to a prelithiation treatment that facilitates SEI formation and reduces the irreversible Li⁺ consumption. With the contact treatment, the electrochemical response of GNS electrodes in Li-ion cells vs. LFPO is

Results and Discussion

comparable with that of graphite electrodes. However, on successive cycling, the cell made from GNS electrodes exhibits worse performance with poor capacity retention and faster capacity fading. XPS spectra revealed clear differences between the GNS and graphite electrodes regarding the thickness and composition of the SEI. The SEI formed on the GNS was very thin and its tendency to become thicker upon cycling is less than that on graphite. Furthermore, because upon Ar^+ sputtering the peak assigned to Li_2CO_3 disappeared faster in the GNS-t electrode than in the graphite electrode, the content of this inorganic salt is higher in the latter electrode. Based on these results, the poorer performance of Li-ion cells made from GNS is due to the thinness and deficiency in Li inorganic salts of the SEI formed on the GNS electrodes. A thicker SEI formed by insoluble passivating agents such as Li_2CO_3 , characteristic of the SEI formed on the graphite electrode, accounts for a better electrochemical performance in Li-ion cells.

4.2.5. References

- [1] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6332 – 6341
- [2] C. M. Hayner, X. Zhao, H. H. Kung, Materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **3** (2012) 445 – 471
- [3] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Nývák, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.* **10** (1998) 725 – 763

- [4] F. Bonino, S. Brutti, P. Reale, B. Scrosati, L. Gherghel, J. Wu, K. Müllen,. A disordered carbon as a novel anode material in lithium-ion cells. *Adv. Mater.* **17** (2005) 743-746
- [5] A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, Limitations of disordered carbons obtained from biomass as anodes for real lithium-ion batteries. *ChemSusChem* **4** (2011) 658-663
- [6] J. Hassoun, K. S. Lee, Y. K. Sun, B. Scrosati, An advanced lithium ion battery based on high performance electrode materials, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 3139 – 3143
- [7] N. Liu, L. Hu, M. T. McDowell, A. Jackson, Y. Cui, Prelithiated Silicon Nanowires as an Anode for Lithium Ion Batteries, *ACS Nano* **5** (2011) 6487 – 6493
- [8] Z. S. Wu, G. Zhou, L. C. Yin, W. Ren, F. Li, H. M. Cheng, Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage, *Nano Energy* **1** (2012) 107–131
- [9] P. Reale, S. Panero, B. Scrosati, Sustainable high-voltage lithium ion polymer batteries. *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A1949-A1954
- [10] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **22** (2010) 3906–3924.
- [11] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials for energy storage. *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 668–674.
- [12] O. A. Vargas, A. Caballero, J. Morales, Can the performance of graphene nanosheets for lithium storage in Li-ion batteries be predicted? *Nanoscale* **4** (2012) 2083-2092.
- [13] P. Guo, H. Song, X. Chen, Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochem. Comm.* **11** (2009) 1320–1324

Results and Discussion

- [14] Y. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, Synthesis of hierarchically porous carbon monoliths with highly ordered microstructure and their application in rechargeable lithium batteries with high-rate capability. *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 1873-1878.
- [15] L. Ji, Z. Tan, T. Kuykendall, S. Aloni, S. Xun, E. Lin, V. Battaglia, Y. Zhang, Fe₃O₄ nanoparticle-integrated graphene sheets for high-performance half and full lithium ion cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 7170–7177
- [16] L. Ji, H. Zheng, A. Ismach, Z. Tan, S. Xun, E. Lin, V. Battaglia, V. Srinivasan, Y. Zhang, Graphene/Si multilayer structure anodes for advanced half and full lithium-ion cells, *Nano Energy* **1** (2012) 164–171
- [17] A. Abouimrane, O. C. Compton, K. Amine, S. T. Nguyen, Non-Annealed Graphene Paper as a Binder-Free Anode for Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 12800 – 12804
- [18] D. Pan, S. Wang, B. Zhao, M. Wu, H. Zhang, Y. Wang, Z. Jiao, Li Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets, *Chem. Mater.* **21** (2009) 3136 – 3142
- [19] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, I. Honma, Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries, *Nano Letters* **8** (2008) 2277 – 2282
- [20] X. Xin, X. Zhou, J. Wu, X. Yao, Z. Liu, Scalable Synthesis of TiO₂/Graphene Nanostructured Composite with High-Rate Performance for Lithium Ion Batteries, *ACS Nano* **6** (2012) 11035 – 11043

- [21] D. Choi, D. Wang, V. V. Viswanathan, I. Bae, W. Wang, Z. Nie, J. Zhang, G. L. Graff, J. Liu, Z. Yang, T. Duong, Li-ion batteries from LiFePO₄ cathode and anatase/graphene composite anode for stationary energy storage, *Electrochem. Comm.* **12** (2010) 378 – 381
- [22] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, Study of the charging process of a LiCoO₂-based Li-ion battery, *J. Power Sources* **160** (2006), 1349 – 1354
- [23] J. Morales, R. Trócoli, S. Franger, J. Santos-Peña, Cycling-induced stress in lithium ion negative electrodes: LiAl/LiFePO₄ and Li₄Ti₅O₁₂/LiFePO₄ cells, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 3075 – 3082
- [24] K. Zaghib, K. Striebel, A. Guerfi, J. Shim, M. Armand, M. Gauthier, LiFePO₄/polymer/natural graphite: low cost Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* **50** (2004), 263 – 270
- [25] K. Amine, J. Liu, I. Belharouak, High-temperature storage and cycling of C-LiFePO₄/graphite Li-ion cells, *Electrochem. Comm.* **7** (2005) 669 – 673
- [26] H. Bryngelsson, M. Stjerndahl, T. Gustafsson, K. Edström, How dynamic is the SEI?, *J. Power Sources* **174** (2007) 970 – 975
- [27] T. V. Khai, H. G. Na, D. S. Kwak, Y. J. Kwon, H. Ham, K. B. Shim, H. W. Kim, Influence of N-doping on the structural and photoluminescence properties of graphene oxide films, *Carbon* **50** (2012) 3799 – 3806
- [28] S-M. Li, S-Y. Yang, Y-S. Wang, C-H. Lien, H-W. Tien, S-T. Hsiao, W-H. Liao, H-P. Tsai, C-L. Chang, C-C. M. Ma, C-C. Hu, Controllable synthesis of nitrogen-doped graphene and its effect on the simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid, *Carbon* **59** (2013) 418 – 429

Results and Discussion

- [29] S. Lee, S. Lim, E. Lim, K. K. Lee, Synthesis of aqueous dispersion of graphenes via reduction of graphite oxide in the solution of conductive polymer, *J. Phys. Chem. Solids* **71** (2010) 483 – 486
- [30] C-M. Chen, J-Q. Huang, Q. Zhang, W-Z. Gong, Q-H. Yang, M-Z. Wang, Y-G. Yang, Annealing a graphene oxide film to produce a free standing high conductive graphene film, *Carbon* **50** (2012), 659 – 667
- [31] J. T. Lee, N. Nitta, J. Benson, A. Magasinski, T. F. Fuller, G. Yushin, Comparative study of the solid electrolyte interphase on graphite in full Li-ion battery cells using X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, and electron microscopy, *Carbon* **52** (2013), 388 – 397
- [32] 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
- [33] J. A. Seel, J. R. Dahn, Electrochemical Intercalation of PF₆ into Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 2000, **147**, 892 – 898
- [34] S-H. Kang, D. P. Abraham, A. Xiao, B. L. Lucht, Investigating the solid electrolyte interphase using binder-free graphite electrodes, *J. Power Sources* **175** (2008), 526 – 532
- [35] Z-S. Wu, L. Xue, W. Ren, F. Li, L. Wen, H-M. Cheng, A LiF Nanoparticle-Modified Graphene Electrode for High-Power and High-Energy Lithium Ion Batteries, *Adv. Funct. Mat.* **22** (2012) 3290 – 3297
- [36] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter, Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2195 – 2206

4.3. Graphene Nanosheets / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Composite as Anodes in Half and Full Cells

Although most commercial Li-ion batteries use graphite as anode, a variety of materials have been investigated in order to increase the cell capacity, and therefore its specific energy. Some of these materials are transition metal oxides, which are able to store more Li per gram than graphite, thus giving rise to higher specific capacities. Special attention in this respect has been given to Fe, Co and Ni based oxides. [1-4] Ni and especially Co are expensive and toxic, so the practical interest of the former element is questionable while iron oxides are not subject to these problems, [5] so they may be effective alternatives. An important drawback of their cycling behavior is the volume changes undergone upon discharging and charging that results in the disintegration and disconnection of the active material from the current collector, which is the origin of the capacity fading. [6, 7]

This shortcoming is very often circumvented by using carbon-based composites. In addition to buffering expansions and shrinkages, carbon has conductive properties that enhance the mobility of the charge carriers. In the last few years, graphene has become one of the most widely studied materials for Li-ion battery electrodes. Interest in this material has been aroused by two outstanding properties, namely: its high specific capacity (744 mAh g^{-1} , which is twice that of graphite) and its high electronic conductivity, up to 10^2 S m^{-1} for GNS, depending on the preparation method used. [8] In fact, graphene has been the subject of much research intended to improve the performance of these

Results and Discussion

electrochemical devices. [9] GNS have also been used as additives to improve the performance of other electrochemically active materials (particularly tin, nickel and cobalt oxides). [10]

Magnetite (Fe_3O_4) is the most widely iron oxide studied in composites with GNS as anode for Li-ion batteries. Unfortunately, the electrochemical response of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GNS}$ composites differs widely as regards to performance in Li cells. For example, while Behera [11] obtained specific capacities, after 100 cycles, as high as 1200 mAh g^{-1} at a rate of 2000 mA g^{-1} —really very high for this type electrode—, Lian *et al.* [6] with current density of 50 mA g^{-1} , and Huang *et al.* [12] at a rate of 500 mA g^{-1} , obtained capacity values of 50 % of that at the 40th cycle. Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) has also been studied but at a lower extent and with similar performances as magnetite. [13-15] There is little information on the electrochemical performance of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) as anode material, and even less in GNS composites. We only know a single article on this composite recently published. [16] This contrasts with the abundant literature available for magnetite [6, 7, 11, 12, 17–24] and hematite [13-15] based composites. The confusion between magnetite and maghemite might be one of the reasons of this circumstance.

Besides the absence of studies on maghemite/GNS composites, there is the problem of the lack of an accurate knowledge of the actual nature of the iron oxide. So far, most of reports on iron oxide/GNS composites have assumed the magnetite to be the iron oxide phase present in the composite, occasionally on the grounds of an arguable interpretation of the characterization results. Magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) are two structurally related phases that are difficult to differentiate by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, which are commonly used to

characterize these composites. [7, 12, 17–24] We accurately identified the phase formed as $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rather than Fe_3O_4 in spite of the experimental conditions used in the composite synthesis.

As stated above, most studies on the electrochemical properties of graphene based composites in Li batteries have been carried out in half cells (versus a Li metal electrode). In fact, very few papers have addressed their use in full Li-ion batteries. [22, 25] In this work, we examined Li storage properties in a full cell configuration using LiFePO_4 (LFPO) as cathode. The outstanding performance of this composite in both half and full cells opens promising prospects for a new generation of Li-ion batteries exploiting the synergistic effects of the electrochemical properties of the two components, which lead to improved reversible Li storage.

4.3.1. Synthesis and Characterization of the Composite

Iron oxide–graphene nanosheets composites (MG) were prepared by a hydrothermal method. In a typical run, 1.23 g of $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was mixed with 0.2 g of graphene oxide (GO) synthesized as described elsewhere [26] in 100 mL of water for 2 h in order to bring particles into intimate contact. Then, 2 mL of the reducing agent ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) was added and mixed for 10 min. Next, the whole mixture was transferred into a 135 mL autoclave where the mixture was allowed to react at 150 °C for 14 h. The product thus formed was filtered and washed several times with water to neutral pH and dried at 80 °C. In order to compare the performance of the individual materials, graphene nanosheets (GNS) and iron oxide (MH) were prepared separately, using the same procedure as with the

Results and Discussion

composite. The cathode of the full cell configuration was made from commercial LiFePO_4 supplied by Phostech Lithium Inc., with a 2.1 % carbon coating and used as received.

XRD patterns were recorded on a Siemens D5000 X-ray diffractometer using non-monochromated $\text{Cu K}\alpha$ radiation and a graphite monochromator for the diffracted beam. The scanning conditions for structural analysis were $5\text{--}90^\circ$ (2θ), a 0.03° step size and 12 s per step. Thermogravimetric measurements were made under ambient conditions, using a TGA/DSC 1 thermobalance (Mettler Toledo) at a heating rate of $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. TEM images were obtained with a Philips CM-10 microscope operating at 100 keV. Raman measurements were made with a Renishaw inVia Microscope equipped with a Renishaw CCD Camera detector (578x400) and a laser of 532 nm edge in the Linefocus mode. XPS recordings were obtained on a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer, using non-monochromatic $\text{Mg K}\alpha$ radiation and a multichannel detector. All spectra were fitted to Gauss–Lorentz curves in order to better identify the different chemical environment in each material.

The electrodes were prepared by mixing the active material with PVDF (Fluka) and carbon super P (Timcal) [weight proportion of 80:15:5 (for GNS and composite) and of 80:10:10 (for LiFePO_4)] and adding 1-methyl-2-pyrrolidinone (Sigma-Aldrich) to obtain a slurry for coating the electrode material on a Cu foil, using the “doctor-blade” technique. The coated electrodes were pressed at 1.5 ton cm^{-2} . In order to know the electrochemical behavior of the composite, the individual components and LiFePO_4 we have studied their performance in half cells with Li foil as counter electrode. These measurements were carried out in CR2032

coin cells (electrodes made from the composite and its individual components) and Swagelok type cells (electrode made from LiFePO_4). The electrolyte was 1 M LiBOB (Novolyte) dissolved in a 1:1 (w/w) mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethylcarbonate (DMC). Cycling tests for GNS, MH and composite MG were performed within the potential window 0.01 – 3.0 V. For LiFePO_4 the potential window was 2.5 – 3.9 V. All these measurements were carried out on an Arbin BT2000 potentiostat–galvanostat system, using the following current densities: 100 and 1000 mA g^{-1} for the composite and its individual components, and 34 mA g^{-1} for LiFePO_4 . The rate capability of the composite was measured raising the current density of the half cell from 100 to 200, then to 1000 and finally, again, 100 mA g^{-1} , with cycling at each current density for 10 and 30 cycles. The performance of the composite as anode material in a full cell configuration was assessed by assembling a Swagelok type cell with LiFePO_4 as cathode and the same electrolyte used in the half cell configuration. Before the full cell was assembled, the anode was placed in contact under pressure with Li foil soaked in LiBOB electrolyte for 5 min. The full cell was assembled with a cathode to anode mass ratio of 2.2 (0.6 and 0.3 mg cm^{-2} , respectively). For comparison, similar cells were assembled with MH, both pristine and prelithiated, and pristine MG. The full cells were galvanostatically cycled at 34 mA g^{-1} (C/5 referred to LiFePO_4 being C = 170 mAh g^{-1}) from 1.5 to 3.9 V over 50 cycles. The rate capability of the full cell was also evaluated over 10 cycles each at 1C, 2C and 5C, and 20 cycles at 2C. Moreover, other cathode to anode mass ratio (4.1) was tested, this one corresponding to a cathode to anode average capacities close to 1, which is the ideal ratio

4.3.2. Structure, Composition and Morphology

Figure 4.3.2.1 shows the X ray diffraction patterns for the samples studied. Exfoliation and reduction of GO in the solvothermal treatment was revealed by the complete absence of the peak at 10.3° and the presence of the characteristic peak for graphite at ca. 26.4° . [26] Its significant broadening is indicative of a high disorder in the stacking of graphene nanosheets. The diffraction peaks for iron oxide are consistent with those reported for Fe_3O_4 (JCPDS No.19–0629). However, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is also described as a spinel-like structure and its XRD patterns are quite similar (JCPDS No. 39–1346), the main difference being the presence of very weak peaks assigned to defect ordering (superstructure) that are only apparent if the oxide is highly crystalline. Although the absence of these weak peaks should be consistent with the presence of a magnetite phase, not knowing the degree of crystallinity precludes confirmation. The composite clearly exhibited the peaks assigned to the iron oxide albeit broader and shorter. The peaks assigned to GNS were hardly perceptible, which is consistent with the observations of Ji *et al.*, [22] Lian *et al.*, [6] Huang *et al.* [12] and Wu *et al.* [27] in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GNS}$ composites, and Zhu *et al.* [28] in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$ composite; all of these composites have a common characteristic, a low content of GNS (between 5 – 23%). For composites with a higher content in GNS (over 30%) a baseline rise was clearly found at around $26^\circ 2\theta$. [21]

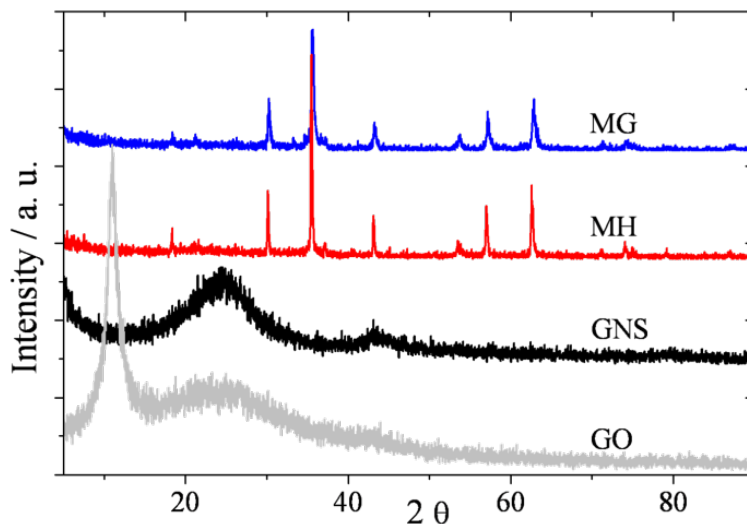


Figure 4.3.2.1. XRD pattern for graphene oxide (GO), bare graphene nanosheets (GNS), pure iron oxide (MH) and composite (MG)

Although the formation mechanism for the iron oxide is outside the scope of this work, Figure 4.3.2.2 shows a plausible model of the composite formation which can be described as follows. Oxygen traces in solution [29] and/or released from the conversion of GO into GNS could oxidize Fe^{2+} to Fe^{3+} . Taking into account that the reaction vessel was open to the air and the stirring step lasted 2h, the atmospheric O_2 could also be involved in this process. The alkaline properties of hydrazine should enhance the precipitation of Fe^{2+} and Fe^{3+} hydroxides, and thus the oxidation process. At the same time, hydrazine reduces the surface of GO into GNS. Under these conditions, the spinel formation is not ruled out. [30] However, the drying step can determine the final nature of the iron compound as reported by Hu *et al.* [29] These authors obtained magnetite under N_2 , but maghemite under air.

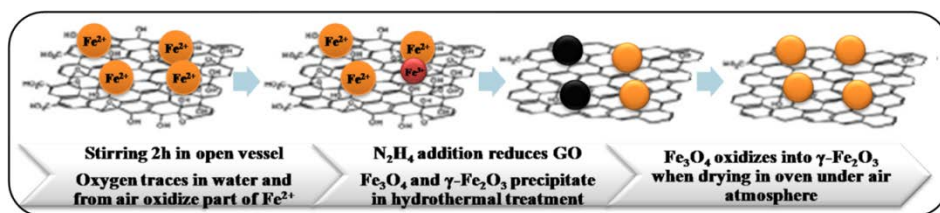


Figure 4.3.3.2. Scheme of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /GNS composite formation

The presence of GNS in the composite was fully confirmed by the Raman spectra shown in Figure 4.3.2.3. The composite exhibited the typical D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) and G ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) bands for graphene-based materials and the I_D/I_G ratio was quite similar to that for GNS (0.96 and 0.99 for GNS and MG, respectively). These values are consistent with the characteristic degree of disorder of graphene nanosheets [26] and reflect the scarce influence of the oxide on this property. [21, 23] The overlapped peaks in the range $2250 - 3500\text{ cm}^{-1}$ are also characteristic of this type of material and suggestive of a structure consisting of stacked layers [31] (monolayer graphene exhibits a single peak at around 2700 cm^{-1}). The inset of Figure 4.3.2.3 shows the spectral region below 800 cm^{-1} , where the inorganic component of the composite was active to Raman shift. As expected, no peaks for the GNS sample were present in this region. The composite exhibited well-defined peaks at 217 and 282 cm^{-1} , which are the strongest for iron oxide-based compounds. Other weaker peaks at 396, 488, 594 and 1290 cm^{-1} were also observed for the pure oxide, but their assignation to Fe_3O_4 [13, 18] is controversial since similar spectra have been reported for hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. [14, 15] On the other hand, Guo *et al.* [32] synthesized Fe_3O_4 microcrystals which they identified from XRD data; however, their Raman spectra varied slightly

with the laser power used. They suggested oxidation of magnetite to hematite enhanced by heat released by the laser source. Our composite spectrum cannot be unequivocally assigned to Fe_3O_4 but has some similarities with those for iron sesquioxides. [33]

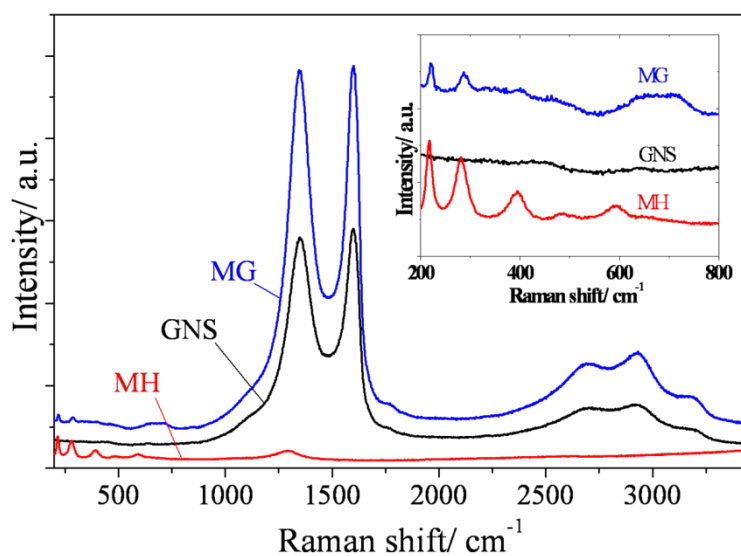


Figure 4.3.2.3. Raman spectra. The inset is a magnified view of the low wave number region

Supplementary information was obtained from XPS data by analyzing the chemical states of Fe. Figure 4.3.2.4 shows the XPS spectra for the Fe $2p$ and the O $1s$ levels of the two iron-containing samples, the pure oxide and the composite. The two characteristic peaks of iron oxides [29, 34–37] for $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ were present in the spectra for the two samples, together with a shake-satellite peak in between. [35–37] Table 4.3.2.1 shows the binding energies for the Fe $2p$ levels together with some

Results and Discussion

reported values for γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ for comparison. Our values are more consistent with those of γ -Fe₂O₃. Moreover, the presence of the satellite peak is consistent with a trivalent iron oxide such as γ -Fe₂O₃ rather than with a mixed-valence oxide such as Fe₃O₄. [35] On the other hand, the absence of peaks below 708 eV rules out the presence of direct Fe–C bonds in the composite. [38]

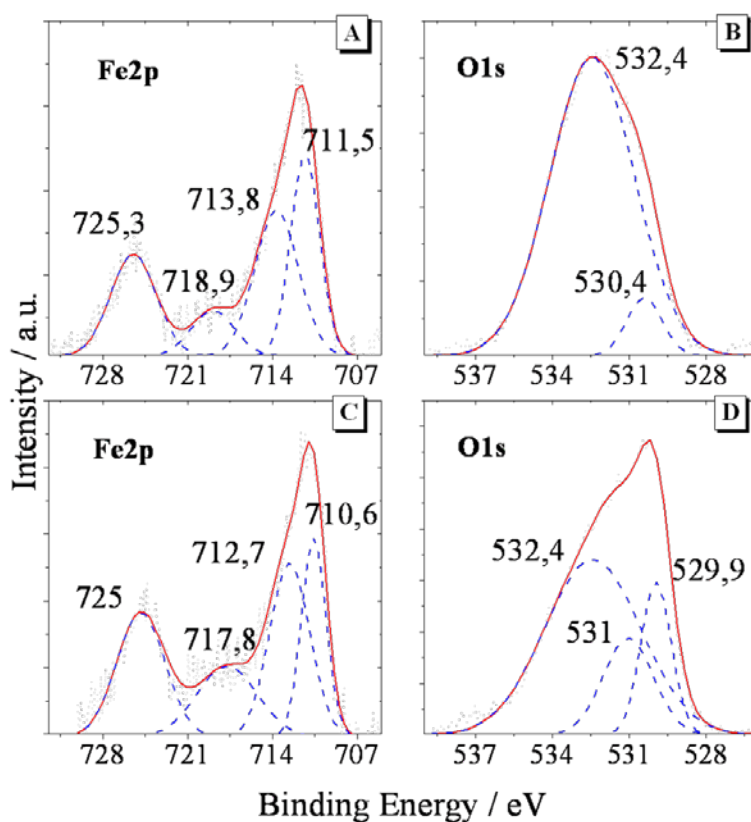


Figure 4.3.2.4. XPS spectra for the Fe 2*p* and O 1*s* photoemission spectra: (A) and (B) pure iron oxide, (C) and (D) composite

Table 4.3.2.1. Binding energies (BE) for the Fe 2*p* photoemission of the pure oxide and composite. Some reported values are included for comparison

Sample	BE (eV)			Reference
	2 <i>p</i> _{1/2}	2 <i>p</i> _{3/2}	Satellite	
Fe ₃ O ₄	721.0	708.0	--	29
	723.7	710.1	--	34
	724.1	710.6	--	35
Fe ₂ O ₃	723.0	711.0	720.0	36
	723.9	710.6	719.0	37
	724.6	711.0	718.8	29
MG	725.0	711.0	717.8	this work
MH	725.3	711.5	718.9	this work

The O 1*s* spectrum for the oxide was fitted to two components (see Figure 4.3.2.4B). The main component had a BE of 532.4 eV and was assigned to lattice oxygen. The origin of the small component at 530.4 eV, and which is tentatively assigned to OH surface groups, is unclear. The O 1*s* spectrum for the composite, Figure 4.3.2.4D, underwent significant changes with the presence of a third component at 531.0 eV that modified the intensity ratio. Its origin was the oxygen-based functional groups of GNS [26] rather than Fe–O–C bonds as suggested by some authors on scarcely solid grounds. [21] In summary, the XPS data are more consistent with the formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Other information relating to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – GNS interactions is uncertain.

The amount of GNS in the composite as determined from TG data (see Figure 4.3.2.5) was 18.2 % by weight consistent with the poor detection of GNS by XRD (see Figure 4.3.2.1). Besides this valuable information,

Results and Discussion

TG analysis is a useful technique for easily distinguishing Fe_3O_4 from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The TG curve for Fe_3O_4 obtained in an air or oxygen atmosphere should have exhibited a weight gain (ca. 3.5 %) in the 200–350 °C [12, 22] range due to oxidation and conversion into hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). However, no weight gain was observed for the pure iron oxide, which confirms the formation of the iron sesquioxide. The TG curve for GNS reflects its typical thermal stability up to 400 °C, [27] where it starts to lose weight rapidly. Neither weight gain was observed in the composite. This behavior affords no definite conclusion on the true nature of the iron oxide if the temperature of the weight loss of the GNS overlaps with that of the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} . However, there is abundant literature [12, 22] which demonstrates significant temperature differences between these two processes, which are easily distinguished. Therefore, iron oxide in the composite is also present as $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rather than Fe_3O_4 . In this way, the indication of the diffraction and spectroscopic techniques on the formation of this phase was nicely confirmed by this thermal technique. As stated above, no sign of oxidation in the oxide was detected, which supports the XPS data and the formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as the composite component. On the other hand, the TG results indicate that the presence of GO in the synthetic process has no effect on the nature of the iron oxide, since the formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is favored under both synthesis conditions used.

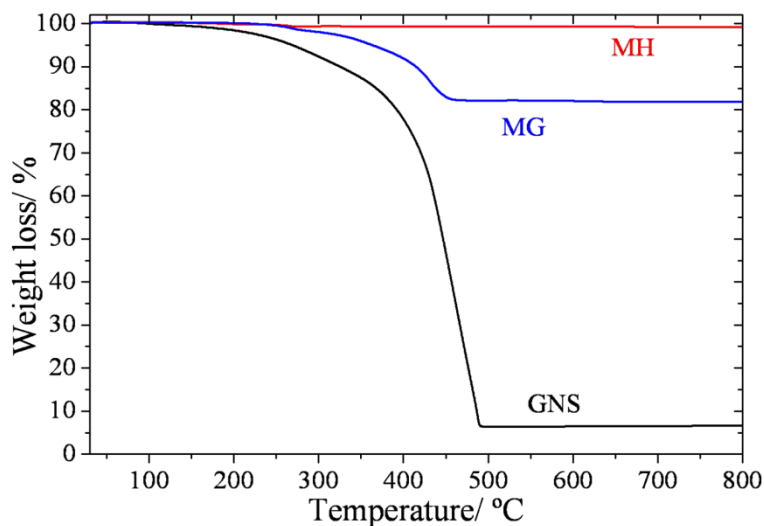


Figure 4.3.2.5. TG curves recorded in air atmosphere

The morphology of the composite components was elucidated from TEM images. The most salient feature of GNS was agglomeration of wrinkled sheets with a sponge-like appearance (see Figure 4.3.2.6A) owing to rupture of graphene layers in the autoclave. This morphology departed from that obtained in the absence of a hydrothermal treatment (viz. entangled, scrolled sheets resembling crumpled paper [26]) and could be the origin of the marked broadening of the diffraction peaks (see Figure 4.3.2.1). Pure $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figure 4.3.2.6B) consisted of cubically-octahedrally shaped nanoparticles of highly uniform size (around 20 nm). Oxide particles had a tendency to deposit on the graphene sheets, Figure 4.3.2.6C, but also unattached conglomerated particles were detected.

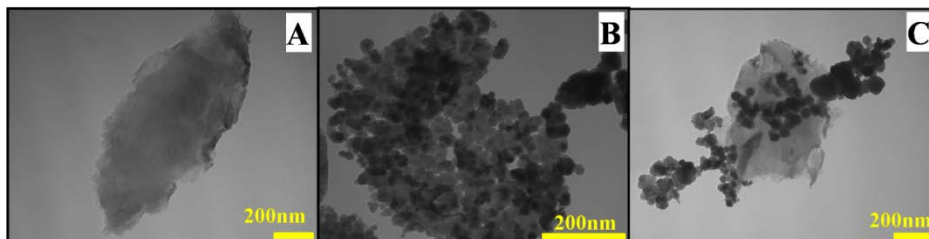


Figure 4.3.2.6. TEM images: (A) bare graphene nanosheets, (B) pure maghemite (C) composite

4.3.3. Electrochemical Properties

Figure 4.3.3.1C shows the discharge/charge curves for the first, second, tenth and hundredth cycle for the composite. The curves for the individual components are also shown for comparison (see Figures 4.3.3.1A and B). The first discharge curve for the composite had three main components. One was a small plateau at ca. 1.8 V assigned to Li insertion into the spinel structure and the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} [2] and was followed by an extended plateau at ca. 0.8 V. The total capacity delivered by these two processes was close to 1000 mAh g^{-1} , which is consistent with the reaction of the Equation 4.3.3.1 (capacity 1006 mAh g^{-1})



The last step was characterized by a continuous voltage decay the capacity of which was close to 1000 mAh g^{-1} . The origin of this capacity must be the reactivity of graphene towards Li, and also the formation of the solid electrolyte interface (SEI). As expected, the shape of this curve resulted from the combination of those for the pure oxide and GNS; also,

it was similar to those for other iron oxide/GNS composites except for the plateau at 1.8 V, which is difficult to detect. Its presence testifies to the good contact between the iron oxide and graphene particles, which reduces electrode resistance. In fact, the plateau was not so well-defined for the pure iron oxide. The charge curve was strongly polarized and the pseudo-plateau associated with the reverse reaction of equation 4.3.3.1 centred ca. 1.7 V. The charge capacity was only around 1250 mAh g⁻¹, so a significant irreversible capacity (ca. 750 mAh g⁻¹) was observed. The following discharge/charge curves were similar except for the absence of the small plateau at 1.8 V, which is suggestive of a quasi-amorphous structure of the iron oxide formed on charging the cell.

These curves are very similarly shaped to those for pure $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (see Figure 4.3.3.1B) and reflect the significant influence of the oxide on the electrochemical properties of the composite. To clarify its role, Table 4.3.3.1 shows the discharge capacity of the half cells made from the composite and the pure oxide together with the capacity delivered at the end of the main plateau, which was essentially associated with reduction of the oxide and its conversion to Fe. Except for the first discharge, the ratio between both values tended to decrease on cycling, the decrease being clearly more pronounced in the electrode made from the oxide. Although $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ has been extensively studied in Li cells, most studies have examined its electrochemical properties as a cathode material (i.e. in reversible conversion of Fe³⁺ to Fe²⁺). [39] Among the few studies on this oxide as anode material is a review of Janot and Gérard, [40] who studied the electrochemical properties of a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /graphite composite prepared by ball-milling (22 % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by weight) over the range 3.0–0.0 V. Although the delivered capacity in the first cycle was 760 mAh

Results and Discussion

g^{-1} , it significantly faded to 300 mAh g^{-1} after the 12th –the last recorded cycle. Several arguments could explain the better performance of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{GNS}$ composite electrode. One is the good conducting properties of graphene, which is able to retain the specific capacity of maghemite. Another is the fact that the simultaneous preparation of both components facilitates their mutual interaction, which increases the reversibility of the reaction (equation 4.3.3.1). One of its main drawbacks is the significant volume changes undergone by the active particles in the forward and reverse reactions (the resulting stress can crush the electrode). The presence of GNS can buffer these changes and mitigate the electrode degradation. However, concluding that iron oxide particles are wrapped by, or encapsulated in, the graphene nanosheets –as frequently seen in drawings– is unwarranted based on available evidence. [17, 19, 22, 24] The deviation of the first discharge capacity from this sequence simply reflects the significant contribution of the electrolyte decomposition, enhanced by the presence of GNS.

Table 4.3.3.1. Contribution of the Fe^0 formation process to the total discharge capacity (%)

Cycle	MH			MG		
	Capacity (mAh g^{-1})		%	Capacity (mAh g^{-1})		%
	at the end of cycle(A)	at the end of plateau (B)		at the end of cycle(A)	at the end of plateau (B)	
1	1248	925	73	2029	1037	51
2	671	423	63	1321	880	67
10	261	80	31	862	492	57
50	104	18	17	447	176	39
100	98	*	--	429	*	--

* (no plateau identified)

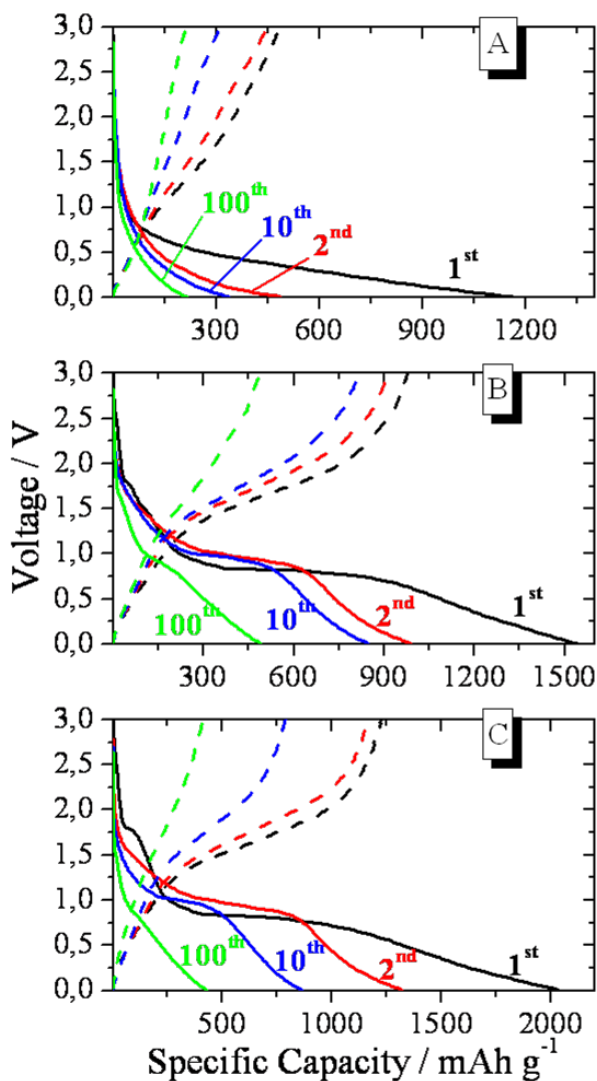


Figure 4.3.3.1. Discharge/charge curves for (A) graphene nanosheets, (B) maghemite and (C) composite

The composite performance was tested at two rates (100 and 1000 mA g^{-1}) over 100 cycles. Figure 4.3.3.2A shows the capacity values obtained as a function of the number of cycles. For comparison, the inset

Results and Discussion

illustrates the performance of the electrodes made from pure graphene and iron oxide as recorded at 100 mA g^{-1} . It should be noted that the performance of our GNS was worse than that reported in ref. 26. A mere change in the synthetic conditions (*viz.* the use of a hydrothermal procedure here) modified its electrochemical response in Li cells. A difference not yet commented was the absence of the N 1s peak in the XPS spectrum for GNS synthesized here. This and other subtle differences (*e.g.* in morphology) can affect its electrochemical response. The general tendency of the data of Figure 4.3.3.2A was a significant capacity fading in the first ten cycles, followed by a continuous improvement in capacity retention. The capacity at 100 and 1000 mA g^{-1} was 500 and 200 mAh g^{-1} , respectively. Our data are quite similar to those in ref. 9, where the composite was also prepared under hydrothermal conditions in the presence of hydrazine, but using a strongly alkaline medium (NaOH), which may have acted as a reducing and/or oxidizing agent, and also of pyrenebutyric acid as a stabilizer. Formation of Fe_3O_4 was suggested, but the TG results question this conclusion. Unfortunately, such spectacular results as those of ref. 11 were unattainable. Although the capacity of our composite was somewhat lower than that reported by Kim *et al.* [16] at the end of the 50th cycle (probably due to the lower graphene content, 18.2 % vs. 27.5 %), the capacity retention of our composite was much better (see Figure 4.3.3.2), as its capacity slowly faded on prolonged cycling. By contrast, to maintain high capacity values for over hundred cycles, the composite of reference [16] needed a change in the electrode composition, specifically a change in the binder content.

The rate capability of the composite was checked over 100 cycles under two different regimes, namely: 10 and 30 cycles at each current density. The results, shown in Figure 4.3.3.2B, testify to the good rate capability of our electrode. It recovered the capacity delivered at a low rate after a large number of cycles irrespective of the cycling regime. The capacity delivered by these half cells after 100 cycles, $\sim 700 \text{ mAh g}^{-1}$, was somewhat higher than those of Figure 4.3.3.2A, probably due to the different schedule undergone by the cells.

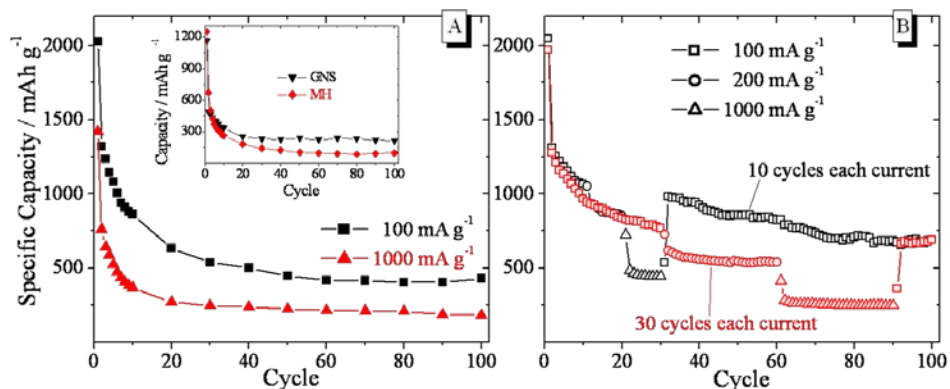


Figure 4.3.3.2. (A) Cycling behavior of the composite at 100 and 1000 mA g^{-1} (the inset shows the cycling behavior of graphene nanosheets and maghemite at 100 mA g^{-1} for comparison), (B) Rate capability of the composite on cycling under different regimes

Since the origin of LiFePO_4 was commercial and specifically manufactured for Li-ion batteries, we decide not to carry out a deep study of its electrochemical properties against Li. The measurements were limited to the charge and discharge curves, Figure 4.3.3.3A and cycling

Results and Discussion

properties, Figure 4.3.3.3B. The curves showed the typical plateau of this compound [41] and with a good capacity retention with cycling an average capacity of ca. 140 mAh g⁻¹ along the 50 cycles tested.

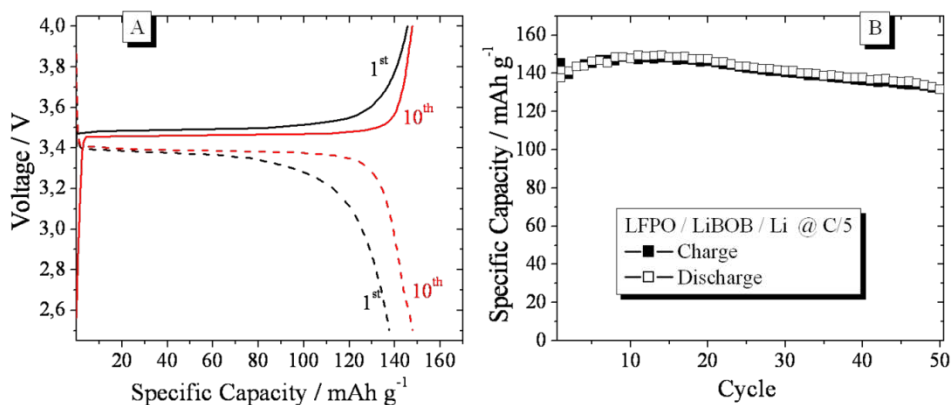


Figure 4.3.3.3. (A) Charge/discharge curves and (B) cycling behaviour, for LiFePO₄ (LFPO) at C/5 in a half cell configuration

4.3.4. Full Cell Configuration

As commented above, the most important source of capacity fading for the electrode made from the composite was the initial irreversible capacity, mainly originated by the SEI formation, which reduced the initial discharge capacity by more than 37 %. This is a significant shortcoming since the irreversible capacity shortens the electrode useful lifetime in the full cell configuration. [42] To alleviate the irreversibility observed in the first cycle, the electrode was prelithiated according to Hassoun *et al.* [43] Figure 4.3.4.1A shows the discharge/charge curves for the prelithiated electrode in a half cell configuration. The influence of

this treatment on the electrochemical response of the composite can be easily deduced by comparing the curves of Figure 4.3.3.1C and those of Figure 4.3.4.1A. The initial voltage of the composite was significantly decreased (around 0.5 V) and the amount of the Li inserted in the first discharge process barely exceeded 200 mAh g^{-1} (vs. 2029 mAh g^{-1} for the pristine electrode). The capacity value of the first charge was around 900 mAh g^{-1} , also lower than that obtained for the pristine electrode. On further cycling, the Li storage properties of the electrode tended to stabilize. In other words, the difference between the discharge and charge values at the tenth cycle, and the difference between the first and tenth charge were negligible as a result. This is more easily seen from Figure 4.3.4.1B, which shows the charge and discharge values for the prelithiated and pristine electrode as a function of the number of cycles. As can be seen, the prelithiated electrode exhibited better stabilization and lower irreversibility after each cycle. The contact treatment produces the *ex situ* formation of the SEI; once it is formed, the lithium coming from the cathode material will be used only in electrochemical reversible storage instead of SEI formation.

Figure 4.3.4.2A shows the charge/discharge curves for the full cell made from the prelithiated MG composite and commercial LiFePO_4 . The shape of the first charge curve was as that expected for LiFePO_4 (see Figure 4.3.3.3A) viz. a pseudo-plateau centered at ca. 3.3 V. The shape of the following curves was roughly a combination of the sloping curve for the composite and the plateau-like shape for LiFePO_4 . Figure 4.3.4.2B illustrates the cycling behavior of the full cell after 50 cycles at 37 mA g^{-1} (C/5 referred to the cathode). The initial discharge capacity was 121 mAh g^{-1} and the final value 109 mAh g^{-1} (i.e. 86 and 78 %, respectively,

Results and Discussion

of the average discharge capacity for LiFePO_4 obtained under similar conditions in half cell configuration, Figure 4.3.3.3B). As shown in Figure 4.3.4.2B, at the end of the 50th cycle, the cell lost 10 % of its initial capacity. Figure 4.3.4.2B also illustrates clear arguments in two aspects. First, the cycling curves show the beneficial effect of SEI formation before full cell assembling. Thus, although the value of the first charge capacity of the anodes MH and MG without pretreatment is acceptable (around 140 mAh g^{-1}), it faded rapidly upon cycling. Second, the beneficial effect of GNS in the composite is evidenced by the good maintenance of capacity over 50 cycles (prelithiated MG electrode), in contrast with the full cell made with pure maghemite (prelithiated MH electrode). In spite of the prelithiation treatment, this latter electrode retains the capacity for less than 20 cycles. Finally, Figure 4.3.4.2C illustrates the rate capability of the cell made with the composite. As expected, increasing the intensity decreased the capacity. However, the capacity was fully recovered after cycling at rates as high as 5C (rate referred to LiFePO_4 mass). The results obtained in this work are comparable to those previously obtained by Hassoun *et al.* [44] with a full cell made with the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as anode and LiFePO_4 as cathode, and even better than those recently reported by Ji *et al.* [22] for a Fe_3O_4 /graphene composite versus $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode, the capacity of which exceeded that of LiFePO_4 . The cell tested in this report hardly delivered 80 mAh g^{-1} for 10 cycles. Our cell also performs better than that reported by Hariharan *et al.* [45] who used pure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as anode and $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ as cathode. The originality of this article is the proposal of an effective “active material electrode design”, the main innovation being a heating treatment of the electrode at $250 \text{ }^\circ\text{C}$. This treatment was quite effective in the half cell configuration, but not in full

cell. In fact, the capacity delivered by cell hardly exceeded 80 mAh g^{-1} over 30 charge/discharge cycles. Moreover, our cell has an additional advantage over these two cells; it is more environmentally friendly by virtue of the Fe as the unique transition metal present in the cell configuration which is negligibly toxic.

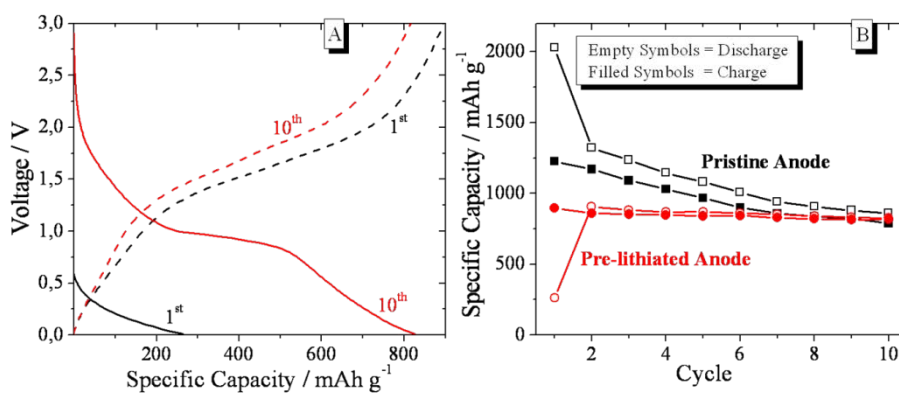


Figure 4.3.4.1. (A) Discharge/charge curves for the prelithiated MG electrode at 100 mA g^{-1} in a half cell. (B) Cycling of the prelithiated MG electrode at 100 mA g^{-1} (untreated electrode also shown for comparison)

The assembly of a real Li ion battery requires the optimization of many parameters, being the cathode to anode mass ratio one of the more critical to balance the cell according to the delivered capacities by each electrode in the half cells. The cathode to anode mass ratio should correspond with an average capacities ratio of the electrodes close to 1. [46] For the cell studied its mass ratio was 2.2, equivalent to a cathode to anode capacity ratio of 1.9 (taking into account average capacities of 140 and 600 mAh g^{-1} , for cathode and anode, respectively). A second cell

Results and Discussion

with a mass ratio of 4.1 (cathode to anode capacity ratio of 0.94) was also tested. Its cycling properties are shown in Figure 4.3.4.3 together with those of the former cell for comparison. The delivered capacity by the cell with a cathode to anode capacity ratio close to 1 was some higher than that of the cell with a higher ratio in the first cycles but around 20 cycles it significantly faded. At the 50th cycle, the capacity was only 84 mAh g⁻¹, a 20 % less. Therefore, further work is required in order to make this anode optimal to be used in real Li ion batteries.

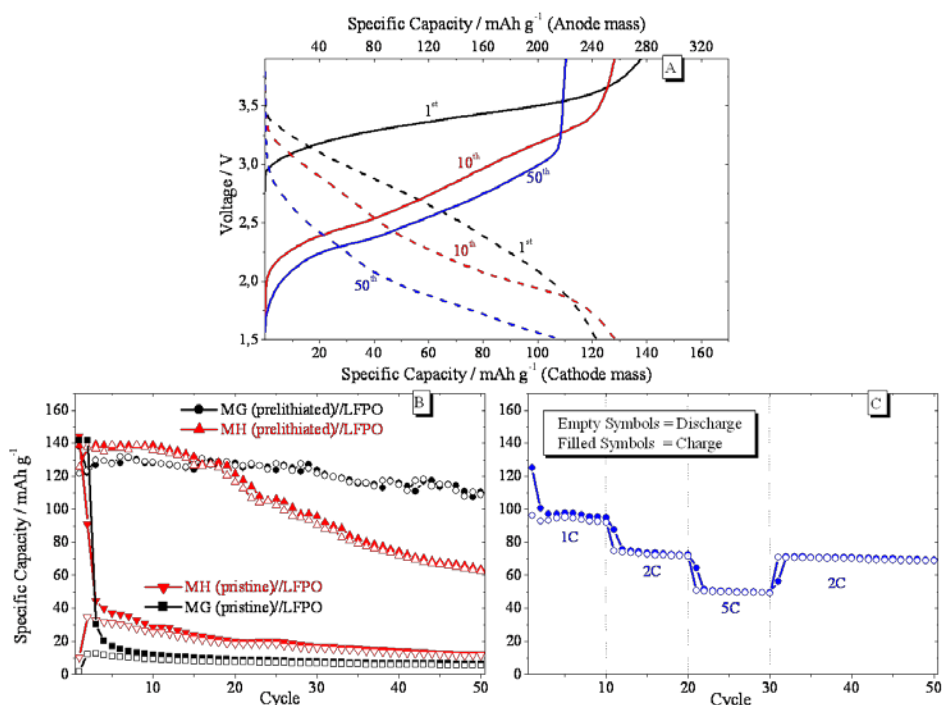


Figure 4.3.4.2. (A) Charge/discharge curves for the full cell with prelithiated MG cell at C/5. (B) Comparison of the full cells of MG and MH treated and untreated, at C/5. (C) Rate capability of MG/LiBOB/LiFePO₄

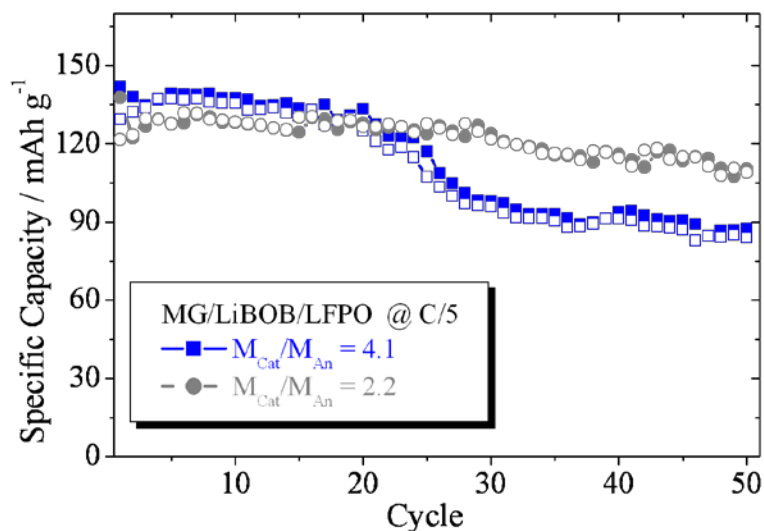


Figure 4.3.4.3. Cycling behaviour of the full cell assembled with prelithiated MG as anode and LiFePO₄ (LFPO) as cathode, with different cathode to anode mass ratio, at C/5 rate

4.3.5. Final Remarks

Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) as anode material in lithium cells has received little attention, probably because of its poorly known electrochemical properties. In this work, using maghemite in combination with graphene nanosheets was found to enhance these properties and make them comparable to those of magnetite (Fe_3O_4) the most extensively studied iron oxide. These two oxides possess a similar structure and have occasionally been inaccurately identified. We use a combination of XRD, XPS and TG data to unambiguously establish the nature of the iron oxide. The $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /graphene nanosheets composite was tested as electrode material in both half and full cell configuration. The half cell exhibited excellent performance as regards specific capacity, cycling

properties and rate capability. However, the high irreversibility observed in the first few cycles, inherent in these systems, was a hurdle for obtaining a good electrochemical response in the full cell configuration. This drawback was overcome by pretreating the composite electrode with Li foil soaked in the electrolyte. The full cell made with this modified electrode and LiFePO_4 as cathode exhibited good electrochemical performance as regards both delivered specific capacity, capacity retention over extended cycling and rate capability.

4.3.6. References

- [1] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, *Nature* **407** (2000) 496
- [2] J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, F. Berry, X. Ren, Synthesis and characterization of nanometric iron and iron-titanium oxides by mechanical milling: electrochemical properties as anodic materials in lithium cells, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A1748
- [3] Y. Liu, X. Zhang, Effect of calcination temperature on the morphology and electrochemical properties of Co_3O_4 for lithium-ion battery, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 4180
- [4] X. H. Huang, J. P. Tu, X. H. Xia, X. L. Wang, J. Y. Xiang, L. Zhang, Y. Zhou, Morphology effect on the electrochemical performance of NiO films as anodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources* **188** (2009) 588

- [5] S. Mitra, P. Poizot, A. Finke, J. M. Tarascon, Growth and electrochemical characterization versus lithium of Fe_3O_4 electrodes made by electrodeposition, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 2281
- [6] P. Lian, X. Zhu, H. Xiang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, Enhanced cycling performance of Fe_3O_4 -graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* **56** (2010) 834
- [7] M. Zhang, D. Lei, X. Yin, L. Chen, Q. Li, Y. Wang, T. Wang, Magnetite/graphene composites: microwave irradiation synthesis and enhanced cycling and rate performances for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 5538
- [8] S. Park, R. S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat. Nanotechnol.* **4** (2009) 217
- [9] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 668
- [10] Z. S. Wu, G. Zhou, L. C. Yin, W. Ren, F. Li, H. M. Cheng, Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage, *Nano Energy* **1** (2012) 107
- [11] S. K. Behera, Enhanced rate performance and cyclic stability of Fe_3O_4 -graphene nanocomposites for Li ion battery anodes, *Chem. Commun.* **47** (2011) 10371
- [12] X. Huang, X. Zhou, K. Qian, D. Zhao, Z. Liu, C. Yu, A magnetite nanocrystal/graphene composite as high performance anode for lithium-ion batteries, *J. Alloys Comp.* **514** (2012) 76
- [13] M. F. Hassan, Z. Guo, Z. Chen, H. Liu, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as an anode material with capacity rise and high rate capability for lithium-ion batteries, *Mat. Res. Bulletin* **46** (2011) 858

Results and Discussion

- [14] Y. Y. Xu, D. Zhao, X. J. Zhang, W. T. Jin, P. Kashkarov, H. Zhang, Synthesis and characterization of single-crystalline α -Fe₂O₃ nanoleaves, *Physica E* **41** (2009) 806
- [15] X. Su, C. Yu, C. Qiang, Synthesis of α -Fe₂O₃ nanobelts and nanoflakes by thermal oxidation and study to their magnetic properties, *Applied Surf. Sci.* **257** (2011) 9014
- [16] I. T. Kim, A. Magasinski, K. Jacob, G. Yushin, R. Tannenbaum, Synthesis and electrochemical performance of reduced graphene oxide/maghemite composite anode for lithium ion batteries, *Carbon* **52** (2013) 56
- [17] G. Zhou, D. W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z. S. Wu, L. Wen, G. Lu, H. M. Cheng, Graphene-wrapped Fe₃O₄ anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries, *Chem. Mater.* **22** (2010) 5306
- [18] J. Z. Wang, C. Zhong, D. Wexler, N. H. Idris, Z. X. Wang, L. Q. Chen, H. K. Liu, Graphene-encapsulated Fe₃O₄ nanoparticles with 3D laminated structure as superior anode in lithium ion batteries, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 661
- [19] B. Li, H. Cao, J. Shao, M. Qu, Enhanced anode performances of the Fe₃O₄-Carbon-rGO three dimensional composite in lithium ion batteries, *Chem. Commun.* **47** (2011) 10374
- [20] G. Wang, T. Liu, X. Xie, Z. Ren, J. Bai, H. Wang, Structure and electrochemical performance of Fe₃O₄/graphene nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries, *Mater. Chem. Phys.* **128** (2011) 336
- [21] J. Zhou, H. Song, L. Ma, X. Chen, Magnetite/graphene nanosheet composites: interfacial interaction and its impact on the durable high-rate performance in lithium-ion batteries, *RSC Advances* **1** (2011) 782

- [22] L. Ji, Z. Tan, T. Kuykendall, S. Aloni, S. Xun, E. Lin, V. Battaglia, Y. Zhang, Fe₃O₄ nanoparticle-integrated graphene sheets for high-performance half and full lithium ion cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 7170
- [23] B. Li, H. Cao, J. Shao, M. Qu, J. Warner, Superparamagnetic Fe₃O₄ nanocrystals@graphene composites for energy storage devices, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 5069
- [24] J. Su, M. Cao, L. Ren, C. Hu, Fe₃O₄-Graphene nanocomposites with improved lithium storage and magnetism properties, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 14469
- [25] L. Ji, H. Zheng, A. Ismach, Z. Tan, S. Xun, E. Lin, V. Battaglia, V. Srinivasan, Y. Zhang, Graphene/Si multilayer structure anodes for advanced half and full lithium-ion cells, *Nano Energy* **1** (2012) 164
- [26] O. Vargas, A. Caballero, J. Morales, Can the performance of graphene nanosheets for lithium storage in Li-ion batteries be predicted?, *Nanoscale* **4** (2012) 2083
- [27] Z. S. Wu, W. Ren, L. Xu, F. Li, H. M. Cheng, Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries, *ACS Nano* **5** (2011) 5463
- [28] X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, R. S. Ruoff, Nanostructured reduced graphene oxide/Fe₂O₃ composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries, *ACS Nano* **5** (2011) 3333
- [29] L. Hu, A. Percheron, D. Chaumont, C. H. Brachais, Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **60** (2011) 198

Results and Discussion

- [30] E. Tronc, P. Belleville, J. P. Jolivet, J. Livage, Transformation of ferric hydroxide into spinel by iron(II) adsorption, *Langmuir* **8** (1992) 313
- [31] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, Graphene-based materials: graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.* **22** (2010) 3906
- [32] C. Guo, Y. Hu, H. Qian, J. Ning, S. Xu, Magnetite (Fe₃O₄) tetrakaidecahedral microcrystals: synthesis, characterization, and micro-Raman study, *Mat. Charact.* **62** (2011) 148
- [33] D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses, *J. Raman Spectrosc.* **30** (1999) 355
- [34] C. C. P. Chan, H. Gallard, P. Majewski, Fabrication of amine-functionalized magnetite nanoparticles for water treatment processes, *J. Nanopart Res.* **14** (2012) 828
- [35] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Applied Surf. Sci.* **254** (2008) 2441
- [36] P. Mäkie, G. Westin, P. Persson, L. Österlund, Adsorption of trimethyl phosphate on maghemite, hematite, and goethite nanoparticles, *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 8948
- [37] A. Baykal, M. S. Toprak, Z. Durmus, M. Senel, H. Sozeri, A. Demir, Synthesis and characterization of dendrimer-encapsulated iron and iron-oxide nanoparticles, *J. Supercond Nov. Magn.* **25** (2012) 1541
- [38] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, H. Liu, Tribochemical effects on the friction and wear behaviors of diamond-like carbon film under high relative humidity condition, *Tribol. Lett.* **19** (2005) 231

- [39] S. Yamauchi, M. Hibino, T. Yao, Structure change analysis in γ -Fe₂O₃/carbon composite in the process of electrochemical lithium insertion, *Solid State Ionics* **191** (2011) 45
- [40] R. Janot, D. Guérard, Ball-milling in liquid media: applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries, *Progr. Mater. Sci.* **50** (2005) 1
- [41] J. Morales, R. Trócoli, S. Franger, J. Santos-Peña, Cycling-induced stress in lithium ion negative electrodes: LiAl/LiFePO₄ and Li₄Ti₅O₁₂/LiFePO₄ cells, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 3075
- [42] A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, Limitations of disordered carbons obtained from biomass as anodes for real lithium-ion batteries, *ChemSusChem* **4** (2011) 658
- [43] J. Hassoun, K. S. Lee, Y. K. Sun, B. Scrosati, An advanced lithium ion battery based on high performance electrode materials, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 3139
- [44] J. Hassoun, F. Croce, I. Hong, B. Scrosati, Lithium-iron battery: Fe₂O₃ anode versus LiFePO₄ cathode, *Electrochem. Comm.* **13** (2011) 228
- [45] S. Hariharan, V. Ramar, S. P. Joshi, P. Balaya, Developing a light weight lithium ion battery – an effective material and electrode design for high performance conversion anodes, *RSC Adv.* **3** (2013) 6386
- [46] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, Study of the charging process of a LiCoO₂-based Li-ion battery, *J. Power Sources* **160** (2006) 1349

5. Conclusiones Generales

General Conclusions

En esta sección se resumen las principales conclusiones obtenidas del trabajo desarrollado. Cabe destacar el conocimiento aportado sobre las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y químicas de nanoláminas de grafeno sintetizadas por diferentes rutas y composites de nanoláminas de grafeno con óxido de hierro. En la contribución además se ha profundizado en sus propiedades como materiales para el almacenamiento de energía actuando como ánodos en baterías de Li-ión. Especial atención ha merecido su uso en celdas completas frente a cátodos comerciales. Aunque son ya muy numerosos los trabajos sobre el comportamiento electroquímico del grafeno frente a Li metal (configuración de semicelda), en la literatura no hemos encontrado trabajos en los que las nanoláminas de grafeno se evalúen en celdas completas.

Teniendo en cuenta los objetivos planteados al comienzo de la memoria, las conclusiones generales derivadas de la Tesis serían las siguientes:

1. Se han sintetizado nanoláminas de grafeno por dos rutas distintas, por exfoliación térmica y con agentes reductores en disolución acuosa. Mediante diferentes técnicas de caracterización se han puesto de manifiesto diferentes características comunes. Las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía Raman muestran que todos poseen estructuras desordenadas; las imágenes de microscopía electrónica de transmisión revelan una morfología en forma de láminas muy delgadas con arrugas y pliegues; las técnicas analíticas

Conclusiones Generales

indican que la superficie de las láminas contienen grupos funcionales oxigenados y, en uno de los casos, también nitrogenados.

2. Todos los grafenos presentaron propiedades para almacenar Li^+ de forma reversible al ser evaluados en semiceldas; no obstante hay marcadas diferencias entre ellos. Los valores más altos de capacidad específica inicial se obtuvieron con el grafeno sintetizado con disolución acuosa de N_2H_4 (en torno a 2600 mAh g^{-1}), y los valores más bajos para los sintetizados con KBH_4 en disolución y el sintetizado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (en torno a 800 mAh g^{-1}).
3. Todos los grafenos presentan una alta capacidad irreversible en los primeros ciclos; esta irreversibilidad es perjudicial para las propiedades de ciclaje de la celda ya que los valores de capacidad disminuyen de manera notable. A los 100 ciclos el grafeno preparado con N_2H_4 , el que posee las mejores propiedades electroquímicas, disminuye su capacidad a 750; los de peor comportamiento, preparados con KBH_4 y mediante exfoliación térmica a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, presentan capacidad de solo 300 mAh g^{-1} .
4. No se ha podido obtener una correlación clara entre las características físico-químicas de todos los grafenos sintetizados, con su comportamiento electroquímico en semiceldas de ión Litio. Esto está motivado por la variabilidad que se presenta en las características físico-químicas de los materiales obtenidos por diferentes métodos de síntesis.

5. Sí se ha podido obtener correlación entre las propiedades físico químicas y el comportamiento electroquímico en los grafenos obtenidos por exfoliación térmica. Al aumentar la temperatura se observa un menor espaciado basal (d_{002}) como consecuencia de la disminución del contenido de grupos funcionales oxigenados. La capacidad específica inicial es más baja y disminuye la capacidad irreversible en el primer ciclo.
6. Para la evaluación de las propiedades electroquímicas de los grafenos en celdas completas de ion Li, elegimos el sintetizado con N_2H_4 ya que mostró el mejor rendimiento en semiceldas. Aunque los valores de capacidad de la primera carga en celdas completas con cátodos comerciales ($LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ y $LiFePO_4$) fueron aceptables, los valores de descarga fueron bajos y con una rápida disminución a medida que se cicla la batería. Para mitigar este problema los electrodos de grafeno se sometieron a procesos de prelitiado para reducir la capacidad irreversible y promover la formación de la SEI previa al funcionamiento de la celda.
7. Las celdas preparadas con el electrodo de grafeno sometido a un proceso de prelitiado por vía electroquímica sólo dieron buenos valores de capacidad en los quince primeros ciclos, valor promedio de unos 100 mAh g^{-1} . Al aumentar el número de ciclos, se observó una caída pronunciada de la capacidad similar a las preparadas con el electrodo sin someterlo a un proceso previo de litiado.

Conclusiones Generales

8. Mejores rendimientos se obtuvieron en celdas completas preparadas con electrodos de grafeno prelitados mediante contacto del electrodo con Li metálico impregnado con electrolito. Las celdas presentaron valores más altos de la retención de la capacidad con el número de ciclos. Sin embargo fue necesario utilizar cantidades de electrodo muy superiores a las recomendadas para baterías reales. Además el comportamiento de la celda fabricada con electrodo de grafeno fue peor que el de las preparadas con electrodo de grafito. El origen de esta diferencia se ha estudiado por XPS.
9. Los espectros de XPS clarificaron las siguientes propiedades de la SEI: (i) su formación durante el prelitado del electrodo por el método de contacto; (ii) el grosor de la SEI sobre el electrodo de grafeno es menor que el de la de grafito; (iii) sus componentes principales son LiF y Li_2CO_3 .
10. Proponemos como causa para explicar el mejor comportamiento del electrodo de grafito el mayor grosor de su SEI consecuencia de un predominio de sales como el Li_2CO_3 , especie estable e insoluble que ejerce un efecto pasivante sobre la película mayor que sales como $(\text{CH}_2\text{OCO}_2)_2\text{Li}$, menos estables y más solubles que el carbonato. También el contenido de LiF en la SEI es mayor en el electrodo de grafito que en el del grafeno. Además, una película muy delgada como la del electrodo de grafeno supone una fácil exposición de la superficie del electrodo y de sus grupos funcionales al electrolito, lo que facilita su descomposición.

11. Se ha sintetizado y caracterizado un composite grafeno/óxido de Fe. Mediante la combinación de diferentes técnicas experimentales, DRX, Espectroscopía Raman, XPS y medidas termogravimétricas el óxido se identificó como la fase γ -Fe₂O₃, maghemita, con estructura espinela defectiva, muy poco habitual como componente de este tipo de composites.

12. Las propiedades electroquímicas en semiceldas de Li fase γ -Fe₂O₃ pura mejoran al combinarla con nanoláminas de grafeno si ambos componentes de composite se preparan conjuntamente a partir de la sal de hierro y óxido de grafeno. Su capacidad es comparable con la de otros composites más estudiados de grafeno/óxidos de hierro basados en la magnetita y la hematita. La capacidad irreversible inicial que presenta el composite de γ -Fe₂O₃/GNS y que va en detrimento de sus propiedades electroquímicas en celdas completas de Li-ión, ha sido mitigada mediante el proceso de prelitiado por el método de contacto. La celda completa, formada con el composite prelitiado como ánodo y LiFePO₄ como cátodo, mostró un buen rendimiento electroquímico siendo capaz de liberar una capacidad promedio superior a 110 mAh g⁻¹ durante un prolongado número de ciclos.

General Conclusions

An accurate knowledge has been provided on the structural, morphological, textural and electrochemical properties of graphene based materials, i.e. graphene nanosheets synthesized by different routes and a composite made with graphene nanosheets and iron oxide. Moreover, the contribution has been made in terms of their skills as materials for energy storage acting as anodes in Li-ion batteries. The main contribution has been made in the preparation of these materials to be used in full cells with commercial cathodes as counter electrodes. Although there are an abundant number of article dealing with the electrochemical behavior of graphene vs. Li electrode (half cell configuration), to our knowledge no article has been published so far dealing with the use of graphene nanosheets in Li-ion full cells.

According to the objectives outlined at the beginning of this memory, the general conclusions derived from the Thesis are:

1. Graphene nanosheets have been successfully synthesized by two different routes, thermal exfoliation and with reducing agents in aqueous solution. Different common features have been demonstrated from the results of different characterization techniques. XRD and Raman Spectroscopy techniques showed that all graphenes have disordered structures; the TEM images revealed a thin layer morphology with wrinkles and creases, and the elemental analysis the presence of oxygenated functional groups and that synthesized with hydrazine nitrogen functional groups.

2. The five graphenes obtained showed ability to reversibly store Li as electrodes in Li half cells; nevertheless, there are marked differences between them. The highest initial capacity values were obtained for graphene synthesized with aqueous N_2H_4 (around 2600 mAh g^{-1}) and the lowest values for those synthesized with KBH_4 solutions and thermally at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (around 800 mAh g^{-1}).
3. All graphenes exhibited a high irreversible capacity in the first few cycles; this irreversibility is detrimental for cycling properties of the cell as the capacity values notably decrease. At the 100th cycle, the capacity of the graphene obtained with N_2H_4 drops to 750; graphenes with worse performance, those prepared with KBH_4 and heated at $800 \text{ }^\circ\text{C}$, their capacity was only of 300 mAh g^{-1} .
4. It has not been possible to find a general correlation between physicochemical properties of all synthesized graphenes and their electrochemical behavior in Li half cells. This is due to the variability in the physicochemical properties of graphenes obtained by different synthesis methods.
5. It has been possible to establish a correlation between the physicochemical and electrochemical properties of graphenes obtained by thermal exfoliation. As exfoliation temperature increases, the basal spacing (d_{002}) decreases due to a decrease in the oxygen functional group content. The initial capacity is lower and the irreversible capacity of the first cycle also decreases.

General Conclusions

6. For the evaluation of the electrochemical properties of graphenes in Li-ion full cells we chose that synthesized with hydrazine which showed the best performance in Li half cells. The spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and LiFePO_4 were used as cathode materials. Although the capacity values of the first charge were acceptable, the discharge capacity values were low and with a rapid fade with cycling. To mitigate these drawbacks, the graphene electrodes were subjected to a prelithiation process to reduce the irreversible capacity and promote the SEI formation before the full cell operation.
7. The cells made from the graphene electrode subjected to a prelithiation process by electrochemical procedures only delivered high capacity values in the first few cycles, average value 100 mAh g^{-1} . On increasing the number of cycles, the capacity faded in a similar manner to that observed for the untreated electrode.
8. Better performances were obtained in full cells made from prelithiated graphene electrodes by contact with a Li foil impregnated with electrolyte. They showed better capacity retention with the number of cycles. However, it was necessary to use graphene amounts notably higher than those recommended for real batteries. Moreover, the performance of these cells was worse than those prepared from graphite electrodes. The origin of this different behavior was studied by XPS.
9. The XPS spectra shed some light on the following properties of the SEI: (i) its formation during the contact treatment; (ii) the SEI

thickness of the graphene electrode is smaller than that of the graphite electrode; (iii) its main components are LiF and Li₂CO₃.

10. We believe that the origin of the better performance of the graphite electrode is the greater thickness of its SEI due to a greater content of Li₂CO₃. This is a stable and insoluble salt which exerts a passivating effect of the SEI film greater than other salts such as alkyl Li salts. Moreover, these salts are less stable and more soluble than lithium carbonate. A very thin SEI allows an easy exposition of the electrode surface and its functional groups to the electrolyte, enhancing its decomposition.
11. A graphene/Fe oxide composite was synthesized and characterized. By combining different characterization techniques (XRD, Raman Spectroscopy, XPS and TG) the iron oxide was identified as the γ -Fe₂O₃ phase, maghemite, which has a defective spinel structure. This oxide is a rather uncommon component in this kind of composite.
12. The electrochemical properties in Li half cells of γ -Fe₂O₃ in the composite improved compared with the pure phase, but composite components must be prepared jointly from the iron salt and graphitic oxide. Its capacity is comparable with that of other graphene/iron oxide composites based in magnetite and hematite. The initial irreversible capacity exhibited by γ -Fe₂O₃/GNS composite, which detracts from their cycling properties in full cells, has been mitigated by an electrode prelithiation by the contact method. The full cell formed with the treated composite as anode and LiFePO₄ as cathode

General Conclusions

showed a good performance with the ability to release a capacity higher than 110 mAh g^{-1} for a prolonged number of cycles.

6. Anexo

Producción Científica Derivada de la Tesis

Publicaciones en Revistas Científicas

A continuación se listan los artículos derivados de la Tesis, su estatus al momento de la redacción de la memoria, así como el índice de impacto y el cuartil en que se clasifican las revistas de los artículos aceptados, de acuerdo a la relación registrada por el *Journal Citation Reports*:

Título: Can the Performance of Graphene Nanosheets for Lithium Storage in Li-Ion Batteries Be Predicted?

Autores: Oscar A. Vargas C., Álvaro Caballero, Julián Morales

Revista: *Nanoscale* **4** (2012) 2083 – 2092

DOI: 10.1039/c2nr11936f

Área temática en la base de datos de referencia: Materials Science, Multidisciplinary

Índice de impacto de la revista en el año de publicación del Artículo o en su defecto del último (año) registrado: 6.233 (2012)

Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática: 19/239

Cuartil: Primero

Título: Electrochemical Performance of Graphene Nanosheets Anode in High Voltage Lithium-Ion Cell

Anexo

Autores: Oscar Vargas, Álvaro Caballero, Julián Morales, Giuseppe Antonio Elia, Bruno Scrosati, Jusef Hassoun

Revista: Physical Chemistry Chemical Physics, Aceptado 2013

DOI: 10.1039/C3CP53718H

Área temática en la base de datos de referencia: Chemistry, Physical

Índice de impacto de la revista en el año de publicación del Artículo o en su defecto del último (año) registrado: 3.829 (2012)

Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática: 31/134

Cuartil: Primero

Título: Enhanced Electrochemical Performance of Maghemite/Graphene Nanosheets Composite as Electrode in Half and Full Li –Ion Cells

Autores: Oscar Vargas, Álvaro Caballero, Julián Morales

Revista: Electrochimica Acta

Estatus: En revisión

Título: Contribution to the Understanding of Capacity Fading in Graphene Nanosheets Acting as an Anode in Full Li-Ion Batteries

Autores: Oscar Vargas, Álvaro Caballero, Enrique Rodríguez-Castellón, Julián Morales

Revista: Advanced Energy Materials

Estatus: En revisión

Comunicaciones en Reuniones Científicas

A continuación se listan las contribuciones hechas en diferentes congresos científicos:

Título: Unpredictable Performance of Graphene Nanosheets for Lithium Storage in Li-Ion Batteries

Autores: Oscar Vargas, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del Congreso: "Power our Future - The 1st International Forum on Progress and Trends in Battery and Capacitor Technologies"

Ámbito del Congreso: Internacional

Lengua en la que se Realiza la Comunicación: Inglés

Lugar de Celebración: Vitoria-Gasteiz, España

Fecha: 19 – 21 de Marzo de 2012

Anexo

Título: Nano-láminas de Grafeno como Material Anódico en Baterías de Li-Ión

Autores: Oscar Vargas, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del Congreso: NANOUCO IV – Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces

Ámbito del Congreso: Regional

Lengua en la que se Realiza la Comunicación: Español

Lugar de Celebración: Córdoba, España

Fecha: 7 y 8 de Febrero de 2013

Título: Materiales Basados en Grafeno como Ánodos en Baterías de Li-Ión

Autores: Oscar Vargas, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del Congreso: III Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba

Ámbito del Congreso: Local

Lengua en la que se Realiza la Comunicación: Español

Lugar de Celebración: Córdoba, España

Fecha: 9 y 10 de Abril de 2013

Título: Improving the Electrochemical Performance of Graphene Nanosheets as Anode in Half and Full Lithium-Ion Cells*

Autores: Oscar Vargas, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Póster

Nombre del Congreso: TNT2013 – Trends in Nanotechnology International Conference (14th Edition)

Ámbito del Congreso: Internacional

Lengua en la que se Realiza la Comunicación: Inglés

Lugar de Celebración: Sevilla, España

Fecha: 9 – 13 de Septiembre de 2013

** Premiado por el comité organizador como uno de los mejores pósters presentados por estudiantes de doctorado*