

NANOFIBRAS DE GRAFITO EXPANDIDAS: PREPARACIÓN Y APLICACIÓN COMO ÁNODOS EN BATERÍAS IÓN-SODIO PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA RENOVABLE

Cristina Antuña Nieto, Alberto Ramos Alonso, Juan Carlos Luengo García

UO203973@uniovi.es

Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

RESUMEN

En este trabajo se estudia la viabilidad de nuevos materiales grafiticos expandidos como ánodos en baterías ión-sodio (SIBs), las cuales son una alternativa potencial a las baterías ión-litio (LIBs), actualmente implantadas a nivel comercial. Estos materiales se prepararon exitosamente a partir de dos precursores: nanofibras de grafito y grafito sintético, por tratamientos de oxidación seguidos de tratamientos térmicos a 300, 600 y 900 °C, obteniéndose así nanofibras de grafito expandidas (NFGE3, NFGE6 y NFGE9) y grafitos sintéticos expandidos (GSE3, GSE6 y GSE9). En general, estos materiales presentan distancias interplanares (d_{002}) en el intervalo 0,34-0,37 nm, contenidos en oxígeno entre el 2 y el 25 %, con áreas superficiales y volúmenes totales de poros relativamente bajos, aunque algo superiores en la serie NFGE.

En cuanto a la caracterización electroquímica, la serie GSE presenta mejores prestaciones como ánodo de SIBs que la serie NFGE, con capacidades reversibles (C_{rev}) superiores y capacidades irreversibles en el primer ciclo (C_{irrev}) más bajas, lo que puede estar relacionado con la menor porosidad y área superficial de los materiales de la serie GSE. Además los mejores resultados dentro de cada serie se obtienen con los materiales tratados a 300 y 600 °C, que son los que presentan un mayor contenido de oxígeno (13-25 %). Así, se obtienen C_{rev} de 150 y 127 mAh g⁻¹ después de 50 ciclos a 37,2 mA g⁻¹ para GSE3 y GSE6, respectivamente, con C_{irrev} ~60 % en el primer ciclo, mientras que para NFGE3 y NFGE6, las capacidades reversibles son de 100 y 78 mAh g⁻¹,

con C_{irrev} >70 %. El comportamiento cinético a distintas densidades de corriente de GSE3 y GSE6 es muy similar, siendo ambos materiales superiores a NFGE3 a cualquier densidad de corriente. Cabe destacar que GSE6 muestra prestaciones ligeramente superiores a las de GSE3 a elevadas densidades de corriente. Así, es capaz de retener ~50 % de la C_{rev} inicial obtenida a 18,6 mA g⁻¹ (175 mAh g⁻¹) a una densidad de corriente de 372 mA g⁻¹ (~40 % retención para GSE3), siendo además el único material que mantiene una C_{rev} >100 mAh g⁻¹ tras un ciclado prolongado (200 ciclos) a 100 mA g⁻¹.

ABSTRACT

The purpose of this research is to study the viability of new expanded graphitic materials as anodes in sodium-ion batteries (SIBs), which are a potential alternative to the lithium-ion batteries (LIBs), currently implemented commercially. These materials were successfully prepared from two precursors: synthetic graphite nanofibers and synthetic graphite, by oxidation treatments followed by heat treatments at 300, 600 and 900 °C, obtaining expanded graphite nanofibers (NFGE3, NFGE6 and NFGE9) and expanded synthetic graphites (GSE3, GSE6 and GSE9). In general, these materials present interlayer spaces (d_{002}) between 0,34 and 0,37 nm, oxygen contents between 2 and 25%, with relatively low surface areas and total volume of pores, although slightly higher for the NFGE series.

As for the electrochemical characterization, the GSE series presents better performance as anode than NFGE series, with higher reversible capacities (C_{rev}) and lower irreversible capacities in the first cycle (C_{irrev}), which may be related to the lower



porosity and surface area of the materials of the GSE series. Moreover, the best results within both series, are obtained with the materials treated at 300 and 600 ° C, which have the highest oxygen content (13-25%). Thus, GSE6 and GSE3 deliver $C_{rev} \sim 150$ and 127 mAh g^{-1} after 50 cycles at 37.2 mA g^{-1} , respectively with $C_{irrev} \sim 60\%$ in the first cycle, whereas $C_{rev} \sim 100$ and 78 mAh g^{-1} are obtained for NFG3 and NFG6, with $C_{irrev} > 70\%$. The kinetic performance of GSE6 and GSE3 anodes at different current densities is very similar, both superior to NFG3 anodes at any current density materials. GSE6 shows slightly better performance than GSE3 at high current densities. Thus, it is able to retain $\sim 50\%$ of the initial C_{rev} obtained at 18.6 mA g^{-1} (175 mAh g^{-1}) to a current density of 372 mA g^{-1} ($\sim 40\%$ retention for GSE3), being also the only material that maintains a $C_{rev} > 100 \text{ mAh g}^{-1}$ after prolonged cycling (200 cycles) at 100 mA g^{-1} .

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Almacenamiento de energía de fuentes renovables

En la actualidad existe un consenso de los sectores científico, político y social sobre los efectos negativos causados en el medio ambiente por el uso de combustibles fósiles para la generación de energía. Una de las soluciones que se plantean es la producción de energía mediante alternativas renovables - como por ejemplo la energía eólica, solar, hidroeléctrica, etc. - debido a las ventajas que presentan: (i) no emiten CO_2 a la atmósfera; (ii) reducen la dependencia energética de países exportadores de combustibles fósiles; (iii) existe una disponibilidad ilimitada de las mismas. Por estos motivos, muchos países están desarrollando diferentes estrategias para incentivar el uso de las energías renovables, en particular, la Unión Europea con su programa horizonte 2020 trata de reducir el consumo de energía y las emisiones de CO_2 un 20% en el año 2020 [1].

Sin embargo, la adaptación de las energías renovables a los sistemas de distribución de energía eléctrica ya existentes que trabajan en regímenes continuos, resulta problemática dada su naturaleza discontinua debido a la dependencia tanto de las condiciones naturales como atmosféricas que conlleva diferencias importantes entre producción y demanda energética. Por tanto,

resulta necesario desarrollar sistemas de almacenamiento de energía (EES-*Electric Energy Storage*) masivo o a gran escala que sean capaces de integrarse en la red de distribución eléctrica, así como de responder a demandas punta y suministrar electricidad en lugares con demandas temporales. De entre los distintos sistemas EES, una de las alternativas más interesantes son las baterías, ya que pueden trabajar a altos índices de carga/descarga, tienen excelente respuesta dinámica y además, mediante escalado, pueden alcanzar potencias relativamente elevadas durante periodos de tiempo relativamente largos [2,3]. De entre los distintos tipos de baterías, las más adecuadas para esta aplicación en términos de densidad energía y potencia son las baterías ión-litio [4].

1.2. Baterías ión-litio: problemática

Las baterías ión-litio (LIBs) son dispositivos de almacenamiento de energía que basan su funcionamiento en procesos de intercalación/desintercalación de iones litio. En la actualidad, son componentes fundamentales de múltiples dispositivos electrónicos portátiles (teléfonos móviles, ordenadores portátiles, tabletas, herramientas, etc.) y por supuesto de los vehículos eléctricos cuyo desarrollo han propiciado. El mercado de las LIBs generó, en el año 2013, unos beneficios de más de 17 mil millones de dólares y se estima que para el año 2020 se cuadruplican [5], lo que da una idea de la importancia de este tipo de baterías.

Sin embargo, el coste de las LIBs resulta elevado para su aplicación en sistemas EES, y en concreto, alrededor del 15 % del mismo corresponde al material catódico [6] que es la fuente de iones litio. Esto es debido, principalmente, a dos factores: (i) el incremento del precio de los minerales de litio que se utilizan como precursores de materiales catódicos para LIBs como consecuencia de la demanda creciente [7] y (ii) el elevado coste que implica el procesamiento de los minerales de litio para su conversión en los materiales catódicos [5]. Además, existen dudas razonables sobre si las reservas de minerales de litio serán suficientes para satisfacer la demanda creciente [8].

1.3. Baterías ión-sodio: funcionamiento y estado del arte

Las consideraciones anteriores han tenido como consecuencia que la comunidad científica se



interesase recientemente en las baterías ión-sodio (SIBs). Estas baterías fueron originalmente investigadas a la par que las LIBs, pero debido al éxito comercial de éstas últimas quedaron relegadas a un segundo plano [2,3,9,10]. Sin embargo, el desarrollo de una SIB comercial con densidades de energía similares a las LIBs (objetivo aún no alcanzado) presentaría una serie de ventajas sobre las LIBs: (i) el sodio es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre (ocupa el 4º lugar), y se encuentra formando parte de una gran diversidad de compuestos en diferentes minerales que son potenciales precursores de materiales catódicos para SIBs, (ii) el precio medio del mineral de sodio (trona, a partir del que se obtiene carbonato sódico) es de 135-165 \$/tonelada [2], mientras que el del mineral de litio es de 5000 \$/tonelada [2] y (iii) los compuestos de sodio son, en general, más estables, menos tóxicos y más fáciles de reciclar que los compuestos de litio. Esto conllevaría que el precio de una SIB pudiera ser mucho menor que el de una LIB, y por tanto, su utilización podría reducir el coste de la energía generada [2,3].

se desintercalan pasando al electrolito e intercalándose posteriormente en el ánodo, de manera que se aumenta la diferencia de potencial entre electrodos. Durante la descarga, ocurre la reacción inversa, de manera espontánea, compensándose la carga en ambos procesos a través de un circuito eléctrico externo (Fig. 1).

En cuanto a los materiales empleados, y más concretamente, en lo que se refiere al cátodo y al electrolito, en general, se ha aprovechado el conocimiento adquirido en el desarrollo de las LIBs, sustituyendo el correspondiente compuesto de litio por el análogo de sodio. Así, se han utilizado como materiales catódicos: óxidos metálicos de sodio, pirofosfatos de sodio, o compuestos orgánicos porosos bipolares (BPOE) insertando anillos de benceno en anillos de triazina en una estructura bidimensional [3], y como electrolitos: diferentes sales de sodio disueltas principalmente en carbonatos orgánicos, entre ellas, disoluciones de hexafluorofosfato de sodio (NaPF_6) en carbonato de etileno (EC):dietilcarbonato (DEC), o en EC: carbonato de propileno (PC) y de perclorato de sodio (NaClO_4) en PC [12], en ambos con resultados prometedores.

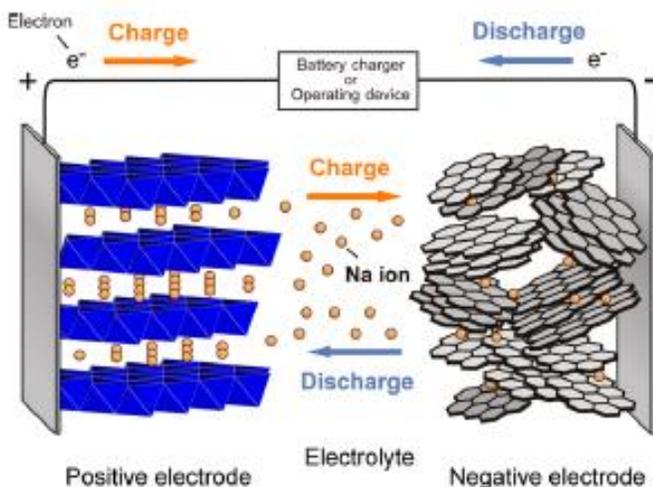


Figura 1. Esquema representativo del funcionamiento de una celda de ión-sodio [11].

Las SIBs utilizan como electrodos materiales capaces de intercalar o insertar iones sodio en su estructura de forma reversible. Luego, su funcionamiento, al igual que el de las LIBs, se basa en un proceso de intercalación-desintercalación. Durante la carga, y mediante la aplicación de un voltaje, los iones sodio del cátodo

1.4. Ánodos en baterías ión-sodio

En cuanto a los ánodos, hay más limitaciones, especialmente en los basados en materiales de carbono, ya que el grafito, material anódico por excelencia en las LIBs, no es capaz de intercalar iones Na^+ debido al mayor tamaño de éstos con respecto a los iones Li^+ (1,06 vs 0,76 Å [2]). La distancia entre planos en el grafito es de 0,3354 nm, y de acuerdo con cálculos teóricos, confirmados experimentalmente, son necesarias distancias interlaminares superiores a 0,37 nm para que los iones sodio se puedan intercalar [13]. Otros estudios teóricos incluso elevan este valor de distancia interlaminares mínima hasta 0,394 nm [14].

En base a esto, se han utilizado una serie de materiales, como por ejemplo: *carbon black* [15], *hard carbons* provenientes de azúcares pirolizados [16], nanofibras de carbono porosas [17], óxido de grafeno reducido [18] y microesferas de carbono [19] entre otros, con buenos resultados, pero en general a bajas densidades de corriente, porque al aumentar la densidad de corriente disminuye en gran medida la capacidad reversible debido a la cinética más lenta de los iones Na^+ .



Cuando se utilizan carbones desordenados (*hard carbons*) como ánodos en SIBs, el mecanismo de intercalación de los iones Na^+ es conocido como "house of cards" [20]. De acuerdo con este mecanismo (Fig. 2), la intercalación de iones sodio entre láminas grafénicas paralelas o casi paralelas de las estructuras pseudo-grafíticas ocurre en el intervalo de potencial 1,5-0,1 V dando lugar a curvas de Potencial vs Capacidad de pendiente constante, mientras que a potenciales $< 0,1$ V se produce la adsorción de los iones Na^+ en los nanoporos lo que se traduce en la formación *plateaus* en las mencionadas curvas. Además de la adsorción en poros, a potenciales cercanos a 0 V se puede producir *plating* o electrodeposición de sodio metal en la superficie del ánodo, situación no deseable y que implica pérdida de capacidad y riesgo de cortocircuito en la batería [21]. Un *hard carbon* preparado a partir de glucosa ha proporcionado capacidades reversibles de 300 mAh g^{-1} , a bajas densidades de corriente [20], próximas a la capacidad teórica del grafito como ánodo de LIBs debido a la formación del compuesto de intercalación LiC_6 ($\sim 372 \text{ mAh g}^{-1}$).

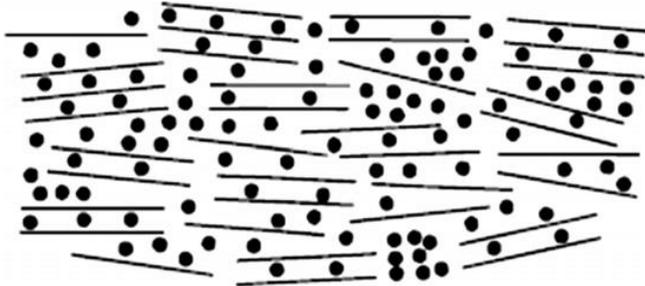


Figura 2. Representación de la intercalación de cationes sodio en *hard carbons* [22]

Recientemente se ha estudiado el uso de grafito expandido, con una distancia interlaminar de $0,43 \text{ nm}$, como ánodo de SIBs [21]. A densidades de corriente bajas, este material proporciona elevada capacidad reversible, $\sim 280 \text{ mAh g}^{-1}$, con una buena ciclabilidad (retención de la capacidad durante ciclos sucesivos de carga/descarga). Además, en los perfiles de potencial vs capacidad no aparecen *plateaus* cerca de 0 V debidos a la adsorción de iones Na^+ en nanoporos, lo que reduce el riesgo de *plating*. Sin embargo, las prestaciones de este material anódico a elevadas densidades de corriente caen considerablemente, probablemente debido al tamaño micrométrico del material que dificulta la difusión de iones sodio en su estructura. En base a

esta consideración, cabe pensar pues que la utilización como ánodo en SIBs grafito expandido de tamaño nanométrico mejore la difusión de iones Na^+ , mejorando en consecuencia las prestaciones a altas densidades de corriente.

1.5. Objetivo

El objetivo final de este trabajo es la preparación de ánodos eficientes, de bajo coste y alta densidad energética para su utilización en SIBs, que permitan su implantación comercial, especialmente para aplicaciones en sistemas EES. Para ello se utilizarán materiales grafiticos expandidos preparados a partir de dos precursores: grafito sintético micrométrico (GS) y nanofibras de grafito (NFG). Los resultados obtenidos se evaluarán en función de los parámetros electroquímicos de la batería (capacidades reversible e irreversible, retención de la capacidad, eficiencia de los ciclos), que se definen como:

-*Capacidad reversible*: carga suministrada por la celda por unidad de masa de material activo debida exclusivamente a la intercalación/desintercalación de iones sodio en el material electródico.

-*Capacidad irreversible*: capacidad consumida e irre recuperable en el primer ciclo de descarga-carga debida, en parte, a la formación de una capa pasivante (SEI-Solid Electrolyte Interface) sobre la superficie del material electródico por descomposición del electrolito.

-*Ciclabilidad o Retención de la capacidad*: porcentaje de la capacidad reversible del segundo ciclo que se mantiene al final del ciclo.

Asimismo, se estudiará la influencia de las propiedades estructurales (distancia entre planos, d_{002} , y tamaño de cristal en la dirección del plano perpendicular, L_c) y texturales (porosidad y área superficial) de estos materiales, así como su composición elemental, en los parámetros electroquímicos.

2. MÉTODO DE TRABAJO

2.1. Materiales grafiticos expandidos: preparación y caracterización

Materiales de carbono de partida: Los materiales grafiticos expandidos se prepararon a partir de dos precursores, como se comentó en el apartado anterior: (i) un grafito sintético



micrométrico (GS), Timrex SLP50 suministrado por TIMCAL (www.timcal.com) que, de acuerdo con el suministrador, posee una gran pureza (contenido en cenizas <0,10 % en peso), una estructura cristalina perfecta ($d_{002} \sim 0,3354-0,3356$ nm y $L_c >250$ nm) y una morfología *Potato@Shape* que se comercializa como ánodo para LIBs; (ii) nanofibras de carbono de PR-24-XT-PS de Pyrograf Products Inc. (<http://pyrografproducts.com>), sometidas a un tratamiento de grafitización a 2800 °C (NFG) [23], con $d_{002} \sim 0,3389$ nm y $L_c \sim 15$ nm.

Los materiales de partida se transformaron en los correspondientes materiales grafiticos expandidos, grafito sintético expandido (GSE) o nanofibras de grafito expandidas (NFGE), por un procedimiento que consta de dos etapas: (i) oxidación por el método de Hummers, ligeramente modificado [24] para obtener los óxidos de grafito correspondientes (OGS y ONFG), y (ii) tratamiento térmico de reducción parcial de los óxidos a 3 temperaturas distintas.

Preparación de los óxidos de grafito: Para la preparación de OGS, se añadieron en un matraz 69 ml de ácido sulfúrico, 1,5 g de nitrato sódico y 3 g de GS. La suspensión se agitó vigorosamente durante 1 hora a temperatura ambiente y se añadieron posteriormente 9 g de permanganato potásico lentamente, manteniendo la temperatura por debajo de 20 °C con un baño de hielo. A continuación, la suspensión se calentó a 35 °C durante 1 hora. Tras ese tiempo, se añadieron 200 ml de agua destilada lentamente, de manera que la temperatura no superase los 98°C, y, una vez añadida, la suspensión se agitó durante 30 minutos a esta temperatura. Posteriormente, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se añadieron 140 ml de agua y 30 ml de agua oxigenada. La suspensión obtenida se dejó decantar durante un día en un vaso de precipitados para eliminar la mayor parte de las aguas madres. El *slurry* marrón obtenido se lavó con agua destilada, se centrifugó (4000 rpm, 1 hora) decantando el sobrenadante posteriormente. Esta acción se repitió hasta que el pH del sobrenadante se igualó al del agua destilada (pH entre 5 y 6). El *slurry* acuoso obtenido se secó a 60 °C durante al menos 15 horas, para obtener un film de color marrón oscuro que se molió en un molino de bolas durante el tiempo mínimo requerido para obtener un sólido pulverulento de aspecto homogéneo.

La preparación de ONFG fue análoga a la de OGS con ligeras variaciones. Así, las cantidades empleadas fueron: 200 ml de ácido sulfúrico, 0,5 g de nitrato sódico, 1 g de NFG y 6 g de permanganato potásico. Una vez adicionado el permanganato, se calentó a 55 °C durante 45 minutos, luego a 65 °C durante 30 minutos y finalmente a 70 °C, manteniéndose durante otros 30 minutos. Durante este proceso de calentamiento progresivo se observó un cambio de color en la disolución de negro a marrón oscuro. Después de adicionar 200 ml de agua destilada, la suspensión se mantiene a 98 °C durante 15 minutos. En este proceso se observó que el color de la disolución pasó a marrón claro. El resto del procedimiento fue idéntico al descrito para OGS.

Preparación de los grafitos expandidos: Los óxidos obtenidos en el anterior proceso, OGS y ONFG, se sometieron a tratamientos térmicos a tres temperaturas distintas (300, 600 y 900 °C) en un horno tubular de pirólisis para obtener los correspondientes materiales grafiticos expandidos GSE3, GSE6 y GSE9 y NFGE3, NFGE6 y NFGE9, respectivamente. Se utilizó un flujo constante de N₂ de 50 ml min⁻¹ y la rampa de calentamiento utilizada fue en todos los casos de 2 °C min⁻¹, con un tiempo de estancia de 1 hora a la temperatura deseada.

Técnicas de caracterización: Los difractogramas se registraron en un difractómetro de rayos X en polvo Bruker D8. Para cada muestra, se hicieron tres medidas, cada una de ellas a partir de una porción diferente y representativa de la muestra. El espaciado interlamina medio, d_{002} , se evaluó a partir de la posición del pico (002) -en el caso de los óxidos, (001)- aplicando la ecuación de Bragg, y el tamaño del cristal en la dirección del eje c , L_c , usando la fórmula de Scherrer, con valores de $K = 0,9$ [27]. La anchura del pico a mitad de la altura se ha corregido para descontar el ensanchamiento propio del aparato con un estándar de silicio. Los errores estándar típicos para los parámetros electroquímicos fueron <2,06% para L_c , y 0,50% para d_{002} , respectivamente.

El contenido de oxígeno se determinó directamente por microanálisis elemental de muestra seca (~1 mg) en un horno LECO VTF-900, mientras que para el contenido en carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno se utilizó un analizador LECO CHNS-932.

Los análisis termogravimétricos de los óxidos OGS y ONFG fueron realizados en un analizador TG SDTQ600c acoplado a un espectrómetro de masas en un flujo de Argón (100 ml min⁻¹) con una rampa de



calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en el intervalo de temperaturas $40\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. El analizador está conectado a un espectrómetro de masas en el que se detectaron los iones moleculares $m/z=44$ (CO_2), $m/z=28$ (CO) y $m/z=18$ (H_2O).

Las propiedades texturales de los materiales se determinaron por adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un aparato Micromeritics ASAP 2420. Las muestras fueron previamente desgasificadas a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (grafitos expandidos) o $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (óxidos de grafito). Los parámetros texturales (área superficial y volumen de poro) se determinaron mediante la aplicación de la ecuación BET a las isoterma de adsorción. El volumen de microporos ($< 2\text{ nm}$) se determinó mediante la ecuación Dubinin-Radushkevich [28]. Para el caso de NFGE3, que mostró poca afinidad por el N_2 , se determinó también la microporosidad estrecha ($< 0.7\text{ nm}$) mediante adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un aparato Quantacrome Instruments NOVA 4200e.

2.2. Preparación de las celdas y medidas electroquímicas

Los electrodos de trabajo se prepararon a partir de *slurries* formados tras añadir el material activo (grafitos expandidos) a una disolución $\sim 0,8\%$ en peso del aglomerante, fluoruro de polivinilideno (PVDF), en 1-metil-2-pirrolidona y agitar vigorosamente durante, al menos, 20 horas, con una relación en peso entre el material activo y el aglomerante de 92:8. A continuación, se extendió una gota del *slurry* sobre una disco de cobre de 12 mm de diámetro y $25\text{ }\mu\text{m}$ de espesor, se secó a vacío a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas, obteniéndose el electrodo de trabajo sobre el que se ejerció una presión $\sim 40\text{ MPa}$ con una prensa hidráulica. La carga del electrodo se obtuvo por diferencia de pesada, con densidades en el intervalo $1,5\text{-}4,3\text{ mg cm}^{-2}$.

Para realizar las medidas electroquímicas se utilizaron semiceldas modelo Swagelok de dos electrodos (electrodo de trabajo y contraelectrodo) cuyo montaje se llevó a cabo en el interior de una caja seca de guantes en atmósfera de argón con un contenido en oxígeno y agua inferior a $0,1\text{ ppm}$. Como contraelectrodo se utilizó una pastilla de sodio metal de 12 mm de diámetro. Entre ambos electrodos se colocaron dos discos de fibra de vidrio impregnados con el electrolito: una disolución 1 M de NaPF_6 en EC:DEC 1:1, p:p. El

voltaje inicial de las celdas se encontró dentro del intervalo $2,8\text{-}3,1\text{ V vs Na/Na}^+$.

La caracterización electroquímica de los materiales de carbono se llevó a cabo mediante ciclado galvanostático (sucesivos ciclos de descarga/carga) de las baterías en el rango de voltaje $2,0 - 0,003\text{ V vs Na/Na}^+$ a una intensidad de corriente de $37,2\text{ mA g}^{-1}$ durante 50 ciclos en un potenciostato/galvanostato.

Asimismo, para los materiales con mejores prestaciones electroquímicas, también se realizó un estudio cinético, a cinco densidades de corriente distintas durante 60 ciclos (entre $18,6$ y 372 mA g^{-1} , 10 ciclos a cada intensidad de corriente, empezando y terminando el ciclado a la intensidad más baja) para estudiar la retención de la capacidad inicial a altas densidades de corriente. Finalmente, se llevó a cabo un estudio posterior de ciclado prolongado durante 200 ciclos a 100 mA g^{-1} para estos materiales.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Preparación y caracterización de los materiales gráfiticos expandidos

Como ya se explicó en el apartado 2.1, la síntesis de los óxidos se ha realizado basándose en el método de Hummers [24], pero se han realizado una serie de modificaciones, ya que cabe destacar que no hay constancia en la literatura de que se haya llevado a cabo anteriormente la oxidación de las NFGs aquí utilizadas. Algunas de las modificaciones realizadas respecto al método original son: (i) adición de mayor cantidad de ácido sulfúrico (200 ml g^{-1} vs 23 ml g^{-1} precursor gráfitico) debido a que la densidad de las NFGs es inferior que la del GS y forman *slurries* mucho más viscosos que impiden que se agite vigorosamente; (ii) aumento de la relación en peso de permanganato potásico/material gráfitico (6:1 para NFGs vs 3:1 para GS); (iii) calentamiento progresivo durante la reacción entre 55 y $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, en lugar de temperatura constante ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$ para GS), por analogía a métodos de Hummers modificados utilizados en la literatura para la oxidación de diferentes tipos de nanofibras y nanotubos de carbono [27,28,29].

Como se ha mencionado en el Apartado 2.1, tanto el OGS como el ONFG se trataron térmicamente a distintas temperaturas: 300 , 600 y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se seleccionaron tras realizar un estudio termogravimétrico a cada óxido y cuyos resultados:



masa vs temperatura e intensidad de corriente vs temperatura para los iones moleculares $m/z = 18$ (H_2O), 28 (CO) y 44 (CO_2) se muestran en las curvas de la Figura 3.

partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$, la pérdida de masa en ambos óxidos fue más atenuada pero continua. Así, en el intervalo de 300 a $600\text{ }^\circ\text{C}$, se determinaron valores de $8,1$ y $9,8\%$, de 600 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ $7,6$ y $7,1\%$ y, finalmente de 900 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1,6$ y $0,9\%$ para OGS y ONFG, respectivamente. En este intervalo, la pérdida de masa a $>300\text{ }^\circ\text{C}$ se debe principalmente a la eliminación progresiva de CO y CO_2 de grupos funcionales, lo que explica la disminución en el contenido de oxígeno de los óxidos al aumentar la temperatura de tratamiento tal como se puede observar en los resultados de análisis elemental (Tabla 1).

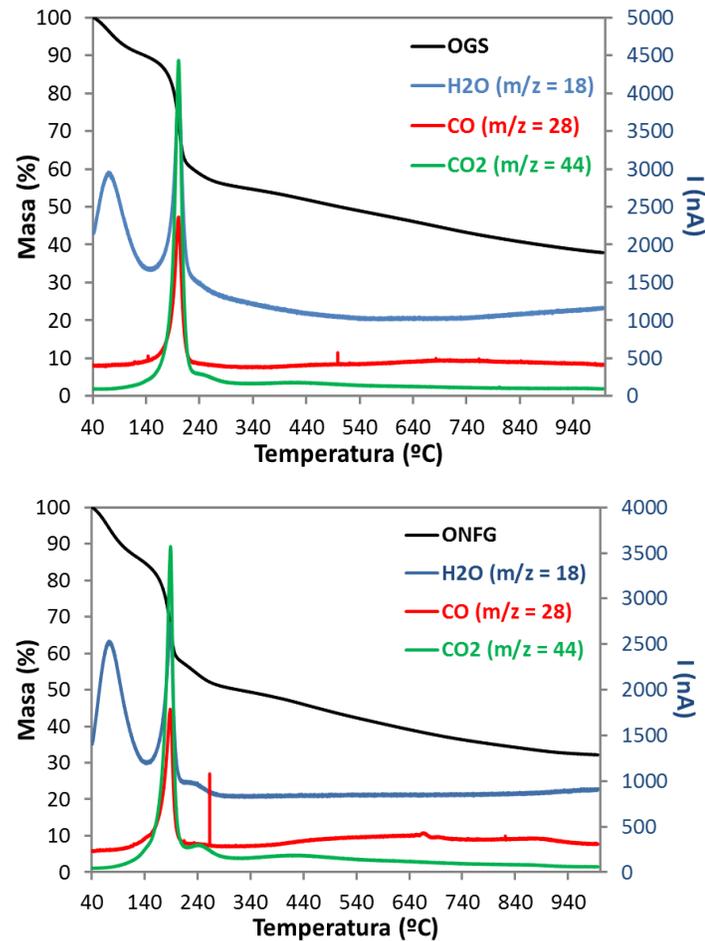


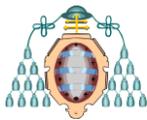
Tabla 1. Análisis elemental de los óxidos de grafito y grafitos expandidos

Material	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
OGS	50,2	2,2	0,3	0,56	47,4
GSE3	78,9	0,6	0,6	0,04	23,0
GSE6	86,0	0,7	0,6	0,04	13,6
GSE9	95,4	0,6	0,6	0,05	3,0
ONFG	48,2	2,3	0,2	1,12	46,1
NFGE3	74,5	0,8	0,5	0,16	25,1
NFGE6	85,3	0,8	0,6	0,16	13,1
NFGE9	94,5	0,6	0,7	0,23	2,2

Figura 3. Termogramas e Intensidad iones moleculares vs temperatura de los óxidos de grafito OGS y ONFG.

Las primeras pérdidas de masa de los óxidos ($12,1\%$ OGS y $17,3\%$ ONFG) en el intervalo 40 - $140\text{ }^\circ\text{C}$ son debidas a la pérdida de humedad, como se constató por espectrometría de masas. A continuación, entre 140 y $300\text{ }^\circ\text{C}$, experimentan una importante pérdida de masa ($33,5\%$ en ambos casos) con un máximo a $\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$ para ONFG y $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ para OGS que es típica de óxidos de grafito [30]. La espectrometría de masas permitió constatar la formación de CO_2 , CO y H_2O provenientes de la eliminación de los grupos funcionales oxigenados (p.ej., carboxilos $-CO_2H-$, hidroxilos $-OH-$, éteres $-C-O-C-$, o cetonas $-C=O-$) formados durante el proceso de oxidación. A

En efecto, los análisis elementales de los materiales expandidos (Tabla 1) muestran que el porcentaje de carbono aumenta con la temperatura de tratamiento del óxido de grafito, mientras que el porcentaje de oxígeno disminuye, en consonancia con lo observado en el estudio termogravimétrico (Fig. 3). Por ejemplo, los materiales NFGE3 y NFGE9 tienen porcentajes de carbono de $74,5\%$ y $94,5\%$, respectivamente, mientras que los porcentajes de oxígeno son $25,1\%$ y $2,2\%$. El cambio más acusado en la composición de los materiales expandidos, con respecto a los óxidos de partida, se observa después del tratamiento $300\text{ }^\circ\text{C}$ de estos últimos, puesto que el porcentaje de oxígeno se reduce a la mitad y el porcentaje de carbono aumenta un 28% . Sin embargo, el cambio es mucho más atenuado para las temperaturas de 600 y $900\text{ }^\circ\text{C}$, disminuyendo el porcentaje de oxígeno a ~ 13 y $\sim 3\%$, respectivamente. Además, las diferencias entre las dos series a una temperatura dada son mínimas, luego respecto a la composición, los materiales



expandidos preparados a partir de OGS o ONFG son muy similares. Estos resultados son esperables para óxidos de grafito y comparables con otros descritos en la literatura [30].

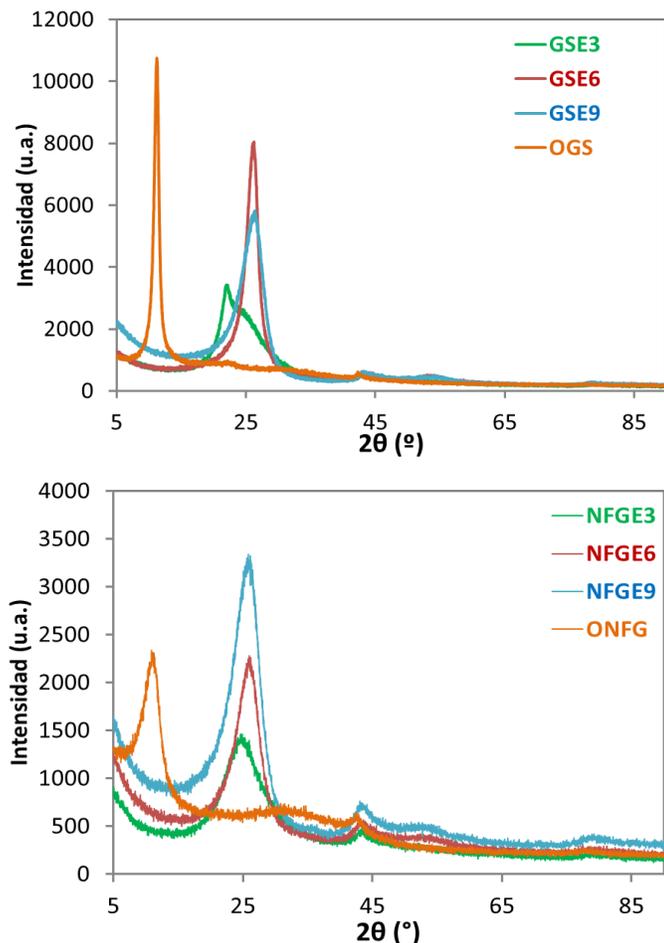


Figura 4. Difractogramas de los materiales gráficos expandidos GSEs (arriba) y NFGEs (abajo).

En la Figura 4 se muestran los difractogramas de los distintos materiales (óxidos de grafito y grafitos expandidos). En los óxidos de partida se observa un pico atribuido al plano de reflexión (001) en torno a 11° , del que se calculan distancias entre planos $\sim 0,8$ nm, mientras que en los óxidos tratados térmicamente, con estructura gráfica expandida, este pico debido a la reflexión (002) se desplaza a ángulos aproximadamente de 25° . Así, las distancias interplanares calculadas para GSE3 y NFGE3 son de 0,37 y 0,36 nm, respectivamente (Tabla 2). Esta contracción en la distancia interplanar es debida a la pérdida de

gran parte de grupos funcionales y recuperación parcial de la estructura gráfica. Al aumentar la temperatura de tratamiento a 600°C , esta distancia disminuye ligeramente a 0,34 y 0,35 nm, para GSE6 y NFGE6, respectivamente, mientras que apenas varía al seguir aumentando la temperatura de tratamiento a 900°C . Cabe mencionar que en el caso de GSE3 se observan dos picos superpuestos, por lo que se trata de un material compuesto de dos fases. Tras una deconvolución se observa que GSE3 está conformado por una fase más ordenada, con una distancia interlaminar de 0,362 nm y otra, más desordenada, con una distancia interlaminar de 0,404 nm, con un 78 % de presencia la primera y un 22 % la segunda. Respecto al tamaño de cristal en la dirección del eje c, L_c , en todos los casos los valores son pequeños (< 10 nm), típicos de materiales con bajo orden estructural y/o con muchos defectos en su estructura. Así, los GSEs tienen valores entre 1,4 y 3,9 nm, mientras que las NFGEs presentan valores entre 1,4 y 2,0 nm.

Tabla 2. Propiedades estructurales y texturales

Material	d_{002} (nm)	L_c (nm)	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_T^a [V_{micro}] ^b (cm^3g^{-1})
OGS	0,800	8,9	37	0,023 [0,015]
GSE3	0,370	1,4	20	0,020 [0,008]
GSE6	0,344	3,9	42	0,041 [0,017]
GSE9	0,343	2,2	39	0,045 [0,016]
ONFG	0,823	2,9	246	0,111 [0,102]
NFGE3	0,357	1,4	<1	0,004 [0,001] {0,207} ^c
NFGE6	0,346	2,0	85	0,045 [0,036]
NFGE9	0,349	1,8	119	0,077 [0,046]

^a Calculada a $P/P_0 = 0,97$

^b Volumen microporosidad calculada mediante la ecuación Dubinin- Radushkevich.

^c Volumen microporosidad estrecha ($< 0,7$ nm) calculada a partir de isoterma de adsorción de CO_2 a 273 K mediante la ecuación Dubinin-Radushkevich.

El área superficial (S_{BET}) de los GSEs está en el rango 20-39 m^2g^{-1} (Tabla 2). Los materiales expandidos NFGEs, a excepción de NFGE3, tienen área superficial bastante mayor (85-119 m^2g^{-1}) lo cual, a priori, era de esperar puesto que el óxido de la nanofibra de grafito (ONFG) tiene un valor 6,5 veces mayor que el óxido de grafito (OGS), tal como se puede ver en la Tabla 2. En los materiales tratados a 300°C , el área disminuye respecto a los óxidos precursores, especialmente en el material NFGE3 con un valor < 1 m^2g^{-1} . Este efecto puede estar relacionado con la acusada disminución del



espaciado interlaminar que se produce como consecuencia del tratamiento térmico de los óxidos, como ya se comentó en el párrafo anterior. Sin embargo, el área aumenta de nuevo cuando se aumenta la temperatura de tratamiento (600 y 900 °C).

Como se puede apreciar en la Tabla 2, los materiales grafiticos expandidos preparados tienen baja porosidad (micro y meso), siendo generalmente superior en la serie NFGEs, lo que resulta lógico si se tiene en cuenta que el material de partida (ONFG) presenta mayor S_{BET} y porosidad que OGS. En todo caso y como era de esperar, al igual que ocurría con el área superficial, el volumen de poro disminuye durante el tratamiento de los óxidos a 300 °C, de forma excepcional en el caso de NFGE3 que apenas presenta porosidad, y aumenta, de nuevo, para temperaturas de 600 y 900 °C. La determinación de la microporosidad (poros <0,7 nm) mediante adsorción de CO₂ en el material expandido mencionado (NFGE3) reveló la existencia de un volumen de poro de 0,207 cm³ g⁻¹, lo que confirma la presencia de microporos estrechos en este material.

3.2 Caracterización electroquímica de los materiales grafiticos expandidos

3.2.1 Ciclado galvanostático a baja densidad de corriente

En primer lugar, se realizó un estudio de ciclado galvanostático a una densidad de corriente de 37,2 mA g⁻¹ durante 50 ciclos para electrodos basados en los distintos grafitos expandidos (series GSE y NFGE). Los parámetros electroquímicos más destacados (capacidad de descarga al final del ciclado, capacidad irreversible, retención de la capacidad de descarga al final del ciclado) se muestran en la Tabla 3, mientras que en la Figura 5 se representan las capacidades de descarga y carga frente al número de ciclos para los distintos materiales. Por lo que se refiere a la capacidad irreversible, esto es, la pérdida de capacidad en el primer ciclo de descarga/carga de la batería, los valores están en el rango 60-68 % y 77-85 % para los materiales de las series GSE y NFGE, respectivamente. La capacidad irreversible se debe principalmente a la formación de la capa pasivante (SEI) por descomposición del electrolito sobre la superficie del material anódico en el primer ciclo, también

observada para ánodos carbonosos en LIBs. Por lo general, la formación de SEI suele ser proporcional al área superficial del material (Tabla 2), lo que concuerda con los resultados obtenidos, a excepción de NFGE3 ($C_{irr} = 85 \%$, $S_{BET} < 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), si bien en este caso, la presencia de microporos estrechos puede estar relacionada con su elevada capacidad irreversible. Las capacidades irreversibles de los materiales GSE3 y GSE6 están en el intervalo encontrado para otros materiales de carbono, tales como *hard carbon* y grafitos expandidos (~40-60 %) [21,31] que han sido igualmente investigados como ánodos en SIBs.

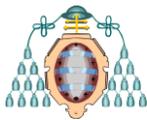
Tabla 2. Parámetros electroquímicos del ciclado galvanostático a 37,2 mAh g⁻¹ de los materiales grafiticos expandidos

Material	C_{desc}^{c1} (mAh g ⁻¹)	C_{desc}^{c2} (mAh g ⁻¹)	C_{desc}^{c50} (mAh g ⁻¹)	C_{irr} (%)	R (%)
GSE3	475	203	150	60	74
GSE6	427	165	127	63	77
GSE9	203	78	58	68	74
NFGE3	448	139	100	77	72
NFGE6	297	100	78	72	75
NFGE9	93	34	25	85	80

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

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

Los mejores resultados en cuanto a la capacidad de descarga al final del ciclado se obtuvieron con los óxidos tratados a 300 y 600 °C, siendo, además, mayores para los materiales GSEs que para NFGEs. Así, se determinaron valores de 150 y 127 mAh g⁻¹ para GSE3 y GSE6, respectivamente, y de 100 y 78 mAh g⁻¹ para NFGE3 y NFGE6. Como se puede observar en la Tabla 3, las capacidades proporcionadas por los materiales expandidos preparados a 900 °C (GSE9 y NFGE9) son muy pequeñas. Estos resultados sugieren que puede existir una correlación entre el contenido de oxígeno de los materiales expandidos preparados y la capacidad que son capaces de proporcionar cuando se utilizan como ánodos en SIBs. Si además se tiene en cuenta que sus distancias interlaminares (excepto en el caso de GSE3), son claramente inferiores a 0,37 nm (Tabla 2), distancia interlaminar teórica a partir de la cual un material con estructura grafitica puede intercalar iones sodio, cabe pensar que una parte importante de la capacidad proporcionada por estos materiales se deba a la reacción superficial de



iones sodio con grupos funcionales que contienen oxígeno [21] y que, por tanto, disminuya a medida que lo hace el contenido en oxígeno (ver Tablas 1 y 3). En consecuencia, los valores de capacidad determinados en este trabajo para los grafitos expandidos preparados son inferiores a los obtenidos a bajas densidades de corriente para materiales de carbono con $d_{002} > 0,37$ nm, como un *hard carbon* [20] o un grafito expandido [21], que proporcionan capacidades reversibles ~ 280 mAh g^{-1} , lo que está de acuerdo con la teoría propuesta.

ciclos, las eficiencias están en el rango 90-97 % dependiendo del material (Fig. 5). Este comportamiento ha sido observado para otros materiales de carbono [32] y puede estar relacionado con reacciones irreversibles y la formación de la SEI que en ánodos de carbono en SIBs suele ser más inestable que en sus análogas LIBs, y dependen en gran medida de la formulación del electrolito, debido, entre otras cosas, a la mayor solubilidad de las sales de sodio frente a las de litio [33]. En el ciclado de los materiales GSE9 y NFG9, las eficiencias máximas fueron del 97 %, lo que denota mayor inestabilidad de la SEI y la presencia de reacciones irreversibles en todos los ciclos.

Las retenciones de capacidad al final del ciclado (R en Tabla 3) son bastante buenas, con valores entre 70 y 80 % de la capacidad de descarga del segundo ciclo en ambas series. Además, la retención de la capacidad tiende a mejorar durante el ciclado, de modo que los valores de R con respecto al ciclo 20 (retención de la capacidad entre los ciclos 20 y 50) es >90 %, lo que puede estar relacionado con el aumento de la eficiencia del ciclado anteriormente comentado.

3.2.2 Mecanismo de interacción con los iones sodio

En la Figura 6, se representa el potencial frente a la capacidad de carga y descarga en los ciclos 1, 2, 10 y 50 para la serie GSE. Estos perfiles son similares a los de la serie NFG, por lo que solo se comentará en detalle la primera de ellas. En los curvas se observa, en primer lugar, que la pendiente de la primera descarga por debajo de 0,7 V vs Na/Na⁺ es menos pronunciada que en el resto de ciclos, lo que está relacionado con la capacidad irreversible de estos materiales debida seguramente a la formación de la SEI a potenciales $<0,7$ V. Por otro lado, los potenciales a los que comienza la intercalación o adsorción de iones Na⁺ en las descargas disminuyen al aumentar la temperatura de tratamiento del óxido, siendo 1,5; 1,2 y 0,7 V vs Na/Na⁺ para GSE3, GSE6 y GSE9. Este efecto puede estar relacionado con el porcentaje de oxígeno de cada material, que disminuye, como ya se ha comentado (ver Tabla 1) en el mismo sentido, puesto que, de acuerdo con un estudio teórico [14], la intercalación de iones Na⁺ en un material de carbono desordenado comienza $\sim 0,7$ V vs Na/Na⁺ y los valores experimentales recogidos en la literatura para distintos materiales a potenciales más elevados, entre 1,2 y 1,5 V vs Na/Na⁺, están

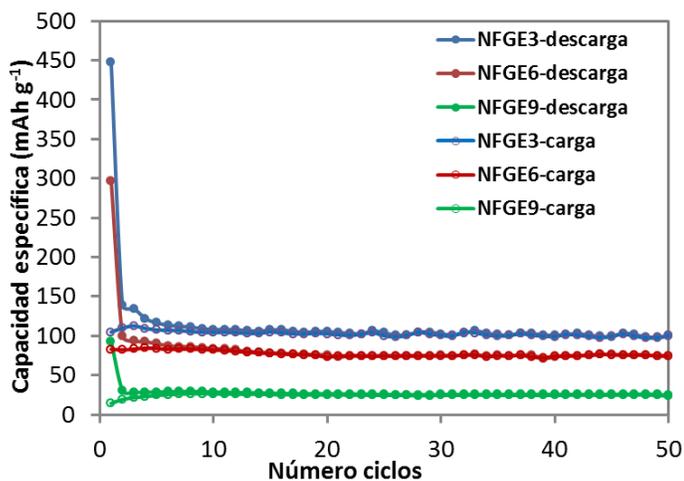
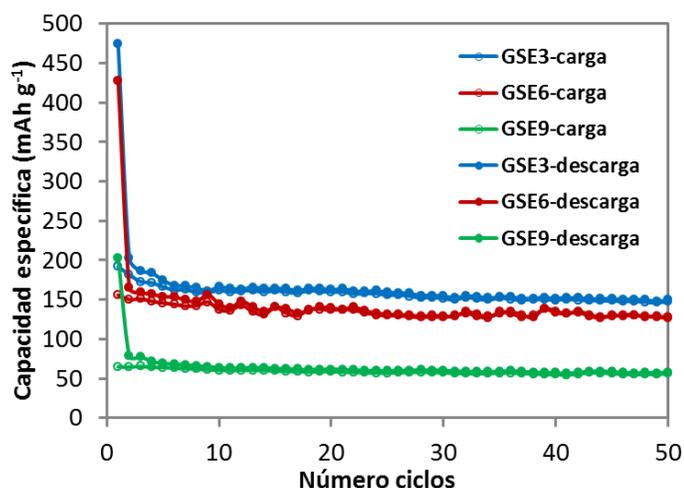


Figura 5. Ciclado galvanostático a $37,2$ mA g^{-1} de los materiales gráfiticos expandidos GSEs y NFGs.

Las eficiencias de ciclo (relación entre capacidad de descarga y la capacidad de carga) alcanzan valores próximos al 100 % después de ~ 20 ciclos para los materiales expandidos GSE3, GSE6, NFG3 y NFG6. Durante los primeros



relacionados con los fuertes enlaces en la superficie inducidos por la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno [14].

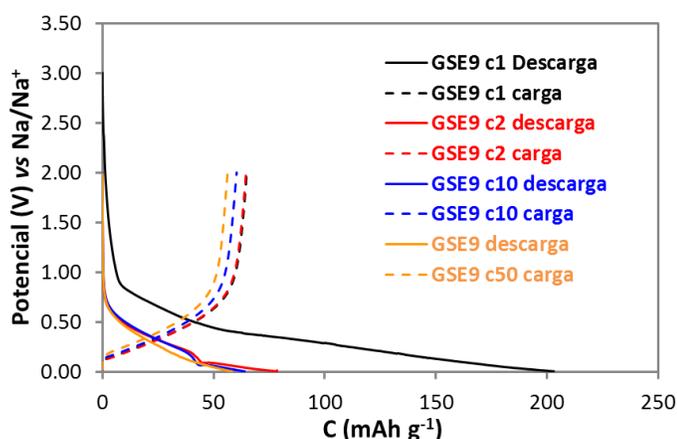
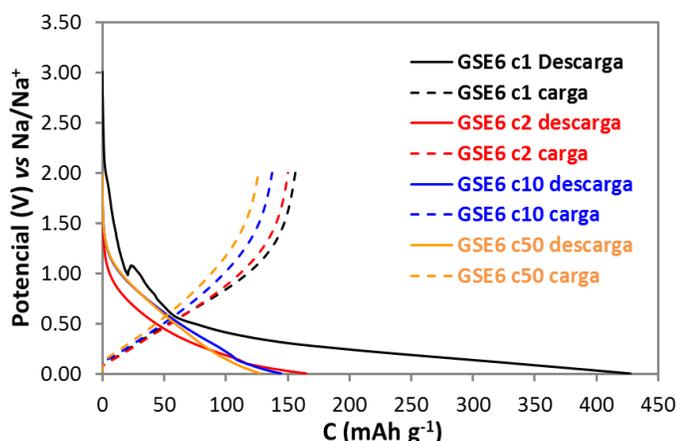
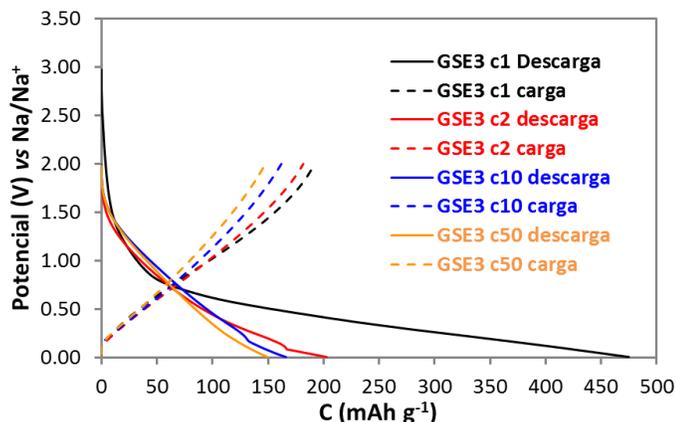


Figura 6. Perfiles de Potencial vs Capacidad en los ciclos 1, 2, 10 y 50 para los grafitos expandidos GSE3, GSE6 y GSE9.

Además, en los materiales aquí estudiados, no se observan *plateaus* por debajo de 0,2 V vs Na/Na⁺, de modo que la pendiente se mantiene prácticamente igual en el perfil de potencial lo que descarta la existencia de nanoporos o nanohuecos internos en el material en los cuales los iones Na⁺ se puedan adsorber, al contrario de lo encontrado en los *hard carbon* [20], asemejándose a los perfiles obtenidos con otros grafitos expandidos estudiados anteriormente en la literatura [21]. Se atribuye la pendiente de potencial a la inserción del sodio entre las láminas gráficas. Las diferencias en el potencial de intercalación se deben al apilamiento turbostrático o desordenado de las láminas gráficas, que no son perfectamente paralelas, lo que provoca una distribución de los potenciales de los lugares de inserción para facilitar que se intercalen más iones.

El metal también puede interactuar con los átomos de hidrógeno terminal, pero la cantidad de hidrógeno de estos materiales es muy baja, aunque a veces es suficiente para afectar el perfil de potencial. Esta puede ser la razón de la existencia de histéresis entre los perfiles de descarga (sodiación) y carga (desodiación), es decir, las diferencias de potencial entre la descarga y la carga a una capacidad dada.

En la Figura 7 se muestran los perfiles de la capacidad diferencial (dC/dE) frente al potencial para los ciclos 1, 2, 10 y 50 de los materiales GSE6 y NFGE6. En estas gráficas se aprecia mejor que en los perfiles potencial-capacidad la formación de la capa pasivante en el primer ciclo por debajo de 0,7 V vs Na/Na⁺. También se puede observar que existen anomalías a potenciales cercanos a 0,2 V vs Na/Na⁺ en los primeros ciclos, consistentes en cambios o fluctuaciones bruscas en el valor de la capacidad diferencial en torno a ese potencial.

Estas anomalías (Fig. 7) pueden estar relacionadas con la presencia de *plating* o electrodeposición de sodio en los primeros ciclos ya que se observa al comienzo de las cargas correspondientes picos de poca intensidad relacionadas con el *stripping* del sodio metal electrodepositado, aunque también podrían estar relacionadas con reacciones de descomposición del electrolito en los primeros ciclos, lo que explicaría que la eficacia de los ciclos no alcance el 99-100 % hasta los ciclos 15-25 en casi todos los casos. En cualquier caso, tanto el pico atribuible al *stripping* de sodio metal en la carga como las anomalías en la



descarga son prácticamente despreciables en el ciclo 50 en estos materiales.

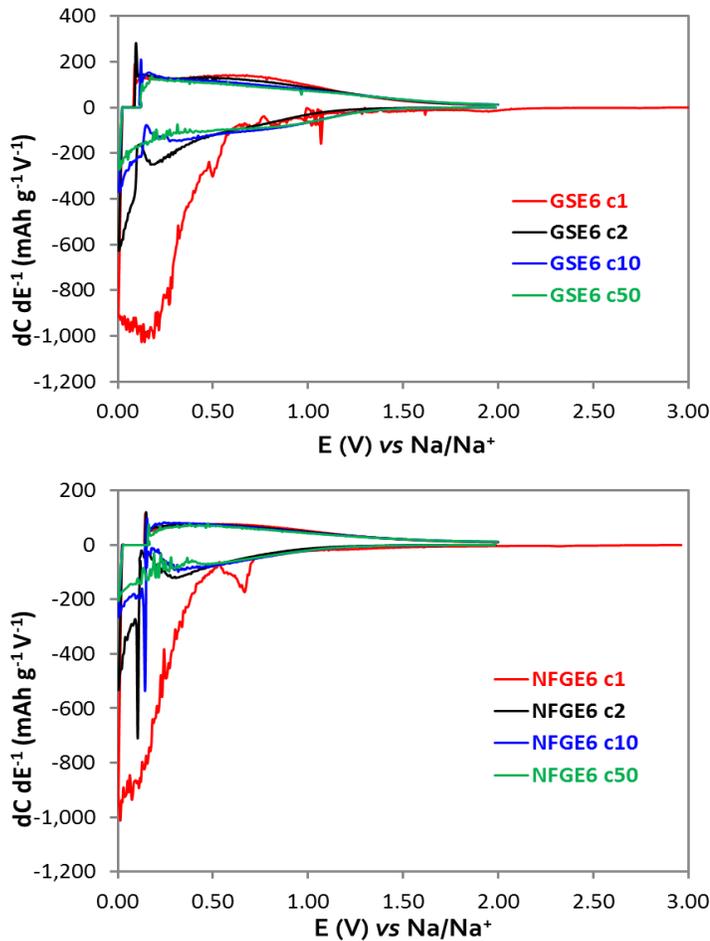


Figura 7. Capacidad diferencial frente a potencial en los ciclos 1, 2, 10 y 50 de los materiales GSE6 y NFGE6.

3.2.3 Ciclado galvanostático a distintas densidades de corriente.

En la Figura 8 se muestran los resultados del ciclado galvanostático a distintas densidades de corriente, entre $18,6 \text{ mA g}^{-1}$ y 372 mA g^{-1} , de los materiales GSE3, GSE6 y NFGE3. Como era de esperar a la vista de los resultados de la Fig. 5, las capacidades de descarga, a cualquiera de las densidades de corriente aplicadas, de los materiales gráficos expandidos GSE3 y GSE6 son mayores. Además, estos dos últimos materiales presentan un comportamiento cinético similar. Así, los valores de la capacidad de descarga tras los diez primeros ciclos a $18,6 \text{ mA g}^{-1}$ son 122, 165 y

175 mAh g^{-1} para NFGE3, GSE3 y GSE6, respectivamente.

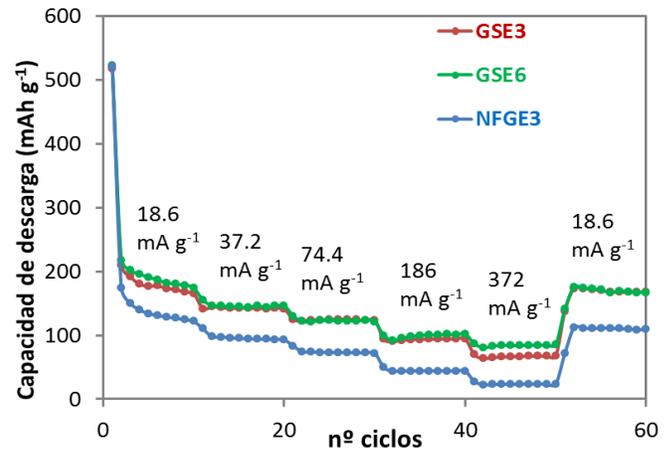
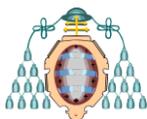


Figura 8. Ciclado galvanostático a distintas intensidades de corriente de los materiales GSE3, GSE6 y NFGE3.

Las retenciones de la capacidad al aumentar la densidad de corriente del ciclado son también más elevadas para los materiales GSEs. Así, se han calculado para estos materiales valores de $R > 70 \%$ a $74,4 \text{ mA g}^{-1}$ frente a $\sim 60 \%$ para NFGE3. A la densidad de corriente más elevada, 372 mA g^{-1} , los materiales GSE6 y GSE3 aún son capaces de retener $\sim 50 \%$ (86 mAh g^{-1}) y 40% de la capacidad inicial, mientras este valor es únicamente del 20% en el caso de NFGE3. Al finalizar el ciclado, a la densidad de corriente inicial, las capacidades de descarga son 122, 165 y 167 mAh g^{-1} para NFGE3, GSE3 y GSE6, respectivamente. Por tanto, estos dos últimos materiales recuperan prácticamente la capacidad inicial ($> 95 \%$ de retención de capacidad), mientras que NFGE3 pierde $\sim 10 \%$.

Posteriormente, en un ciclado prolongado (200 ciclos) a densidad de corriente moderada (100 mA g^{-1}) de los materiales GSE3, GSE6, NFGE3 y NFGE6 (Figura 9) se obtuvieron capacidades al final del ciclado de 85 mAh g^{-1} , 110 mAh g^{-1} , y $\sim 43 \text{ mAh g}^{-1}$, respectivamente, y retenciones de la capacidad inicial bastante elevadas ($78-86 \%$), lo que vuelve a poner de manifiesto que los materiales de la serie GSE, al menos GSE3 y GSE6, tienen mejores prestaciones que los correspondientes de la serie NFGE. Hay que destacar, además, la buena ciclabilidad de GSE6, que proporciona 110 mAh g^{-1} al final del ciclado, siendo el único material con una capacidad reversible final $> 100 \text{ mAh g}^{-1}$. En un estudio previo [21] con grafitos expandidos, a la



misma densidad de corriente, las capacidades reversibles fueron algo superiores ($\sim 180 \text{ mAh g}^{-1}$) y las retenciones de la capacidad $\sim 74\%$ después de 2000 ciclos.

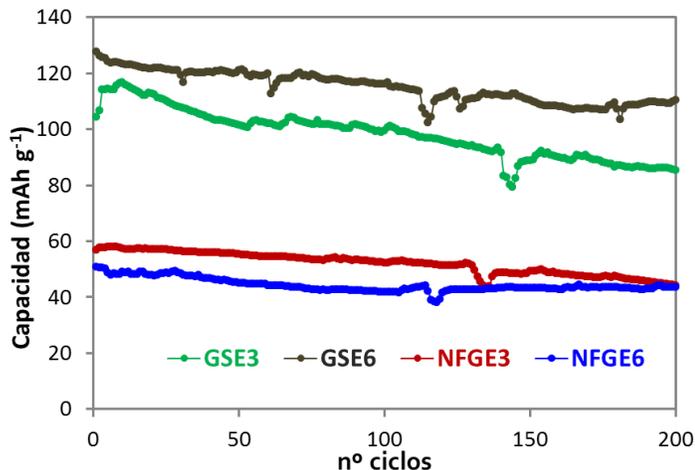


Figura 9. Ciclado galvanostático a 100 mA g^{-1} durante 200 ciclos de los materiales GSE3, GSE6, NFGE3 y NFGE6

A la vista de los resultados a distintas densidades de corriente, se puede concluir que los materiales con mejores prestaciones electroquímicas como ánodos de SIBs en este trabajo son GSE3 y GSE6, si bien, dichas prestaciones son, aún, algo inferiores a las obtenidas para otros grafitos expandidos micrométricos recogidos en la literatura [21]. En general, las NFGEs muestran una elevada capacidad irreversible, y menor capacidad reversible en comparación con los GSEs, incluso a elevadas densidades de corriente, a pesar de su tamaño nanométrico que, *a priori*, facilitaría la difusión de iones Na^+ en su estructura. Estos resultados contrastan con los de otros nanomateriales de carbono de la literatura, que muestran buenas prestaciones a altas densidades de corriente, como por ejemplo, nanofibras de carbono porosas [19], nanofibras de carbono [35] o nanoesferas de carbono huecas [36].

4. CONCLUSIONES

Las prestaciones electroquímicas de los materiales grafíticos expandidos preparados y utilizados en este trabajo como ánodos de SIBs (GSEs y NFGEs) parecen depender, entre otros factores, de la cantidad de oxígeno presente en el

material, siendo las cantidades óptimas entre 13 y 25 % (materiales preparados a partir de los correspondientes óxidos de grafito mediante tratamiento a 300 y 600 °C), así como de la porosidad y área superficial de los mismos, obteniéndose mejores resultados con la serie GSE que tienen áreas superficiales y volúmenes de poros, en general, inferiores a los de la serie NFGE.

Los mejores resultados en cuanto a la capacidad al final del ciclado a baja densidad de corriente ($37,2 \text{ mA g}^{-1}$) se obtuvieron con los materiales grafíticos expandidos GSE3, GSE6, NFGE3 y NFGE6 los cuales suministraron valores de 150, 127, 100 y 78 mAh g^{-1} , respectivamente. En todos los casos, las capacidades son mayores en la serie GSE que en NFGE. Debido a que las distancias interlaminares para los algunos de los materiales son $< 0,37 \text{ nm}$, gran parte de la capacidad se debe a la reacción superficial de los iones sodio con los grupos funcionales que contienen oxígeno, pudiendo establecerse una relación directa entre porcentaje de oxígeno y capacidad final para estos materiales.

Los potenciales a los cuales comienza la intercalación o adsorción de iones Na^+ en los materiales estudiados durante la descarga siguen la secuencia $\text{GSE3} > \text{GSE6} > \text{GSE9}$, esto es, al aumentar la temperatura de tratamiento del óxido de grafito precursor de estos materiales, o lo que es lo mismo, al disminuir el contenido de oxígeno en el material. Además, en los materiales aquí estudiados, no se observan *plateaus* por debajo de 0,2 V vs Na/Na^+ , descartando así la existencia de nanoporos o nanohuecos internos en los que se puedan adsorber los iones Na^+ .

Los mejores resultados a elevadas densidades de corriente en términos de capacidad proporcionada y retención de la capacidad se obtuvieron con el material GSE6, de modo que, incluso tras un ciclado prolongado (200 ciclos) a densidad de corriente moderada (100 mA g^{-1}) suministra una capacidad específica $> 100 \text{ mAh g}^{-1}$.

5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se ha realizado en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR), perteneciente al CSIC. Quiero agradecer a los Drs. Alberto Ramos, Ignacio Cameán, Ana B. García y a la Ingeniera Químico Nuria Cuesta Pedrayes del Grupo de Investigación MATENERCAT la gran ayuda que me



han brindado para llevar a cabo este trabajo y por darme la oportunidad de participar en su grupo de investigación.

6. REFERENCIAS

[1] Symposium ELECTRICITY AND VEHICLES: ONE WORLD IN THE FUTURE, UIMP, Santander, 2014.

[2] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson; Sodium-Ion Batteries; *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23, 947-958.

[3] H. Pan, Y.-S. Hu, L. Chen; Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage; *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 2338-2360.

[4] Y. Kim, K.-H. Ha, S.M. Oh, K.T. Lee; High-Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries; *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 11980-11992.

[5] <http://www.frost.com/prod/servlet/press-release.pag?docid=274194514>

[6] A. Patel; Lithium-ion batteries: component materials; *CEP Magazine*, 2013, 54.

[7] T. G. Goonan; Lithium use in batteries; *USGS*, 2012.

[8] G. M. Clarke; Lithium-ion batteries: raw materials considerations; *CEP Magazine*, 2013, 44.

[9] Y. Kim et al; High-Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries; *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 11980-11992.

[10] V. Palomares et al; Update on Na-based battery materials. A growing research path; *Energ. Environ. Sci.*, 2013, 6, 2312-2337.

[11] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba; Research Development on Sodium-Ion Batteries; *Chem. Rev.*, 2014, 114 (23), 11636-11682.

[12] A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J.-M. Tarascon and M. Rosa Palacín; In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries; *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 8572-8583.

[13] Y. Cao et al; Sodium Ion Insertion in Hollow Carbon Nanowires for Battery Applications; *Nano Lett.*, 2012, 12, 373-3787.

[14] P.-C. Tsai, S.-C. Chung, S.-K. Lin, A. Yamada; Ab initio study of sodium intercalation into disordered carbon; *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9763-9768.

[15] R. Alcantara, J.M. Jimenez-Mateos, P. Lavela, J. L. Tirado; Carbon black: a promising electrode material for sodium-ion batteries; *Electrochem. Commun.*, 2001, 3, 639-642.

[16] A. Ponrouch, A.R. Goni, M.R. Palacin; High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte; *Electrochem. Commun.*, 2013, 27, 85-88.

[17] W. Li, L. Zeng, Z. Yang, L. Gu, J. Wang, X. Liu, J. Cheng, Y. Yu; Free-standing and binder-free sodium-ion electrodes with ultralong cycle life and high rate performance based on porous carbon nanofibers; *Nanoscale*, 2014, 6, 693-698.

[18] Y.-X. Wang, S.-L. Chou, H.-K. Liu, S.-X. Dou; Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage; *Carbon*, 2013, 57, 202-208.

[19] T. Chen, L. Pan, T. Lu, C. Fu, D. H. C. Chua, Z. Sun; Fast synthesis of carbon microspheres via a microwave-assisted reaction for sodium ion batteries; *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 1263-1267.

[20] D.A. Stevens, J.R. Dahn; High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries; *J Electrochem. Soc.*, 2000, 147, 1271-1273.

[21] Y. Wen, K. He, Y. Zhu, F. Han, Y. Xu, I. Matsuda, Y. Ishii, J. Cumings, C. Wang; Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries; *Nat. Commun.*, 2014, 5, #4033.

[22] V.L. Chevrier, G. Ceder; Challenges for Na-ion negative electrodes; *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158, 3797-3997.

[23] A. Ramos, I. Cameán, N. Cuesta, A.B. García; Graphitized stacked-up carbon nanofibers as anode materials for lithium-ion batteries; *Electrochim. Acta*, 2014, 146, 769-775.

[24] W.S. Hummers Jr., R.E. Offeman; Preparation of Graphitic Oxide; *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1339-1339.

[25] J. Biscoe, B.E. Warren; An X-Ray Study of Carbon Black; *J. Appl. Phys.*, 1942, 13, 364-371.

[26] M.M. Dubinin; The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surface; *Chem. Rev.*, 1960, 60, 235-241.

[27] C.-I. Chang, K.-H. Chang, H.-H. Shen, C.-C. Hu; A unique two-step Hummers method for fabricating low-defect graphene oxide nanoribbons through



exfoliating multiwalled carbon nanotubes; J. Taiwan Inst. Chem. E., 2014, 45, 2762-2769.

[28] D. Long, J.-Y. Hong, W. Li, J. Miyawaki, L. Ling, I. Mochida, S.-H. Yoon, J. Jang; Fabrication of Uniform Graphene Discs via Transversal Cutting of Carbon Nanofibers; ACS Nano, 2011, 5, 6254-6261.

[29] D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour; Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons; Nature, 2009, 458, 872-876.

[30] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez; Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide; Carbon, 2013, 52, 476-485.

[31] C. Bommier, W. Luo, W.-Y. Gao, A. Greaney, S. Ma, X. Ji; Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements; Carbon, 2014, 76, 165-174.

[32] S. Li, J. Qiu, C. Lai, M. Ling, H. Zhao, S. Zhang; Surface capacitive contributions: Towards high rate anode materials for sodium ion batteries; Nano Energy, 2015, 12, 224-230.

[33] A. Ponrouch, D. Monti, A. Boschini, B. Steen, P. Johansson, M.R. Palacín; Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries; J. Mater. Chem. A., 2015, 3, 22-42.

[34] P. Thomas, D. Billaud; Electrochemical insertion of sodium into hard carbons; Electrochim. Acta, 2002, 47, 3303-3307.

[35] Y. Liu, F. Fan, J. Wang, Y. Liu, H. Chen, K. L. Jungjohann, Y. Xu, Y. Zhu, D. Bigio, T. Zhu, C. Wang; In Situ Transmission Electron Microscopy Study of Electrochemical Sodiation and Potassiation of Carbon Nanofibers; Nano Lett., 2014, 14, 3445-3452.

[36] K. Tang, L. Fu, R.J. White, L. Yu, M.-M. Titirici, M. Antonietti, J. Maier; Hollow Carbon Nanospheres with Superior Rate Capability for Sodium-Based Batteries; Adv. Energy Mater., 2012, 2, 873-877.