

## El carbono en la nueva generación de baterías de ion-litio

S.L. Flores-López,\* I. Cameán, N. Rey-Raap, A.B. García, A. Arenillas

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC). Grupo de Investigación de Materiales para Energía, Medio Ambiente y Catálisis (MATENERCAT), 33011, Oviedo.

samantha.f@incar.csic.es

Palabras clave: almacenamiento de energía, baterías ion-litio, silicio, materiales de carbono.

### Introducción

Las baterías de ion litio (LIBs) son dispositivos de almacenamiento de energía comercialmente establecidos debido a su alta densidad de energía y baja autodescarga [1]. Comúnmente emplean grafito como material activo en el ánodo, sin embargo, su capacidad teórica ( $372 \text{ mAh g}^{-1}$ ), que disminuye al aumentar la intensidad de corriente de trabajo, no es suficiente para satisfacer la creciente demanda de energía en determinadas aplicaciones [1]. Entre los materiales de ánodo alternativos está el silicio cristalino (cSi), que a pesar de su gran capacidad teórica ( $3579 \text{ mAh g}^{-1}$ ), presenta una alta inestabilidad (debida a enormes cambios de volumen durante la inserción/desinserción de los iones  $\text{Li}^+$ ) y baja conductividad eléctrica. Por ello, el desarrollo de materiales compuestos Si/C se estudia como una estrategia que permite combinar la elevada capacidad del cSi con la habilidad de la matriz carbonosa de absorber dichos cambios de volumen, aportando estabilidad al electrodo e incrementando, al mismo tiempo, su conductividad eléctrica [2].

En base a ello, en este trabajo se han estudiado como ánodos en LIBs composites Si/C preparados mediante un método rápido y de bajo coste, empleando diferentes xerogeles de carbono grafitizados (como matriz de carbono) y/o cantidades de cSi, determinándose la influencia de ambos componentes en sus prestaciones electroquímicas. El objetivo final es obtener ánodos con elevadas capacidades y larga vida útil que, además, puedan ser aplicados a altas intensidades de corriente.

### Experimental

Dos materiales de carbono, con y sin grafeno añadido, se sintetizaron mediante la metodología sol-gel a partir de mezclas de resorcinol (Indspec 99%)-formaldehído (Merck 37%), empleando suspensión de óxido de grafeno (GO 5 mg/ml) o agua como disolvente, y NaOH como catalizador. Las relaciones molares entre los reactivos se ajustaron para obtener un tamaño de poro similar ( $\sim 300 \text{ nm}$ ), y ambos materiales se trataron en atmósfera inerte a  $2800 \text{ }^\circ\text{C}$  para promover el ordenamiento estructural, obteniendo los materiales GXGO y GX. A partir de ellos, se prepararon composites  $p\text{Si}/\text{GXGO}$  o  $p\text{Si}/\text{GX}$  mediante mezclas físicas con cSi comercial (p, contenido porcentual de cSi 20-50%), dispersando ambos componentes en 2-propanol a  $70^\circ\text{C}$  mediante agitación mecánica hasta evaporar el disolvente. Las matrices de carbono GXGO y GX se caracterizaron mediante isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , porosimetría de Hg, XRD y conductividad eléctrica. Los composites Si/C se analizaron mediante SEM-EDX para determinar su morfología, composición y la dispersión del cSi. La evaluación electroquímica de los diferentes composites se realizó mediante ciclos galvanostáticos a una densidad de corriente de  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  y un rango de potencial de 0.01-0.9 V. Para ello, se prepararon electrodos de trabajo con un 70% en peso de material activo Si/C, empleando NaCMC como ligante (20%) y CB como agente conductor (10%). Se colocaron en semipilas Swagelok, con una pastilla de Li metálico como contraelectrodo y  $\text{LiPF}_6$  1 M en EC:DEC (1:1 p:p) + 1-5 %p/p de VC como electrolito. Como referencia, se utilizó el material compuesto Si/C comercial Xiamen S400.

### Resultados y discusión

Los materiales de carbono GXGO y GX presentaron tamaño de poro ( $\sim 300 \text{ nm}$ ) y área superficial ( $62 \pm 12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) comparables. No obstante, la incorporación de GO favoreció el ordenamiento estructural de GXGO, generando un mayor número de dominios grafiticos y un incremento en su conductividad eléctrica del 50% con respecto a GX. Al evaluar las prestaciones electroquímicas de los composites con diferente matriz carbonosa la misma cantidad de cSi (30 %), se observó que aquellos con GXGO (30Si/GXGO) proporcionaban mayor capacidad (Figura 1a). Además, en comparación con el material comercial Xiamen S400, formado por cSi recubierto con carbono, quedó claro que la adecuada dispersión de cSi en una matriz de carbono interconectada supone una alternativa más apropiada para mejorar la capacidad de los ánodos basados en composites Si/C (ver gráfico y SEM de la Figura 1a). Por tanto, el efecto del contenido de cSi se evaluó empleando GXGO como matriz (Figura 1b). Como era de esperar, la capacidad inicial del electrodo aumentó con la cantidad de cSi. No obstante, el comportamiento de 40Si/GXGO dejó ver que un alto porcentaje de cSi puede exceder la capacidad estabilizante de la matriz carbonosa, resultando en una pérdida continua de la capacidad del electrodo durante el ciclado.

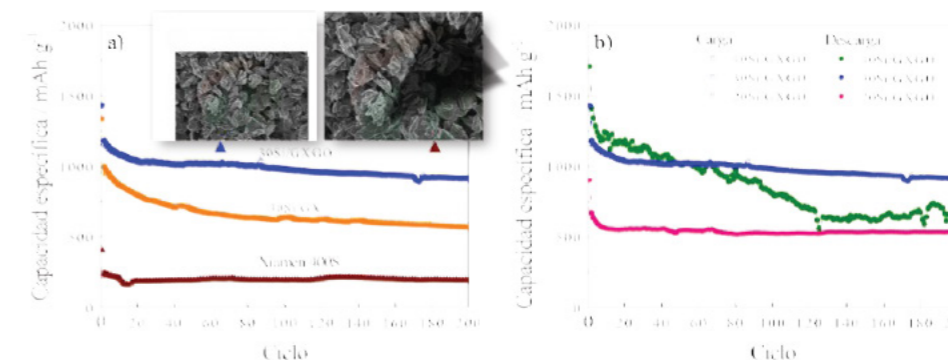


Figura 1. Capacidad específica vs. número de ciclo de electrodos Si/C (a) con diferentes matrices carbonosas y (b) contenidos de cSi.

### Conclusiones

Los composites Si/C formados por cSi disperso en un xerogel de carbono grafitizado como matriz carbonosa, muestran buenas prestaciones como ánodos en LIBs tanto en términos de capacidad como de estabilidad. Para su óptimo resultado electroquímico, se observó que la presencia de rGO en la matriz carbonosa aporta una estructura capaz de contrarrestar los cambios de volumen e incrementar la conductividad eléctrica, mientras que el contenido porcentual cSi debe mantenerse en torno al 30% para obtener altas capacidades sin comprometer la estabilidad del electrodo a lo largo del ciclado.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación de España y de la Unión Europea NextGeneration EU/PRTR (PID2020-113001RB-I00 MCIN/AEI-10.13039/501100011033), así como la otorgada por el Principado de Asturias (mediante IDI/2021/000031 y Programa Severo Ochoa de SFL). NRR agradece la financiación del proyecto MetGel a través del Programa Horizon-MSCA-2021-PF-01-01.

### Referencias

- [1] M. Armand, P. Axmann, D. Bresser, et. al. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments, *Journal of Power Sources*, 2020; 479:228708.
- [2] X. Zhao, V.-P. Lehto, Challenges and prospects of nanosized silicon anodes in lithium-ion batteries, *Nanotechnology*, 2021; 32:042002.