

Aplicaciones del grafeno en sistemas de almacenamiento de energía

Iván Esteve-Adell, Mayte Gil-Agustí, Leire Zubizarreta Saenz de Zaitegui, Alfredo Quijano-López y Marta García-Pellicer

Resumen: La transición energética actual hacia energías renovables, junto con la creciente demanda de dispositivos electrónicos inteligentes, requiere del desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía que posean mayores capacidades y con funcionalidades hechas a medida. El grafeno, gracias a sus extraordinarias propiedades electrónicas y mecánicas, tiene potencial para revolucionar los dispositivos de almacenamiento de energía. En este contexto en la presente revisión, se destacan los principales avances en sistemas de almacenamiento de energía basados en grafeno, resumiendo los beneficios que aporta este material en las baterías de Li-ion y supercondensadores.

Palabras clave: Almacenamiento de energía, baterías, eficiencia energética, grafeno.

Abstract: The increase of renewable energy consumption, together with the growing demand of smart electronic devices, requires the development of energy storage systems with potential to store power over long duration of time and tailor-made functionalities. Graphene, due to its extraordinary electronic and mechanical properties, has the potential to revolutionize energy storage devices. In the present review, the main advances in graphene-based energy storage systems are highlighted, summarizing the benefits that this material brings in Li-ion batteries and supercapacitors.

Keywords: Batteries, energy efficiency, energy storage, graphene.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el almacenamiento energético, es un área de investigación de creciente interés. Esto es debido al agotamiento de los combustibles fósiles, junto con la realidad del calentamiento global, que requiere la búsqueda de fuentes de energía renovables que puedan satisfacer la creciente demanda de energía de una forma más sostenible. Para ello se necesitan sistemas de almacenamiento de energía eficientes que permitan la gestión de la misma en función de la producción y la demanda en cada momento. Por otro lado, el extraordinario aumento de los dispositivos

electrónicos portables junto con los vehículos eléctricos ha provocado un aumento de la demanda de recursos energéticos de gran energía y potencia y con capacidad de deformación.

Uno de los dispositivos de almacenamiento de energía más empleados son las baterías de ion litio recargables (LIBs, de sus siglas en inglés; *Lithium Ion Batteries*), debido a la gran cantidad de energía que pueden almacenar por unidad de peso y volumen, pero al mismo tiempo proporcionando los niveles de potencia adecuados requeridos en muchas aplicaciones (Figura 1). Sin embargo, tal y como se muestra en el diagrama de Ragone (Figura 2), las baterías



I. Esteve-Adell¹



M. Gil-Agustí¹



L. Zubizarreta¹



A. Quijano-López^{1,2}



M. García-Pellicer¹

¹ Instituto Tecnológico de la Energía (ITE), Av. Juan de la Cierva, 24, Parque Tecnológico de Valencia, 46980, Paterna, Valencia (Spain)

² ITE, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n Edificio 6C, 46022, Valencia (Spain)

C-e: ivan.esteve@ite.es

Recibido: 03/07/2020. Aceptado: 03/11/2020.

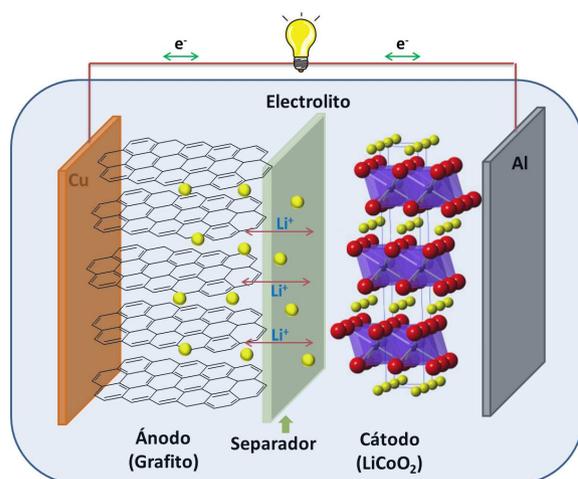


Figura 1. Esquema del funcionamiento básico de una batería de ion-litio

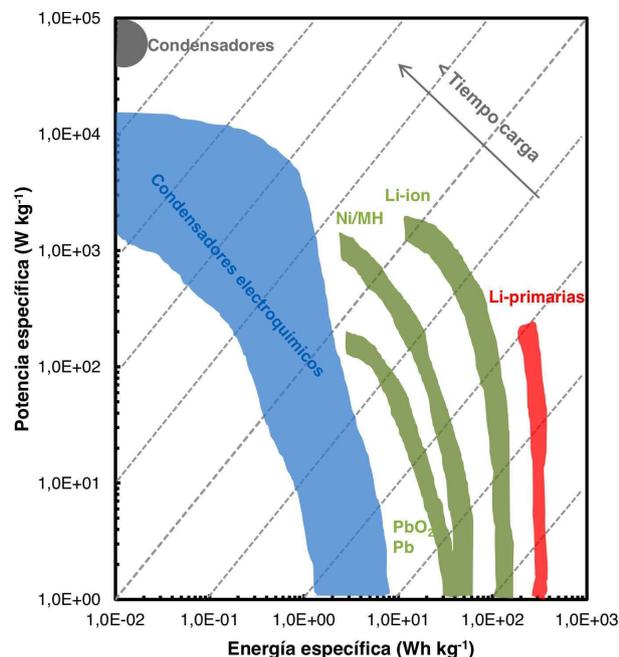


Figura 2. Diagrama de Ragone de diferentes tecnologías de almacenamiento electroquímico

de litio-ion poseen mayor densidad de energía que otras tecnologías maduras tales como las baterías de plomo, Ni-metal hidruro o los supercondensadores pero sufren de una baja densidad de potencia ($<1 \text{ kW kg}^{-1}$). Sin embargo, en el caso de los supercondensadores (SCs, de sus siglas en inglés; *Supercapacitors*) ocurre lo contrario, proporcionan densidades de potencia elevadas ($\sim 10 \text{ kW kg}^{-1}$) pero bajas densidades energéticas ($5\text{-}10 \text{ Wh kg}^{-1}$).^[1,2] Estos dos tipos de dispositivos son complementarios en términos de densidad de energía y densidad de potencia.

Pese a que tanto las LIBs como los SCs han sido ampliamente usados en multitud de dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos o híbridos, entre otros, estos sistemas de almacenamiento de energía todavía presentan importantes retos por resolver:

- Mejora de prestaciones como la densidad de energía y potencia.
- Operación eficiente bajo condiciones medioambientales extremas como bajas temperaturas o grandes altitudes.
- En determinadas aplicaciones disposición de funcionalidades como ser deformables, auto-reparables, auto-recargables, responder a un estímulo o tener memoria de forma.^[3,4,5,6]

La tendencia de desarrollo de la nueva generación de dispositivos de almacenamiento de energía, está enfocada a la incorporación de funciones hechas a medida para proporcionar soluciones y mitigar estos retos.

En este contexto, surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales capaces de satisfacer las necesidades

que presentan actualmente este tipo de dispositivos energéticos. El grafeno, como material bidimensional (2D) de espesor atómico, formado por átomos de carbono en un ordenamiento hexagonal, se ha postulado como un candidato a satisfacer estos retos, debido a sus excepcionales propiedades fisicoquímicas.

En esta revisión, se van a resumir los avances más recientes en materiales basados en grafeno para aplicaciones en sistemas de almacenamiento electroquímico de energía. En primer lugar se repasan los desarrollos de la nueva generación de baterías de ion-litio con grafeno, el potencial que presenta este material para la tecnología litio-azufre y los avances en baterías deformables. En segundo lugar, se describen los avances en SCs basados en grafeno. Finalmente se discuten los retos que se presentan para estos dispositivos de almacenamiento de energía basados en grafeno junto con la tendencia futura de desarrollo.

EL GRAFENO EN ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Con el paso de los años, las tecnologías de almacenamiento electroquímico han ido evolucionando. Existen tecnologías más maduras como las baterías ácidas o alcalinas con baja densidad energética y elevada toxicidad, otras muy bien establecidas en la actualidad, pero con potencial para evolucionar a la nueva generación, como son las baterías de litio ion, y otras en fase de desarrollo como la tecnología litio-azufre, ion-sodio o metal-aire. Es precisamente en el desarrollo de la nueva generación de baterías de ion-litio y en las nuevas tecnologías de baterías actualmente en fase de investigación, donde es necesario el empleo de materiales novedosos que aporten mejoras a las tecnologías ya establecidas.

En este sentido, en los últimos años, han aparecido un gran número de publicaciones estudiando las aplicaciones del grafeno en estos dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía. Se han empleado diferentes tipos de grafeno en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía, desde el grafeno prístino, obtenido a partir de exfoliación de grafito, hasta el óxido de grafeno (GO) u óxido de grafeno reducido (rGO), fáciles de exfoliar en un amplio abanico de disolventes (Figura 3).

En los sistemas de almacenamiento de energía, el grafeno puede actuar como material activo o como componente inactivo. Se considera que actúa como material activo cuando forma parte del mecanismo de almacenamiento de energía. Esto puede ser desde acoger iones (como Li^+ o Na^+ en baterías metal-ion), hasta almacenar cargas electrostáticas en el electrodo de doble capa (como en los condensadores de doble capa), o actuando como catalizador en baterías metal-aire. Sin embargo, el grafeno también puede jugar un rol importante en los dispositivos de almacenamiento de energía incluso sin estar activamente involucrado

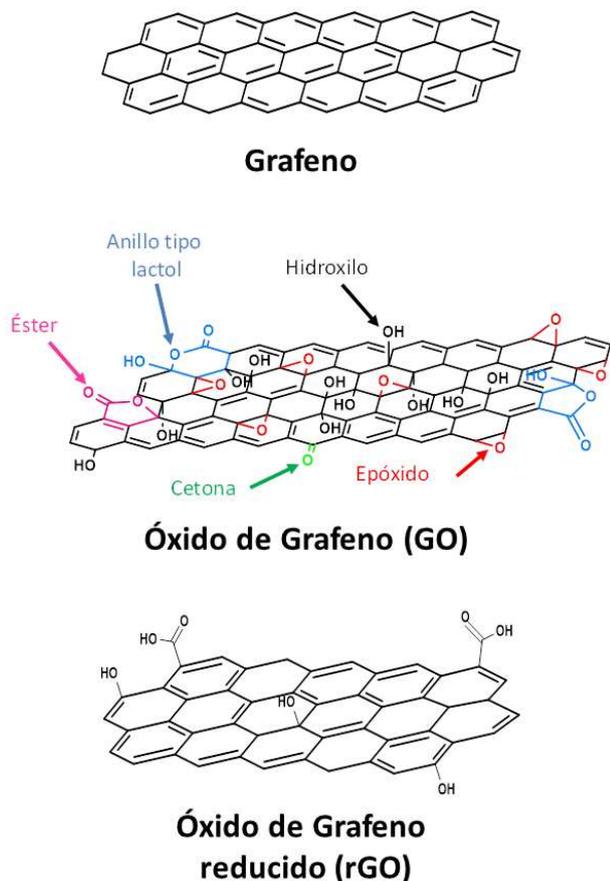


Figura 3. Esquema de la estructura molecular del grafeno, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido

en la reacción electroquímica. Gracias a su elevada conductividad eléctrica, se ha propuesto como agente conductor en electrodos de baterías de metal-ion, así como matriz encapsuladora, por ejemplo, en baterías de litio-azufre. Además, su elevada conductividad térmica puede ser ventajosa para la disipación del calor que se pueda generar en caso de una sobrecarga. Esto por tanto, generará una mejora en la seguridad de los dispositivos.

BATERÍAS BASADAS EN GRAFENO

El grafeno es un material con elevada conductividad, ligero y anticorrosivo, calificándose como una alternativa ideal para la mejora del funcionamiento de las baterías. Además, las baterías tradicionales, generalmente son poco deformables, difíciles de miniaturizar y con falta de respuesta ante estímulos externos. Sin embargo, el grafeno permite la fabricación de baterías novedosas con las funciones mencionadas anteriormente. A continuación se describen resultados de trabajos realizados sobre aplicación del grafeno en diferentes tipos de baterías.

Baterías Li-ion con grafeno

En las baterías de ion-litio, el grafeno puede actuar como material activo en el proceso de intercalado de iones Li^+ . Según algunos estudios teóricos, un ánodo formado por láminas de grafeno de una sola capa, puede intercalar el doble de iones Li^+ comparado con un ánodo de grafito convencional. El almacenamiento de un ion litio en cada una de las caras de una lámina de grafeno da lugar a una estequiometría Li_2C_6 que proporciona una capacidad específica de 744 mAh g^{-1} , siendo el doble de la del grafito (372 mAh g^{-1}).^[7] A diferencia del grafito, donde el litio es intercalado entre láminas apiladas, láminas de grafeno de una sola capa pueden almacenar teóricamente iones Li^+ mediante mecanismos de adsorción sobre la superficie o los nanoporos que existen entre las láminas dispuestas de forma aleatoria.

Uno de los materiales más estudiados en almacenamiento de litio-ion, es el rGO.^[8] Durante la primera inserción de Li^+ , el rGO exhibe unos valores de capacidad muy elevados ($>2.000 \text{ mAh g}^{-1}$), por encima de la capacidad teórica para una lámina de grafeno. Sin embargo, esta elevada capacidad no puede ser totalmente liberada tras la inserción debido a la significativa irreversibilidad de la primera etapa de inserción del Li^+ . Este fenómeno se puede atribuir principalmente a la capa de pasivación que produce el electrolito en torno a las partículas activas, que es conocida con “Interface sólida de electrolito” (SEI, de sus siglas en inglés Solid Electrolyte Interface). Tal y como puede verse en la Figura 4, esta interfaz sólida de electrolito depende del área superficial específica del material. Por tanto, el grafeno, al tener una elevada área superficial específica, en comparación con el grafito, presenta una elevada capacidad irreversible inicial. En los siguientes ciclos de de-inserción, el grafeno sí que muestra una elevada capacidad reversible.

Para la preparación de este tipo de electrodos, se ha empleado en la mayoría de los casos, el grafeno modificado químicamente (como el rGO a partir de la reducción de GO), sin embargo, también se ha reportado el grafeno obtenido por exfoliación en fase líquida (LPE de sus siglas en inglés Liquid Phase Exfoliation) como un material con mucho potencial para producir electrodos para baterías de ion Li.^[9] Hassoun *et al.* reportaron electrodos basados en tintas de grafeno soportadas sobre electrodos de Cu alcanzando capacidades específicas de $1.500 \text{ mA h g}^{-1}$ a un ratio de corriente de 100 mA g^{-1} , y capacidades específicas de 650 mA h g^{-1} a un ratio de corriente de 700 mA g^{-1} durante 150 ciclos, trabajando en configuración de semi-celda. Mediante el balance de la composición de la celda y suprimiendo la capacidad irreversible inicial del ánodo, debida a la descomposición del electrolito en la superficie del electrodo, reportaron un comportamiento óptimo de la batería con una capacidad específica de 165 mA h g^{-1} , una densidad energética estimada de 190 W h kg^{-1} , con más de 80 ciclos de carga y descarga.

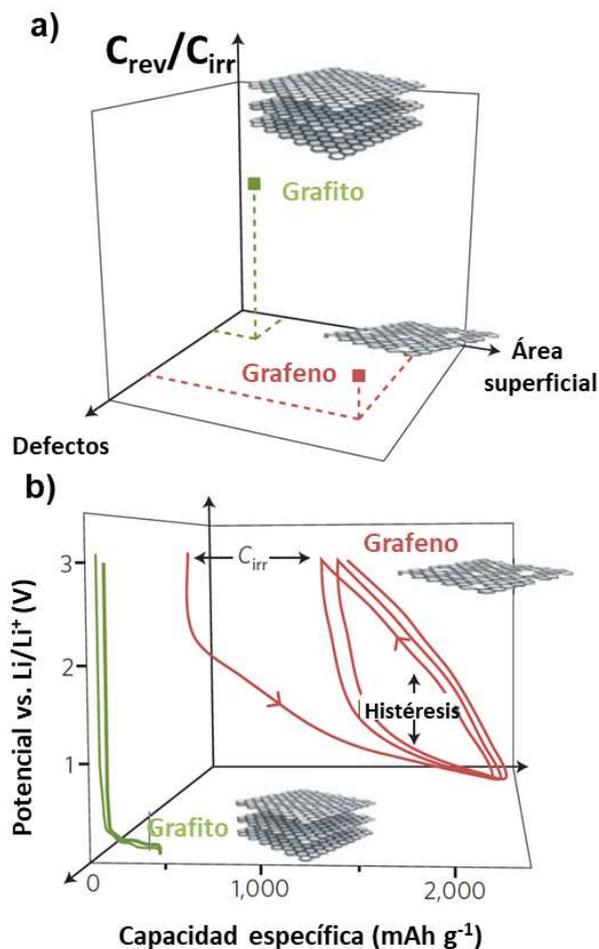


Figura 4. Características del grafeno y grafito en ánodos de baterías de ion litio. (a) Correlación de la cantidad de defectos, área superficial específica y la relación entre la capacidad reversible (C_{rev}) e irreversible (C_{irr}) durante el primer ciclo de carga/descarga. (b) Perfiles de voltaje típicos para el grafito y grafeno durante un corriente constante de inserción de Li^+ /des-inserción^[7]

Pese a los resultados prometedores descritos para el grafeno como material único en la preparación de electrodos para baterías de ion-litio, todavía existen algunos parámetros que deben ser optimizados, como es el desarrollo de estrategias efectivas para prevenir el consumo de iones litio que se produce en el primer ciclo, además de evitar la reagrupación de las láminas de grafeno. Para ello, se propone llevar a cabo una pre-litiación, funcionalización de la superficie de forma controlada o el empleo de composites como estrategias prometedoras para la mejora del funcionamiento de estos sistemas empleando grafeno.

El desarrollo de materiales compuestos o híbridos con grafeno es la solución más empleada para superar las limitaciones en almacenamiento energético y ciclado que muestra el grafeno como único material activo en el desarrollo de ánodos para baterías. La adición de materiales electroactivos, como por ejemplo, nanopar-

tículas metálicas o de óxidos metálicos (SnO_2 , nanopartículas de Si, TiO_2 , Fe_3O_2 o Co_3O_4) ayudan a mejorar los procesos de inserción o reacciones de conversión con el litio, permitiendo aumentar considerablemente las capacidades de almacenamiento y la estabilidad de ciclado de los ánodos.

Durante la preparación de los composites, el grafeno puede actuar como soporte donde hacer crecer los nanomateriales electroactivos, y esto favorece que las láminas de grafeno estén menos afectadas por la aglomeración durante la preparación del electrodo y durante los ciclos. Además, el grafeno gracias a su elevada conductividad eléctrica, mejora la conductividad de los electrodos. Los resultados obtenidos con ánodos compuestos por composites de grafeno, son muy esperanzadores de cara al desarrollo de baterías de ion litio de elevada energía incluso futuras aplicaciones en dispositivos llevables de almacenamiento de energía electroquímicos. Algunos de los materiales compuestos de grafeno para el desarrollo de electrodos negativos en baterías, con resultados prometedores en términos de capacidad reversible descritos en bibliografía, son $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ (1.500 mAh g^{-1}),^[10] nanopartículas de Si/rGO (1150 mAh g^{-1}),^[10] rGO co-dopado con N y S (900 mAh).^[11] y SnO_2/rGO (700 mAh g^{-1}).^[12] Sin embargo, la optimización de la disposición estructural y la distribución de la relación de peso entre los componentes del composite son determinantes para conseguir una buena actividad electroquímica y un largo ciclo de vida.

El grafeno también se puede emplear como aditivo conductor en cátodos para baterías. Los ciclos de vida y la capacidad de estos materiales, generalmente están limitados por su baja conductividad eléctrica. En este sentido, el grafeno puede introducir esa conductividad eléctrica necesaria para mejorar el rendimiento de los cátodos.

Kucinskis *et al.*,^[13] revisaron el estado del arte de los materiales catódicos basados en grafeno. En la mayoría de los trabajos reportados, se emplea el GO como material de partida para generar la red de grafeno conductora. Posteriormente, se lleva a cabo una reducción del GO para obtener rGO de forma simultánea con el dióxido de manganeso, precursor de las baterías de ion-litio basadas en óxido de manganeso (LMO, de sus siglas en inglés, Lithium ion manganese oxide battery) para obtener el material compuesto basado en grafeno, en una síntesis en un paso. Este método de síntesis permite la formación de partículas de LMO pequeñas directamente sobre la matriz de rGO, favoreciendo una mejor difusión del litio. Además, se ha reportado que la red tridimensional de rGO es capaz de prevenir la disolución del LMO, aumentando de esta forma la vida útil de las baterías. Así pues, en comparación con los aditivos de carbón convencionales, el rGO ha llegado a observar un aumento de la capacidad de descarga en un 160% (con el mismo ratio de corriente).

Tabla 1. Resumen capacidades descritas para diferentes sistemas en baterías de ion litio^[4]

Material	Capacidad específica (mAh g ⁻¹)	Densidad de corriente (mA g ⁻¹)
Cátodos		
LiCoO ₂ comercial	140	N/A
Sulfuro/GO	950	168
Sulfuro/rGO	600	334
Li ₃ VO ₄ /rGO	223	8.000
LiMn _{0.75} Fe _{0.25} PO ₄ /GO	107	8.500
Ánodos		
Grafito comercial	372	N/A
Electrodo de rGO	955	N/A
Electrodo de rGO	1.200	100
Electrodo rGO	820	N/A
Composite grafeno-PANI	800	N/A
CMG electrodo	528 298	50
Electrodo rGO	650	N/A
rGO	460 tras 100 ciclos. 370	N/A 1.860
LPE grafeno	650	700
Híbrido GO/TiO ₂ /Super-P	87	N/A
MoS ₂ /GO, Mo:C ratio molar 1:2	1.100	1.000
SnO ₂ /rGO	810	50
Co ₃ O ₄ /rGO	800	50
Mn ₃ O ₄ /rGO	350	1.600
Fe ₃ O ₄ /rGO	500	1.750
Si-GO	1.100	8.000

Baterías de litio-azufre con grafeno

Las baterías de litio-azufre consisten en la reacción redox entre el litio metálico (ánodo) y el azufre elemental (cátodo). Este sistema puede proporcionar teóricamente una energía específica muy elevada de hasta 2600 Wh kg⁻¹. A pesar de las numerosas ventajas del azufre como son su abundancia, el bajo coste, la baja toxicidad y elevada capacidad específica teórica (1672 mAh g⁻¹), las baterías de litio-azufre tienen algunos inconvenientes que necesitan ser solucionados: (1) una cinética lenta debida a la baja conductividad eléctrica de los productos de la

reacción redox. (2) baja eficiencia energética. (3) pocos ciclos de vida debido a que los productos intermedios de la reacción (polisulfuros) se disuelven en el electrolito y (4) gran variación del volumen durante la reacción electroquímica. El grafeno se ha propuesto como un buen candidato para solucionar estos problemas debido a su elevada conductividad eléctrica y su capacidad de atrapar los productos de carga/descarga.^[15] Algunos estudios han reportado que el GO y el rGO son adecuados para depositar micro- y nanopartículas de azufre.^[15,16] En ambos casos se consigue una buena encapsulación del azufre, y además en el caso del GO, los grupos hidroxilo promueven la inmovilización del azufre y evita su disolución. Empleando un híbrido de grafeno-polímero-azufre se han obtenido buenas capacidades específicas (>1.000 mAh g⁻¹), aunque la capacidad de retención durante ciclos todavía es necesario mejorarla.^[17] Se han descrito diferentes materiales compuestos grafeno-azufre y se han evaluado en baterías de litio-azufre, obteniéndose buenas capacidades, eficiencia Coulombica y estabilidad durante el ciclado.^[18,19,20,21]

A partir de estos resultados, el grafeno puede considerarse como un buen candidato para encapsular azufre en baterías de litio-azufre. Sin embargo, es necesario realizar mejoras en la interface azufre/grafeno para conseguir un comportamiento electroquímico estable.

SUPERCONDENSADORES BASADOS EN GRAFENO

Los supercondensadores (SCs) han atraído una gran atención debido a sus extraordinarias características, como son la elevada densidad de potencia, rápida carga, estabilidad a largo plazo y seguridad. Este sistema consiste en un condensador electroquímico de doble capa (EDLC, de sus siglas en inglés Electrochemical double layer capacitor), formado por dos electrodos, un separador y el electrolito siendo muy similar a una batería (Figura 5). La actividad electroquímica de un SC depende de los materiales que forman parte de los electrodos, donde un electrodo ideal debe poseer una elevada área superficial específica (favoreciendo el intercambio iónico de forma rápida) y una buena conductividad eléctrica (para facilitar el transporte electrónico). Además el material debe ser resistente a la corrosión, tener una estructura controlada, ser estable a elevadas temperaturas y debe ser fácilmente procesado e incorporado en el composite.

La forma de optimizar el rendimiento de los SCs pasa por la maximización de la superficie activa de los electrodos, disminuir el espesor de los electrodos, aumentar la ventana de voltaje de operación y empleando materiales con elevada conductividad eléctrica. Además de la optimización de estos parámetros, uno de los retos más importantes a solucionar para aumentar el rendimiento, es la pobre estabilidad mecánica y térmica de los materiales empleados actualmente como son polímeros conductores u óxidos metálicos.

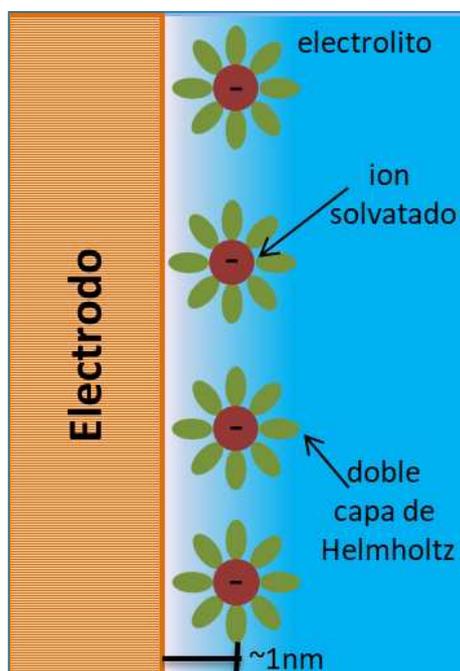


Figura 5. Esquema del almacenamiento de carga en un EDLC, donde la energía se almacena mediante la formación de la doble capa de los iones del electrolito en la superficie del electrodo conductor

Para solucionar estos problemas que presentan estos sistemas, gracias a su elevada área superficial específica y elevada conductividad eléctrica, el grafeno se presenta como una buena opción. Por un lado, empleando capas conductoras finas de materiales híbridos de grafeno con óxidos y dicalcogenuros de metales de transición, se reduce el espesor de los electrodos y aumenta el área superficial. Estos materiales exfoliados son muy finos (la capacidad y el espesor de los electrodos es inversamente proporcional), conductores y con constantes dieléctricas elevadas.

Con el rápido desarrollo de los dispositivos electrónicos miniaturizados, se requieren fuentes de energía de tamaño muy reducido debido a su pequeño tamaño, diseño controlable y buen rendimiento electroquímico. Entre ellos, los supercondensadores de microescala (MSC de sus siglas en inglés Microscale Supercapacitors) han atraído una gran atención.^[22] En contraste con los MSC convencionales, los MSC con respuesta a estímulos externos (SR-MSC) generan electricidad y respuesta a diferentes fenómenos, como la electricidad, la presión, el calor, la luz, el campo magnético, el pH e iones.

Se han desarrollado MSCs basados en grafeno sobre sustratos flexibles empleando técnicas de impresión digital optimizadas. El dispositivo alcanza una capacitancia superior a 0.6 mF/cm² cuando se emplea como electrolito una solución acuosa de Na₂SO₄.^[23] Sin embargo, el uso de electrolitos en fase líquida hace que sea todavía un reto para su integración en chips. Para solucionar esto, Östling *et al.* han desarrollado un MSCs basado en grafeno donde todos los componentes se encuentran en

Tabla 2. Resumen de capacidades de SCs descritas para diferentes sistemas^[4]

Material	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Capacidad específica (F g ⁻¹)
rGO	705	135 y 99 en KOH acuoso y electrolito orgánico
rGO	3.100	166
rGO	3.523	231
rGO/líquido poli iónico	N/A	187
LPE grafeno	N/A	315
Electrodo híbrido de grafeno/super-P/PTFE	N/A	100-250
RuO ₂ /grafeno	N/A	570
Ni(OH) ₂ sobre láminas de grafeno	N/A	1.335

estado sólido. El dispositivo se fabrica mediante impresión digital de grafeno en una configuración interdigitada sobre una oblea de silicio, sirviendo como electrodo y como colector de corriente, seguido de una deposición por gota del electrolito polimérico (polivinil alcohol/H₃PO₄). El dispositivo muestra una capacitancia aceptable de 0.1 mF cm⁻² y más de 1.000 ciclos de vida.^[24]

El grafeno también ha permitido el desarrollo de MSCs transparentes sobre sustratos flexibles obteniéndose una capacitancia de 16 μF cm⁻² para un solo electrodo con una transparencia del 90%, y 99 μF cm⁻² para una transparencia del 71%.^[25] Estos dispositivos transparentes y flexibles presentan buena estabilidad tras ser doblados. El novedoso procedimiento de preparación de estos dispositivos por impresión digital, junto con las buenas propiedades de capacidad mostradas, abren nuevas aplicaciones potenciales de estos dispositivos de almacenamiento de energía desde celdas solares portátiles o sensores incorporados en complementos de vestir.

BATERÍAS Y SUPERCONDENSADORES DEFORMABLES

Las baterías deformables, con la capacidad de ser flexibles, plegables y/o extensibles, son un tipo de baterías inteligentes ideales para dispositivos electrónicos portátiles o llevables. Sin embargo, es difícil que las baterías convencionales se deformen y mantengan el rendimiento electroquímico inicial debido a su estructura rígida. En estos procesos de deformación repetidos, los materiales del electrodo se separan fácilmente de los colectores de corriente metálicos, resultando en un deterioro de la capacidad o incluso un cortocircuito. En este sentido, el grafeno puede funcionar como un colector de corriente no metálico flexible y conductor para anclar firmemente los materiales activos para deshacerse de los problemas

con los métodos convencionales de recubrimiento. Debido a la excelente conductividad, flexibilidad y compresibilidad, el grafeno dota a la batería de una buena capacidad de deformación. Por ejemplo, se ha fabricado una batería de ion litio delgada, ligera y flexible (Figura 6a),^[26] empleando una estructura de grafeno tridimensional como sustrato conductor para incorporar el material del ánodo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) (Figura 6b) y el cátodo LiFePO_4 (LFP).^[27] La batería exhibe una excelente estabilidad de ciclado tanto en el estado plano como el doblado (Figura 6c-e).

Otro tipo de dispositivos con componentes capaces de ser estirados se han reportado para baterías de ion-sodio mostrando buena estabilidad electroquímica y mecánica incluso después de cientos de ciclos de estiramiento (Figura 6f).^[28] Esta batería de ion-sodio consiste en un cátodo con capacidad de ser estirado, compuesto por una esponja de PDMS/rGO/VOPO₄, un ánodo (esponja PDMS/rGO/carbón duro), un electrolito en gel y un sustrato elástico. Tras la optimización del diseño, la batería mantiene una producción de energía constante mientras se estira al 20 y 50% de deformación (Figura 6g-h).

Del mismo modo que para el caso de las baterías, los SC tradicionales son rígidos y por tanto difícilmente pueden adaptarse a la flexibilidad de dispositivos eléctricos portátiles y, como resultado, se han dedicado enormes esfuerzos para investigar SC deformables. Por ejemplo, un SC totalmente sólido, flexible, elástico y en forma de fibra, se diseñó para que pudiese ser tejido para prendas inteligentes.^[29] También se ha reportado un SC altamente compresible usando espuma de polipirrol/Grafeno como el electrodo.^[30] Este SC fue sometido a grandes deformaciones por compresión mostrando una gran durabilidad y manteniendo una alta capacitancia específica sin una variación significativa durante largos períodos de ciclos de compresión y descompresión.

Con estos ejemplos, se pone de manifiesto el potencial de los materiales basados en grafeno para el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía deformables, siendo actualmente un campo de investigación con gran interés para la comunidad científica y la industria.

OTROS MATERIALES BIDIMENSIONALES PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Además del grafeno y sus materiales derivados, existen otros materiales bidimensionales con gran interés recientemente para su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía. Esto surge de la necesidad de encontrar nuevos materiales que satisfagan los requerimientos de las tecnologías de baterías emergentes (ion-sodio, sodio-aire, etc.). Estos materiales 2D son por ejemplo, los dicálcogenos de metales de transición (ej MoS_2), el fosforeno y los fosfuros metálicos (p. ej., Li_3P), los carburos/nitruros de metales de transición (MXenes) (ej TiAlC_2) o los materiales análogos al grafeno correspondientes a elementos como el Si, Ge, Sn o B. Estos materiales 2D están siendo

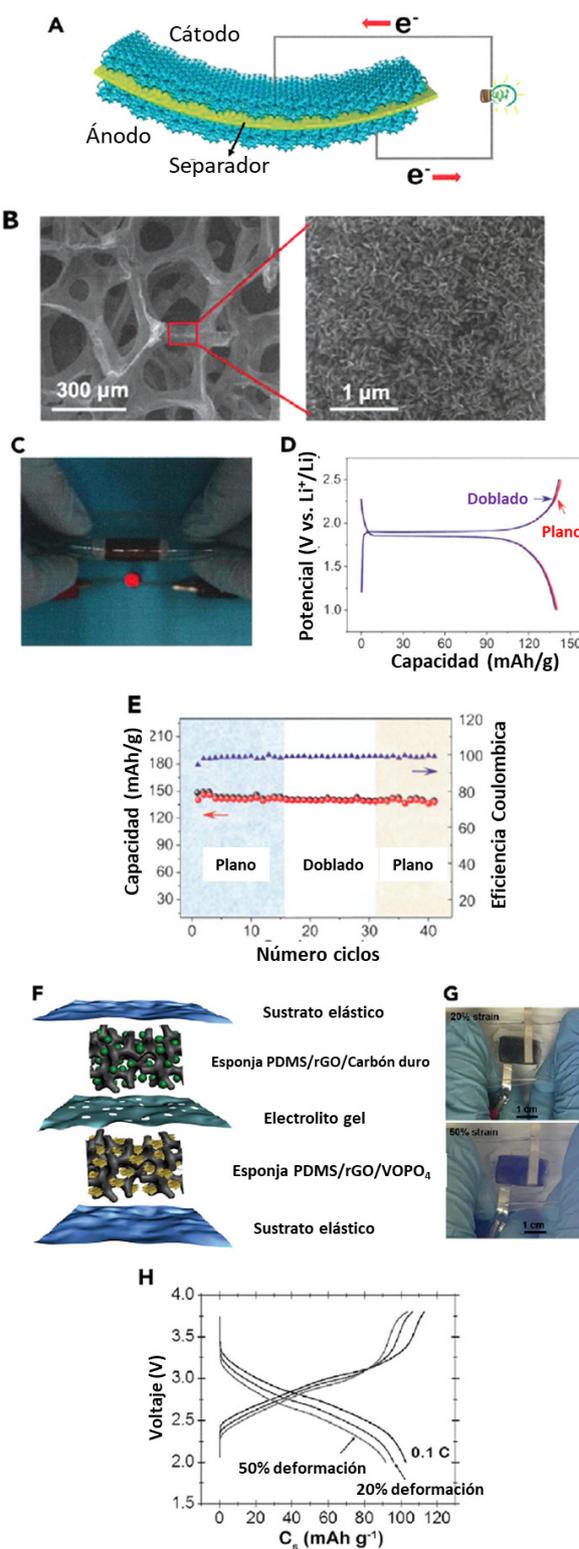


Figura 6. (a) Esquema de una batería flexible (b) Imagen de SEM mostrando la estructura 3D del LTO/G. (c) Batería de LFP/G y LTO/G iluminando un LED rojo incluso siendo doblada. (d) y (e) curvas de carga/descarga y capacidad específica de la batería en plano y doblada. (f) Esquema de una NIB. (g) imágenes mostrando la batería con un estiramiento del 20 y 50%. (h) curvas de carga/descarga de la NIB tanto estirada como sin estirar ($1\text{C}=100\text{mA g}^{-1}$)^[26,28]

de gran interés para su aplicación en almacenamiento de energía debido al eficiente transporte iónico que se produce entre láminas, y gracias a la elevada área superficial disponible en estos materiales, lo cual mejora la adsorción iónica y la rapidez de las reacciones redox que se producen en la superficie. Estos materiales han mostrado buen comportamiento electroquímico en baterías de ion-sodio, acotando la difusión del sodio. Los seleniuros de metales de transición, por ejemplo, proporcionan una elevada conductividad electrónica aumentando la capacidad de carga. En el desarrollo de las tecnologías emergentes de baterías, estos materiales, todavía en fase de desarrollo, van a jugar un papel muy importante, ya que son capaces de satisfacer las necesidades de este tipo de tecnologías para conseguir mayores capacidades. Sin embargo, no se puede decir si un material es mejor o peor, si no, complementarios, y depende de la aplicación concreta que se necesite.

CONCLUSIONES

En esta revisión, se han recogido los principales avances en el empleo del grafeno como material en electrodos de baterías y SCs, así como las posibilidades en el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía que permitan satisfacer las necesidades energéticas que requiere la sociedad actual. El grafeno puede actuar como material activo en electrodos que actúen como ánodos en baterías de ion litio, aumentando la capacidad de inserción de litio y por tanto proporcionando una mejora en la densidad de energía del dispositivo. También se ha empleado como material conductor en baterías de metal-ion, así como matriz encapsuladora, por ejemplo, en baterías de litio-azufre.

Se han desarrollado baterías y SC basados en grafeno con características especiales, como son su capacidad para ser deformados, aptas para dispositivos portables, facilitando la integración y miniaturización de los dispositivos. Se requiere de una mejor optimización estructural y otros diseños para funcionalidades especiales, para que estos dispositivos de almacenamiento de energía inteligentes sean aún más atractivos y prácticos. Un punto de potencial aplicación de estos sistemas es la integración en dispositivos electrónicos utilizados en la vida diaria como fuentes de energía seguras y duraderas.

Los avances descritos hasta el momento con el empleo del grafeno en el sector del almacenamiento energético hacen prever que este material junto con otros materiales, va a participar de una forma importante en la transición energética en la que está inmersa la sociedad actual.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha recibido financiación a través de las ayudas Torres Quevedo (REF: PTQ-17-09497), y está enmarcado en el Programa Estatal de Promoción del Talento y su Empleabilidad del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades del gobierno de España.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Zhang, F., Zhang, T., Yang, X., Zhang, L., Leng, K., Huang, Y., Chen, Y. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6(5), 1623-1632.
- [2] Zhai, Y., Dou, Y., Zhao, D., Fulvio, P. F., Mayes, R. T., Dai, S. *Adv. Mater.* **2011**, 23(42), 4828-4850.
- [3] Trung, T. Q., Lee, N. E. *Adv. Mater.* **2017**, 29(3), 1603167.
- [4] Xu, Y., Zhao, Y., Ren, J., Zhang, Y., Peng, H. *Angew. Chem.* **2016**, 128(28), 8111-8114.
- [5] Bhandarkar, A. J., López, C. S., Vinu Mohan, A. M., Yin, L., Kumar, R., Wang, J. *Sci. Adv.* **2016**, 2(11), 1601465.
- [6] Zhong, J., Meng, J., Yang, Z., Poulin, P., Koratkar, N. *Nano Energy* **2015**, 17, 330-338.
- [7] Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., Scrosati, B. *Nat. Mater.* **2015**, 14, 271-279.
- [8] Vargas, O. A., Caballero, A., Morales, J. *Nanoscale* **2012**, 4(6), 2083.
- [9] Hassoun, J., Bonaccorso, F., Agostini, M., Angelucci, M., Betti, M. G., Cingolani, R. *Nano Lett.* **2014**, 14, 4901-4906.
- [10] Lee, W. W., Lee, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 15891626.
- [11] Ai, W., Luo, Z., Jiang, J., Zhu, J., Du, Z., Fan, Z., et al. *Adv. Mater.* **2014**, 26(35), 6186-6192.
- [12] Chen, J. S., Lou, X. W. D. *Small* **2013**, 9(11), 1877-1893.
- [13] Kucinskis, G., Bajars, G., Kleperis, J. *J. Power Sources* **2013**, 240, 66-79.
- [14] Ferrari, A.C., Bonaccorso, F., Falco, V., Novoselov, K. S., Roche, S., Boggild, P. et al. *Nanoscale* **2015**, 7(11), 4598.
- [15] Zhu, J., Yang, D., Yin, Z., Yan, Q., Zhang, H. *Small* **2014**, 10, 3480-3498.
- [16] Kin, H., Lim, H.-D., Kim, J., Kang, K. J. *Mater. Chem. A* **2014**, 2, 33-47.
- [17] Xu, C., Xu, B., Gu, Y., Xiong, Z., Sun, J., Zhao, S. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 1388-1414.
- [18] Zu, C., Manthiram, A. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 1008-1012.
- [19] Zhao, M. Q., Zhang, Q., Huang, J.-Q., Tian, G.-L., Nie, J.-Q., Peng, H.-J., Wei, F. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3410.
- [20] Lu, S., Chen, Y., Wu, X., Wang, Z., Li, Y. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 4629.
- [21] Yin, Y. X., Xin, S., Guo, Y.G., Wan, L. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13186-13200.
- [22] Gao, W., Singh, N., Song, L., Liu, Z., Reddy, A. L. M., Ci, L., Ajayan, P. M. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 496-500.
- [23] Li, J., Ye, F., Vaziri, S., Muhammed, M., Lemme, M. C. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 3985.
- [24] Li, J., Mishukova, V., Ostling, M. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, 109, 123901.
- [25] Delekta, S. S., Smith, A. D., Li, J., Ostling, M. *Nanoscale* **2017**, 9, 6998.
- [26] Li, N., Chen, Z., Ren, W., Li, F., Cheng, H. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, 109, 17360-17365.
- [27] Chen, Z., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Pei, S., Cheng, H. M. *Nat. Mater.* **2011**, 10, 424.
- [28] Li, H., Ding, Y., Ha, H., Shi, Y., Peng, L., Zhang, X., Yu, G. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1700898.
- [29] Meng, Y., Zhao, Y., Hu, C., Cheng, H., Hu, Y., Zhang, Z., Qu, L. *Adv. Mater.*, 25, 2326-2331.
- [30] Zhao, Y., Liu, J., Hu, Y., Cheng, H., Hu, C., Jiang, C., Qu, L. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 591-595.