

Desarrollo de nuevos electrolitos inorgánicos para el diseño de baterías recargables basadas en sodio

Débora Ruiz Martínez

*Departament de Química Física i Institut Universitari d'Electroquímica,
Universitat d'Alacant, Apartat 99, E-03080 Alicante, Spain*

Debora.rm@ua.es



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice

- ▶ 1. Introducción
- ▶ 2. Objetivos
- ▶ 3. Metodología
- ▶ 4. Cronograma
- ▶ 5. Resultados
- ▶ 6. Conclusiones y perspectivas de futuro

1. Introducción



Baterías de ion Li

VENTAJAS

-3.05 V vs. H^+/H_2
0.76 Å

INCONVENIENTES

0.005 %
Fuentes de Li limitadas
Alto coste (5000 \$/ton)

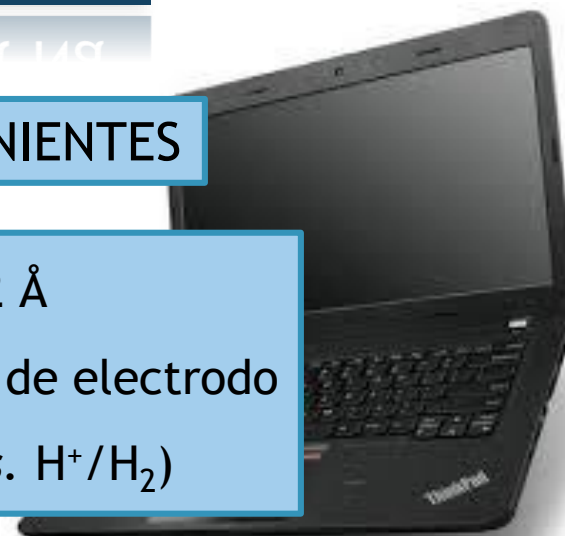
Baterías de ion Na o metal Na

VENTAJAS

150 \$/ton
2.6 % abundancia
No es tóxico

INCONVENIENTES

1.02 Å
Bajo potencial de electrodo
(-2.7 V vs. H^+/H_2)



1. Introducción

Baterías de ion sodio

CÁTODOS

Óxidos de metales de transición
Fosfatos polianiónicos
Pirita (FeS_2)
Nanoestructuras sulfuradas (Na_2S)
NASICON
Análogos del azul de Prussia
Quinonas y antraquinonas
Colorantes antraquinónicos

ÁNODOS

Nanoestructuras de grafito (>200 ciclos)
Óxidos, sulfuros y fosfatos
Aleaciones de sodio con Sn y Sb
($847 \text{ mA}\cdot\text{h/g Na}_{14}\text{Sn}_4$; $660 \text{ mA}\cdot\text{h/g Na}_3\text{Sb}$)
Polimorfos de TiO_2

Baterías de metal sodio

Na-S

ZEBRA

- Operan a 300°C

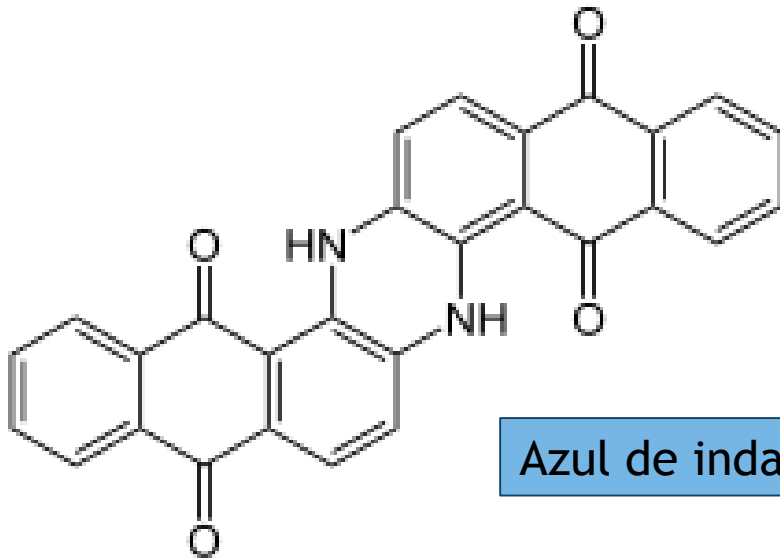
Desarrollo de baterías a temperatura ambiente

- [1] Hiu Xiong et al., J.Phys.Chem.Lett. 2011, 2, 2560.
[2] Yang Xu et al., Chem. Commun. 2013, 49, 8973.
[3] A. Ponrouch et al., J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 22.
[4] Fleur Legrain et al., J. Power Sources 278 (2015) 197.

1. Introducción

CÁTODOS

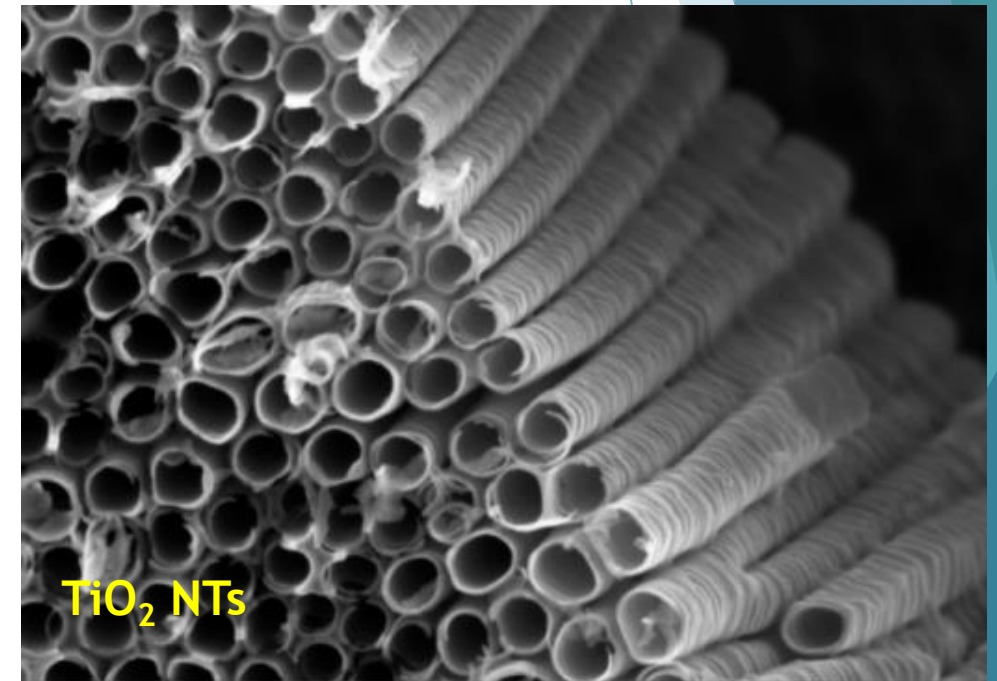
COLORANTES
ANTRAQUINÓNICOS



Azul de indantrona

ÁNODOS

NANOTUBOS DE TiO₂



1. Introducción

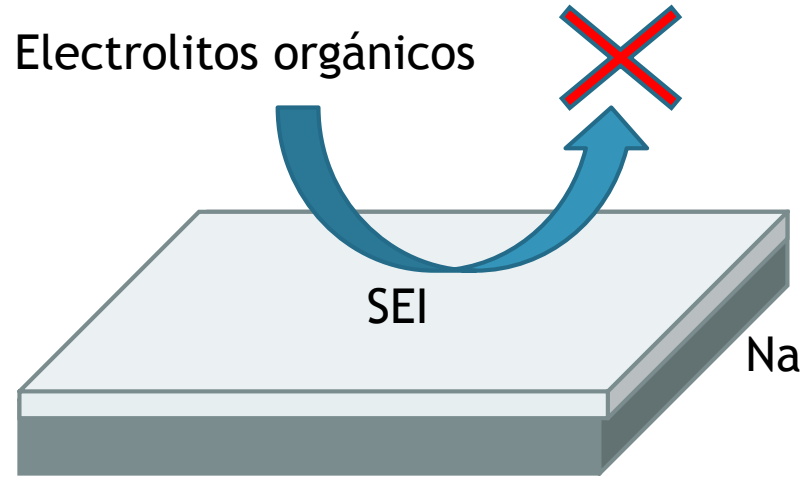
Electrolitos orgánicos

SEI: “Solid electrolyte interphase”

Líquidos iónicos

Electrolitos inorgánicos

Electrolitos orgánicos



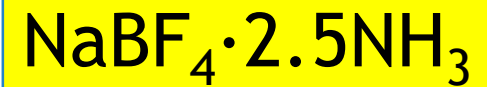
1988 → J. Badoz-Lambling → $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ → baterías primarias

$\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$ y $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$

[5] J. Badoz-Lambling et al. J. electrochem. Soc., 1988, 135, 587-591

[6] Andras Kovacs et al. Electrochemical secondary cells for high-energy or high power battery use, 2016.

1. Introducción



Características

- Elevada concentración de iones Na^+ ($> 7 \text{ M}$)
- Elevada conductividad iónica ($0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- Baja viscosidad
- Na muy estable $\rightarrow$ eficiencia culómbica $\approx 100 \%$
- Baja temperatura de ebullición

2. Objetivos

2.1. Optimización del electrolito

2.1.1. Aumento de la temperatura de ebullición

Mezcla con disolventes orgánicos ✓

Mezcla con líquidos iónicos ?

2.2. Optimización del ánodo

2.2.1. Optimización de los NTs-TiO₂: Estructuras jerárquicas

2.2.2. Depósito de Na sobre otros metales, Cu ✓

2.3. Optimización del cátodo

2.3.1. Efecto de los aditivos (carbón conductor y aglomerante) ✓

2.3.2. Proceso de mezclado (mezcla física, dispersión de partículas)

3. Metodología

3.1. Síntesis de materiales

- a) Preparación de los electrolitos
- b) Preparación del ánodo
- c) Preparación del cátodo

3.2. Caracterización óptica, morfológica y estructural de los materiales

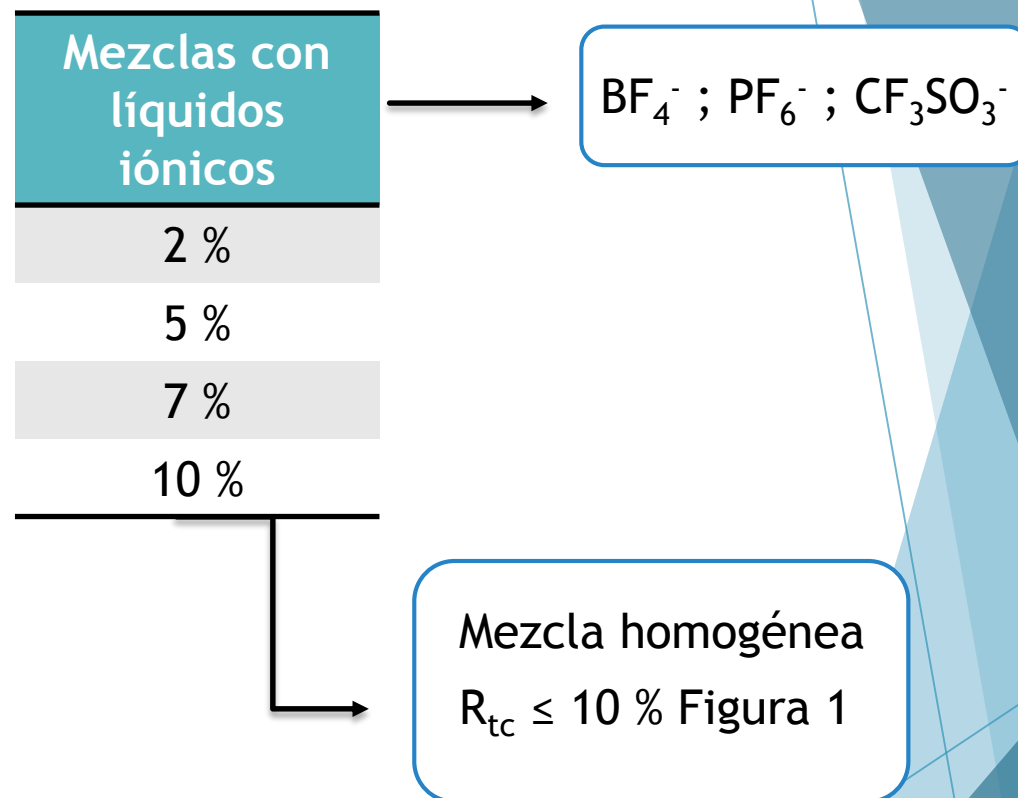
3.3. Caracterización electroquímica de los materiales

3. Metodología. Preparación de los electrolitos



Condensar NH_3 (-50°C)
sobre la sal de Na

Electrones
solvatados (Na)



3. Metodología. Preparación del ánodo

Nanotubos de $\text{TiO}_2 \rightarrow$ ANODIZADO

Condiciones	Tiempo de anodizado (h)	Voltaje aplicado (V)	Concentración de NH_4F (M)
A	1	20, 40 y 60	0.15
B	1	40	0.25
C	1	40	0.50
D	5	40	0.15

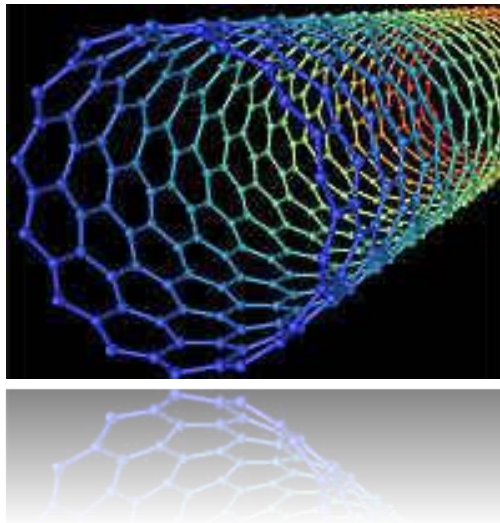
Tabla 1. Condiciones para el anodizado de Ti

Estructura jerárquica $\text{TiO}_2 \rightarrow$ BAÑO QUÍMICO para generar nanohilos de TiO_2

Aumentar la capacidad específica del electrodo

3. Metodología. Preparación del cátodo

Composición del cátodo

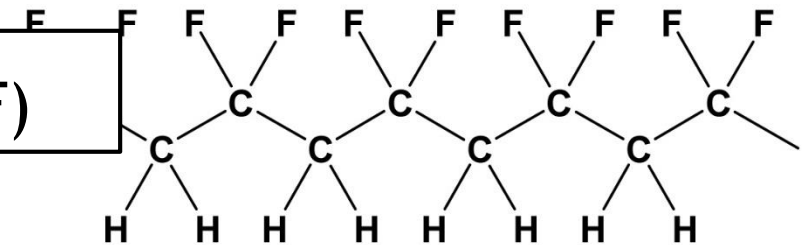


Material activo (colorante)



Aditivo conductor (Nanotubos de carbono)

Aglomerante (PVDF)



Polyvinylidene fluoride (PVDF)

3. Metodología. Preparación del cátodo

Mezcla física (MOLINO DE BOLAS)

IB: C-NTs : PVDF
60 : 30 : 10

Condiciones	
1 h	300 rpm
1 h	500 rpm
5 h	100 rpm



Tratamiento solvotermal (AUTOCLAVE)

IB: C-NTs
7 : 5

NMP

180 °C 12 h



ELECTRODOS (Al/C)

“Drop-casting” Dispersión en NMP

Tratamiento térmico: 100 °C vacío 12 h

NMP: N-metilpirrolidona
Al/C: aluminio recubierto con carbon

3. Metodología. Caracterización físico-química

- a) **Nivel topográfico y morfológico:** mediante Microscopía Barrido de Fuerza Atómica (AFM), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).
- b) **Nivel composicional:** EDX, XPS.
- c) **Nivel estructural:** XRD (Difracción de Rayos X), Raman

3. Metodología. Caracterización electroquímica



Célula de tres
electrodos



Célula de dos
electrodos Split cell

- Célula de tres electrodos
- Célula de dos electrodos, Split cell

Técnicas

- Voltametría cíclica
- Potenciometría galvanostática
- Espectroscopía de impedancias electroquímicas

4. Cronograma

TAREA	AÑO 1	AÑO 2	AÑO 3
Estudio de ánodos basados en nanotubos de TiO_2			
Estudio de electrolitos inorgánicos			
Estudios preliminares de cátodo basado en colorantes antraquinónicos			
Optimización de los componentes			
Escritura y defensa de la tesis			

5. Resultados. Na en amoniatos

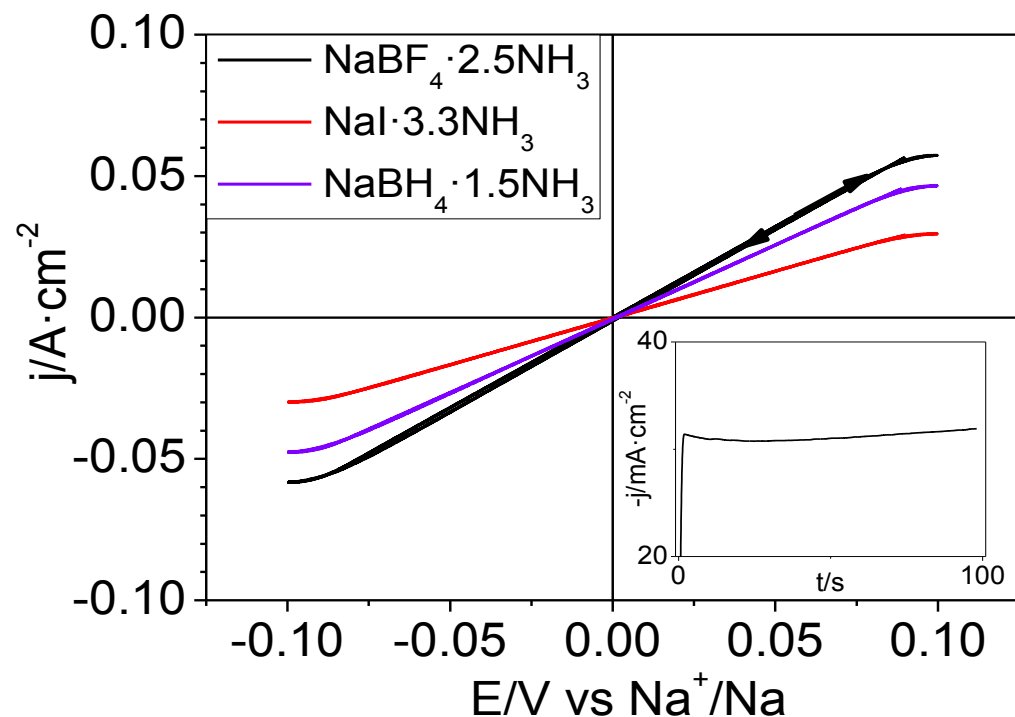


Figura 1. Voltagrama a 20 mV/s en célula de tres electrodos para cada uno de los amoniatos descritos.

Amoniato	[C]/M	Conductividad específica ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	P.Ebullición / °C	R_{tc}
$\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$	7.7	103 a 20 °C	40	3.2
$\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$	14	110 a 4 °C	18	2.1
$\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$	10.7	80 a 4 °C	10	1.5

Tabla 1. Propiedades físicas de los amoniatos
 R_{tc} = resistencia a la transferencia de carga

5. Resultados.

Sustrato = Cu

Eficiencia
culómbica
cercana al 100 %

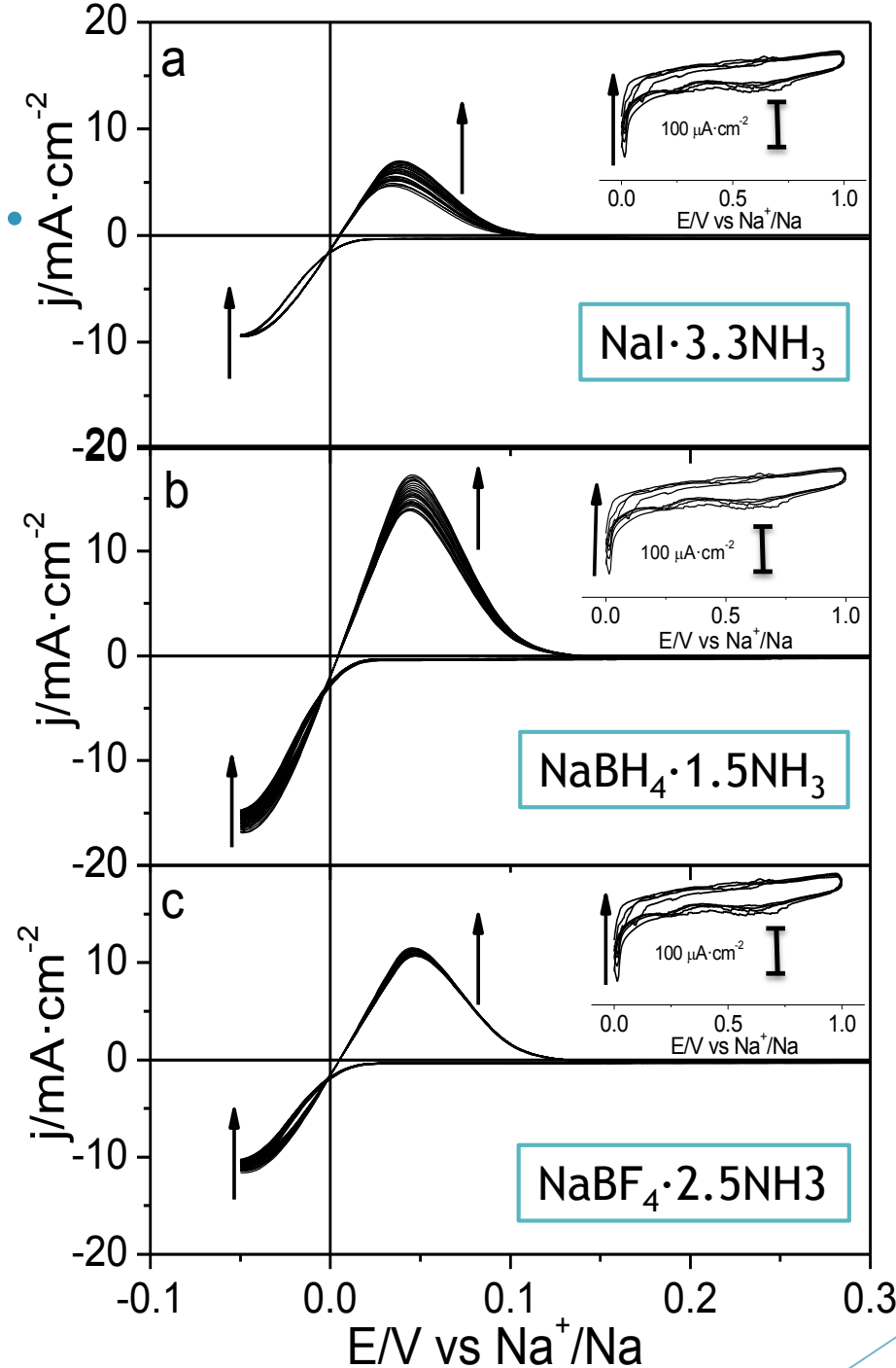


Figura 2. Voltagrama para depósito y disolución de Na sobre Cu a 20 mV/s en célula de tres electrodos para cada uno de los amoniatos descritos.

5. Resultados. TiO_2 -NTs en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$

Condiciones de anodizado: 1h, 40 V, 0.25 M NH_4F

Masa de TiO_2 -NTs estimada = $0.34 \pm 0.04 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

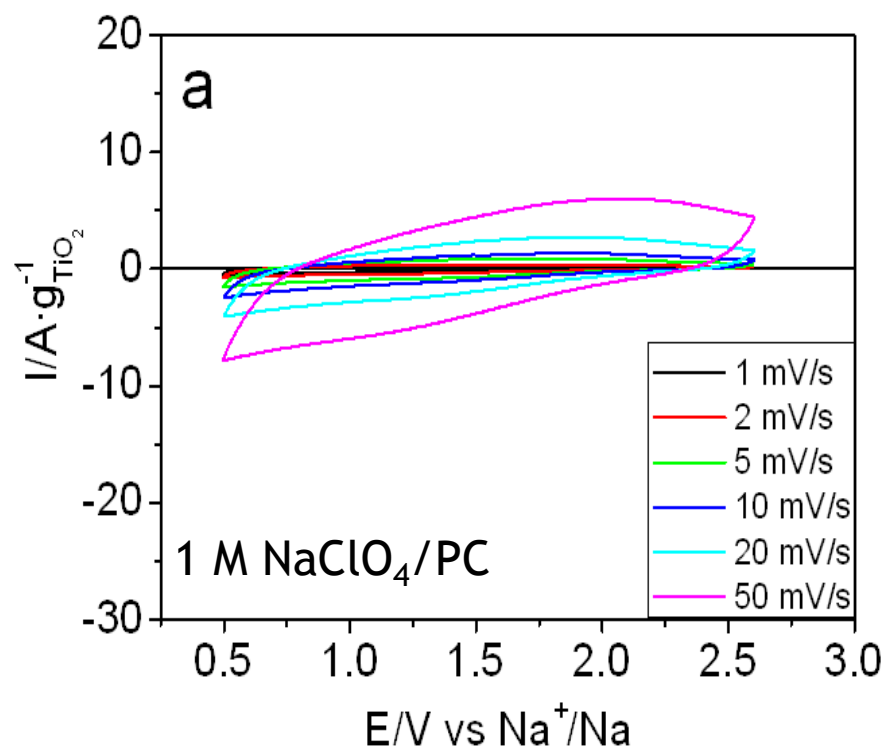


Figura 3. Voltagramas a diferente velocidad de barrido en $1 \text{ M NaClO}_4/\text{PC}$

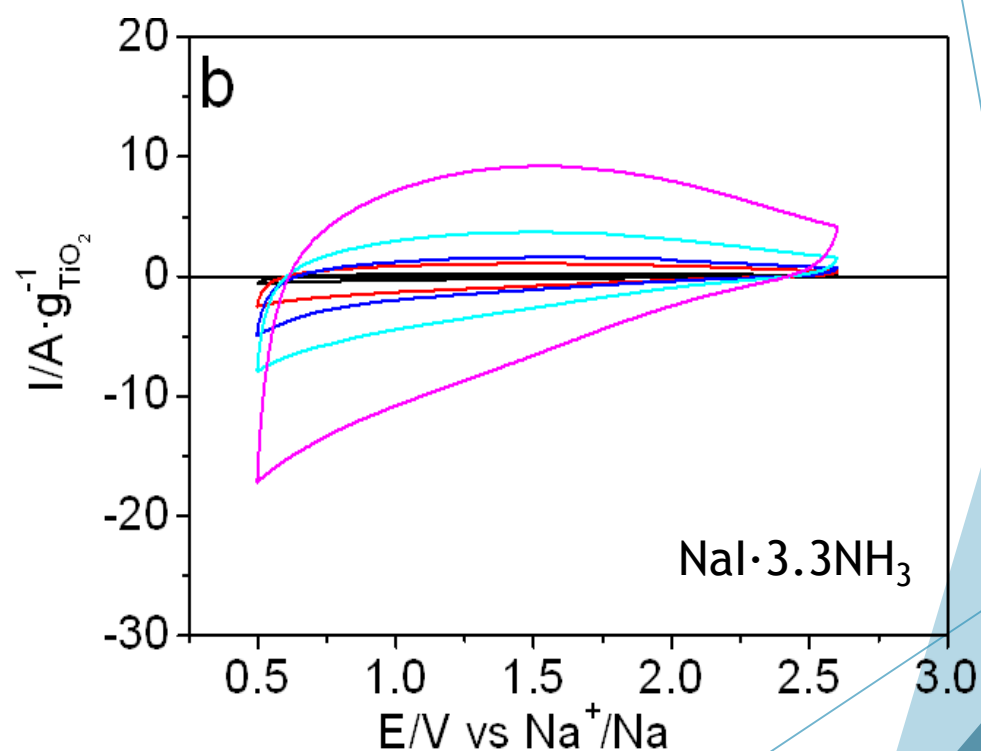


Figura 4. Voltagramas a diferente velocidad de barrido en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$

5. Resultados. Colorante en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$

Cátodo: IB/NTs (7/5) : PVDF
90 : 10



Síntesis solvotermal
Masa de colorante = 2 mg

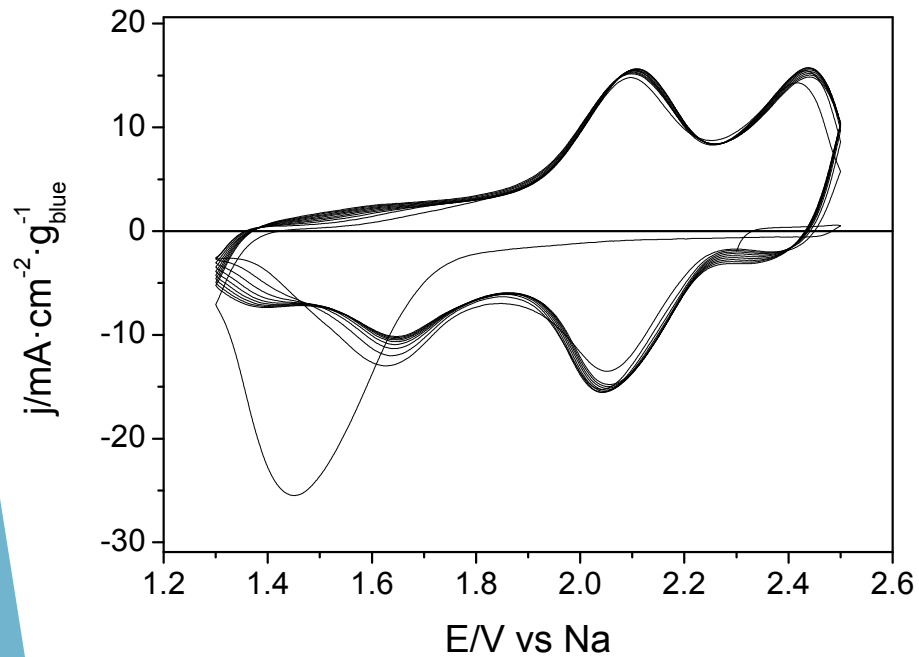


Figura 5. Voltagrama a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en célula de dos electrodos Split cell.

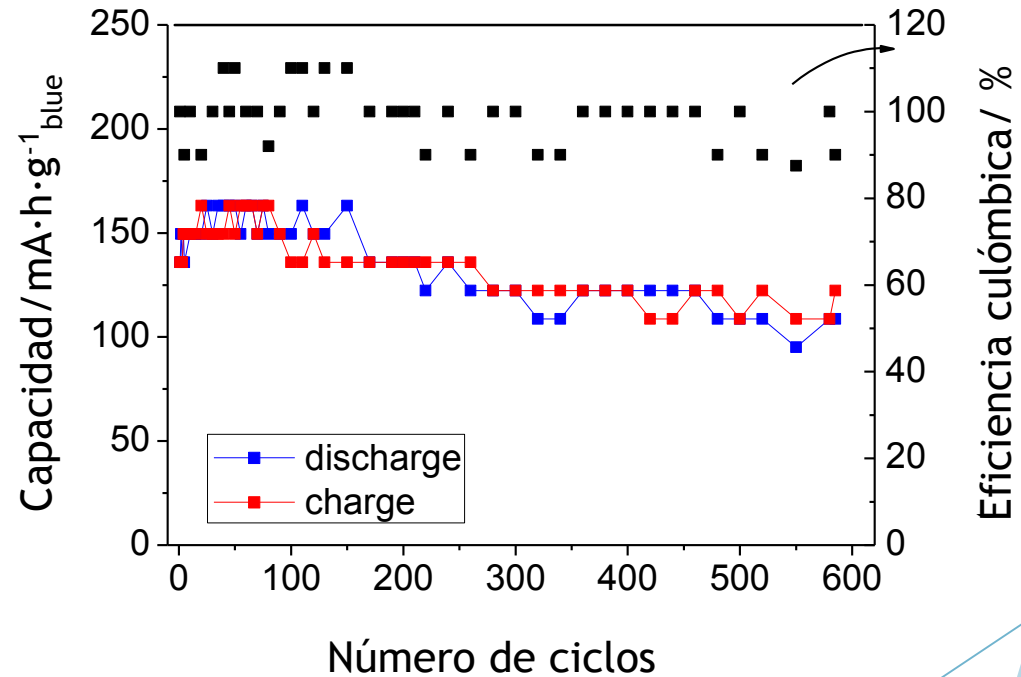


Figura 6. Ciclos de carga-descarga a $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

6. Conclusiones/perspectivas

- Los electrolitos descritos muestran unos **elevados rendimientos electroquímicos a T° ambiente.**
- Los electrolitos descritos muestran una elevada reversibilidad para el proceso de depósito y disolución de Na sobre Cu con una **eficiencia culombica cercana a el 100 %.**
 - Permite diseñar **dispositivos en estado descargado** evitando el manejo de sodio metálico.
- Propiedades:
 - Elevada concentración de Na (más de 7 M)
 - Elevada conductividad específica ($0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
 - Baja viscosidad
 - Son de 3 a 5 veces más económicos que los electrolitos orgánicos

Meses		9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7
Tareas												
Optimización del cátodo	Mezcla física											
	C. Electroquímica											
Optimización del ánodo	Estructura jerárquica											
	C.Electroquímica											
Optimización del electrolito	Mezclas con líquidos iónicos											
Caracterización electroquímica del dispositivo completo												
Caracterización morfológica												
Escritura la tesis												

Gracias por su atención



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Débora Ruiz Martínez (debora.rm@ua.es)
Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias I
Universidad de Alicante

6. Conclusiones/**perspectivas**

- Los estudios previos realizados sirven de guía para llevar a cabo las **optimizaciones señaladas**.
- Las técnicas electroquímicas empleadas aportan información directa acerca de la eficiencia culómbica y la cinética en los procesos de inserción y desinserción de sodio.
- La organización en **estructuras jerárquicas** de los electrodos basados en nanotubos de TiO_2 puede aumentar la capacidad específica del electrodo.
- Se espera que la **combinación de líquidos iónicos** junto con los electrodos basados en amoníaco líquido sea efectiva y permita formar electrolitos de trabajo con **mayor punto de ebullición**.