

ADVANCED ELECTROLYTES AND ELECTRODES FOR SODIUM-BASED BATTERIES

Institut Universitari d'electroquímica i Departament de Química
Física, Universitat d'Alacant, Apartat 99, 03080, Alacant, Spain

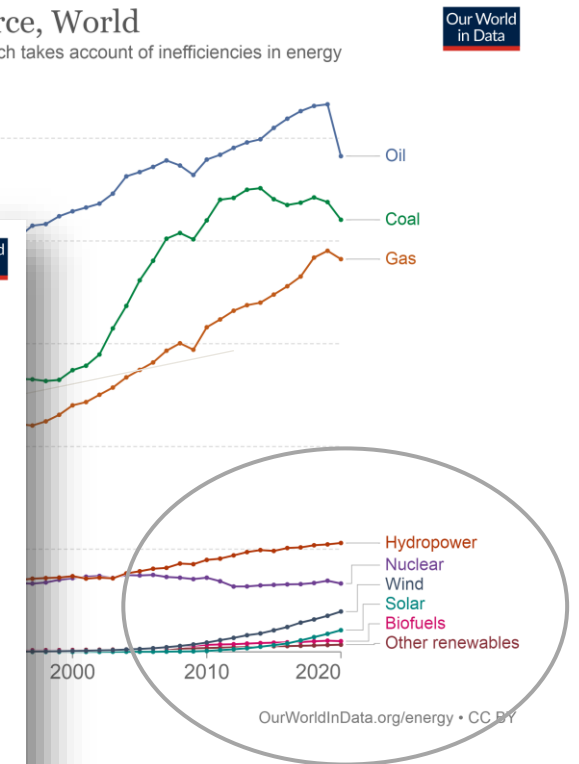
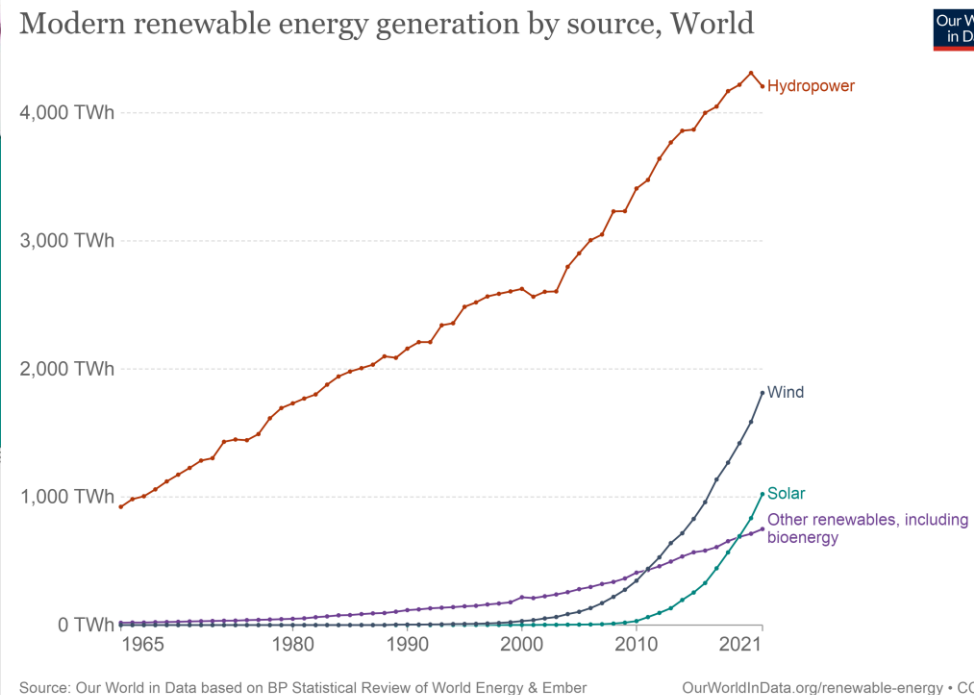
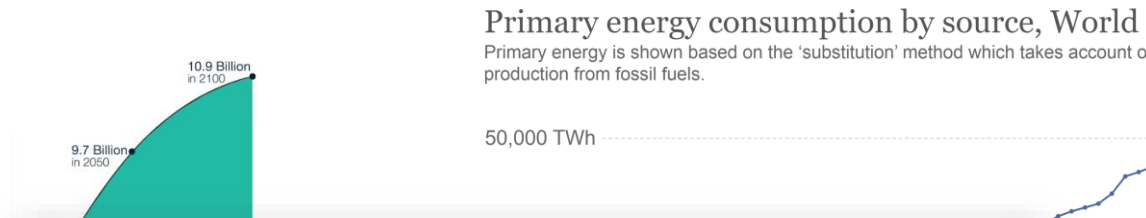
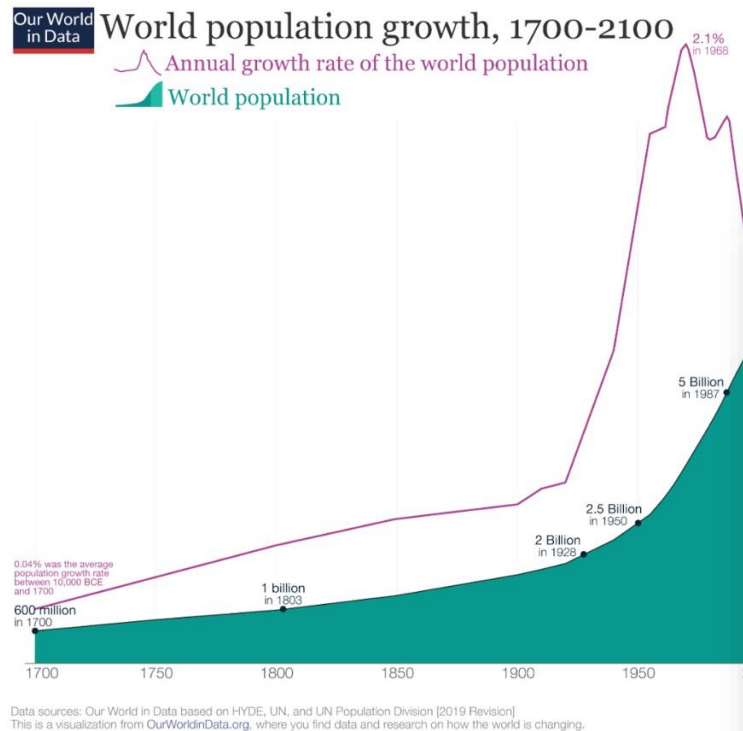
Doctorando: Pablo Hiller Vallina
Director: Roberto Gómez Torregrosa

*pablo.hiller@ua.es

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. ESTADO DEL ARTE
3. OBJETIVOS
4. PLAN DE TRABAJO

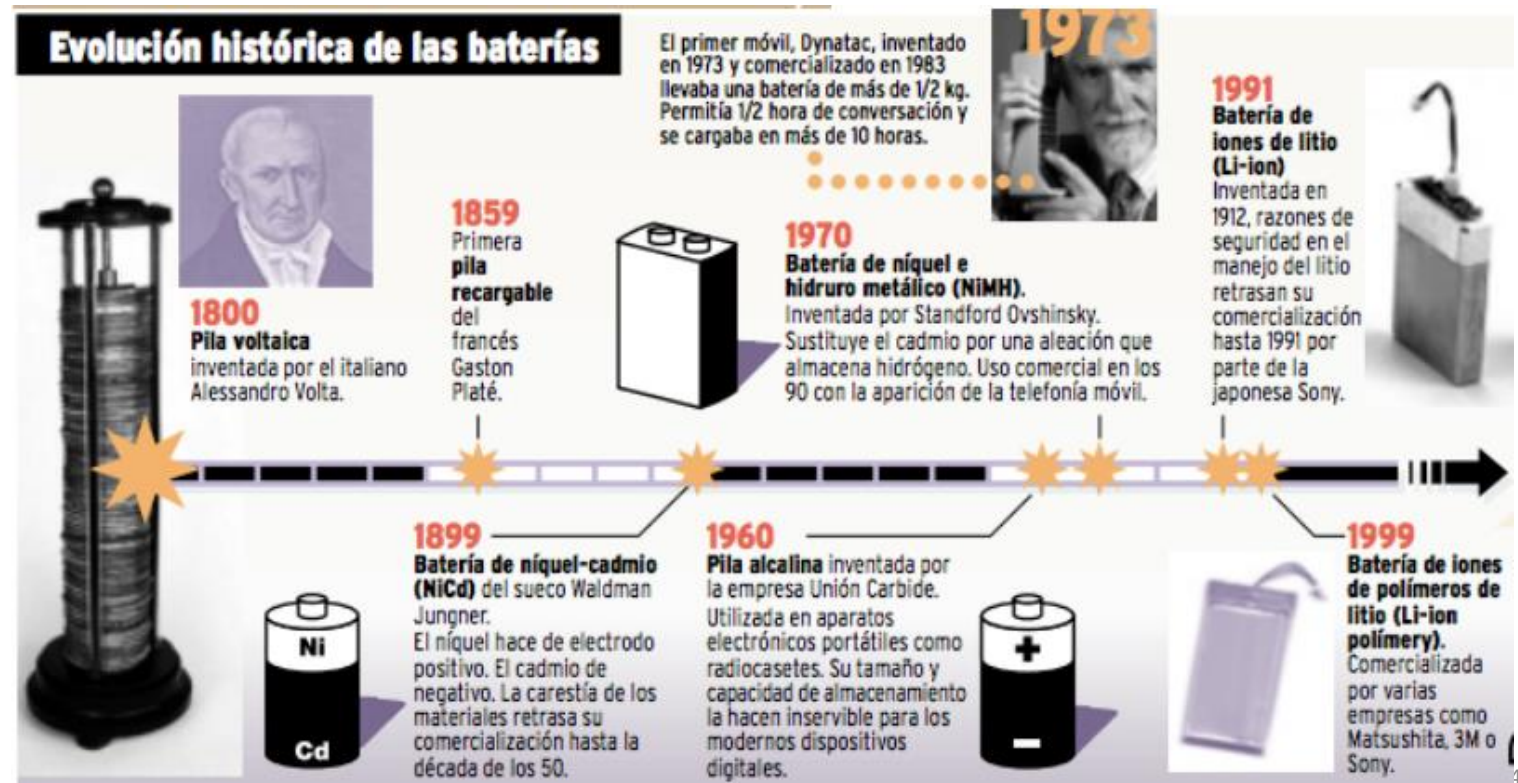
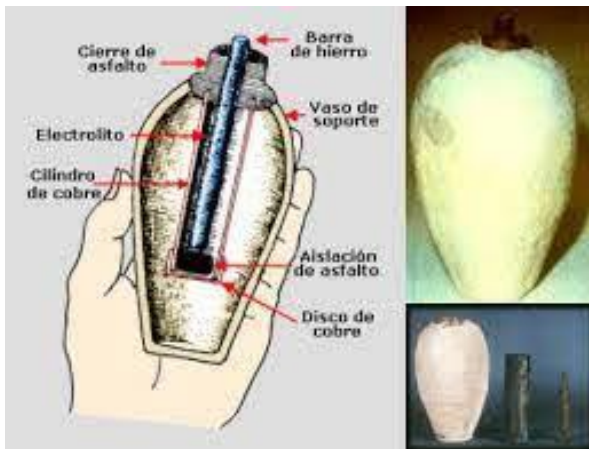
INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

Dispositivo que convierte la Energía Química en Energía Eléctrica y que permite su posterior almacenamiento

Pila de Bagdad
(Anterior a 226 d.c)



INTRODUCCIÓN

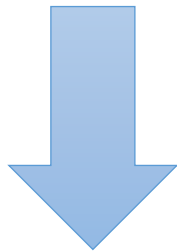
Lithium-ion batteries (LIB)



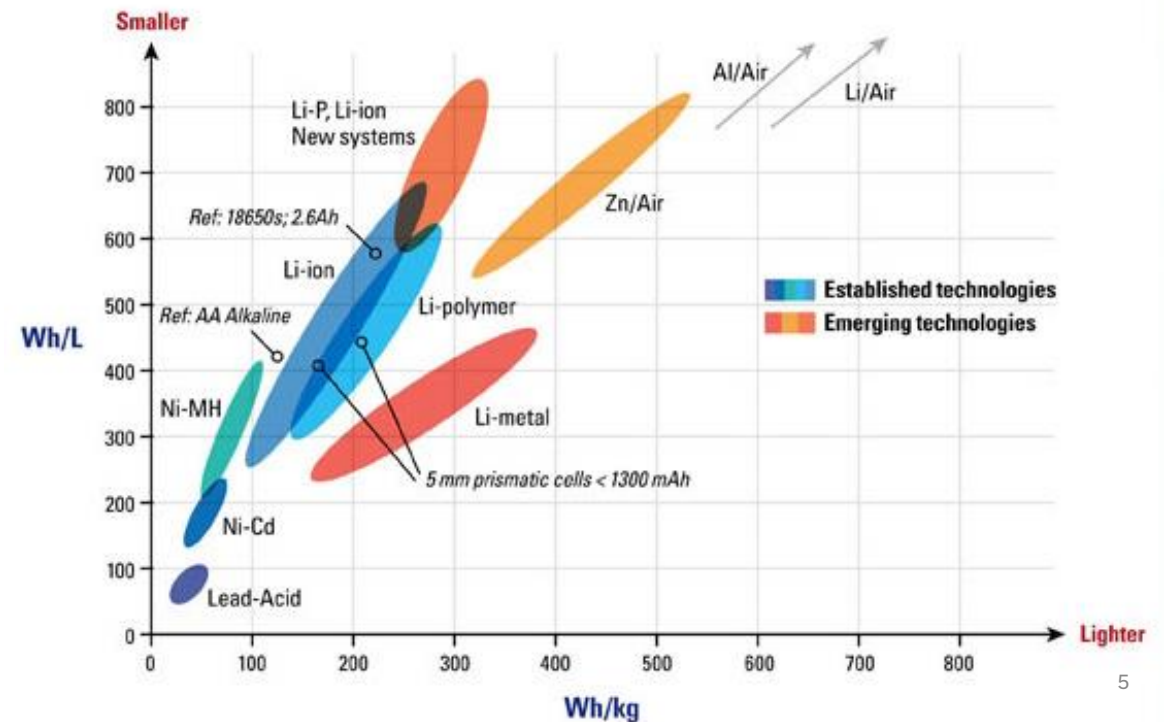
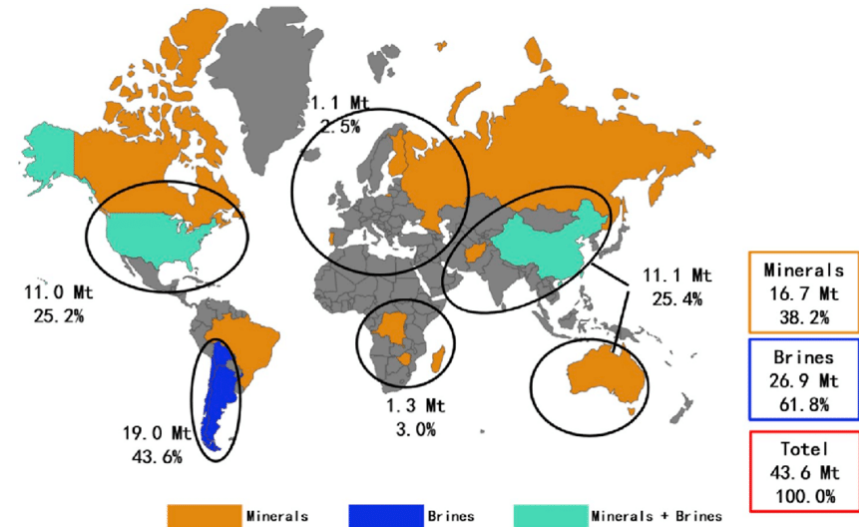
- Densidad de energía
- Densidad de potencia
- Baja autodescarga



- Abundancia
- Localización
- Coste



Sodium-ion batteries (SIB)



ESTADO DEL ARTE

SIB

- 1970/1980
- Cátodo(Óxidos de metales de transición, fluoruros metálicos, compuestos orgánicos)
- Ánodo(Materiales Carbonosos, Óxidos de Ti, Aleaciones de Sn)
- Electrolito(Sales de Na, disolvente orgánicos)

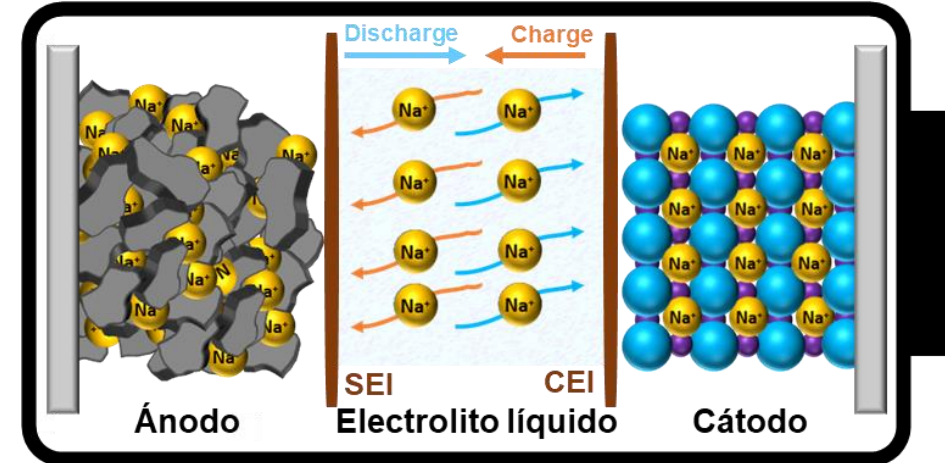
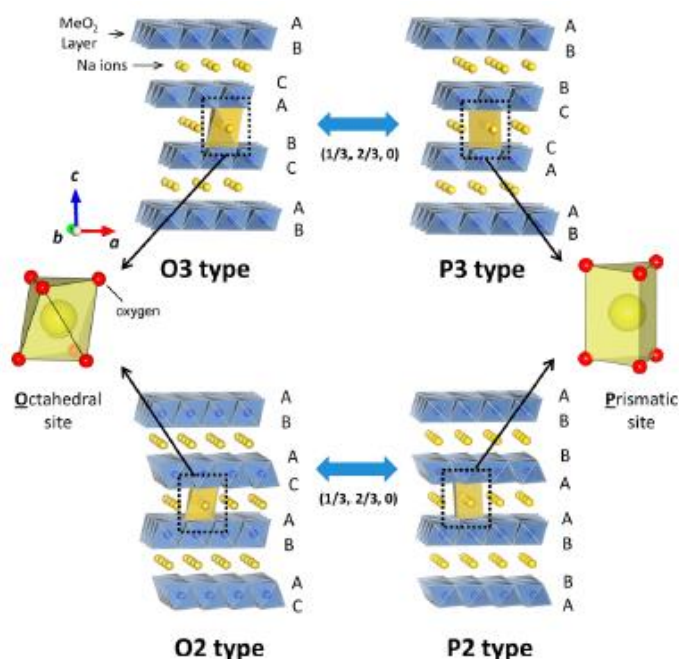


Table 1. Comparison of Physical Properties for “Lithium” and “Sodium” as Charge Carriers for Rechargeable Batteries^a

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺
relative atomic mass	6.94	23.00	39.10	24.31
mass-to-electron ratio	6.94	23.00	39.10	12.16
Shannon's ionic radii/Å	0.76	1.02	1.38	0.72
E° (vs SHE)/V	-3.04	-2.71	-2.93	-1.55
melting point/°C	180.5	97.7	63.4	650.0
theoretical capacity of metal electrodes/mAh g ⁻¹	3861	1166	685	2205
theoretical capacity of metal electrodes/mAh cm ⁻³	2062	1131	591	3837
theoretical capacity of ACoO ₂ /mAh g ⁻¹	274	235	206	260 as Mg _{0.5} CoO ₂
theoretical capacity of ACoO ₂ /mAh cm ⁻³	1378	1193		
molar conductivity in AlClO ₄ /PC/S cm ² mol ⁻¹	6.54	7.16		
desolvation energy in PC/kJ mol ⁻¹	218.0	157.3		572.3
coordination preference	octahedral and tetrahedral	octahedral and prismatic		octahedral and tetrahedral

CÁTODO

OXIDOS DE METALES DE TRANSICION



✓ Materiales Catódicos:

- Óxidos de metales de transición
- Compuestos Orgánicos
- Fluoruros Metálicos(MF_3 ; $\text{M}=\text{Fe}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Co}$ y Mn)
- Compuestos polianiónicos(Fluorofosfatos, NASICON)

ESTRUCTURA	RANGO POTENCIAL DE INSERCIÓN V vs Na^+/Na	CAPACIDAD TEÓRICA mAh/g
O3- $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$	1,3-4,4	240-246
P2- $\text{Na}_{1-x}\text{CoO}_2$	1,5-4,3	239-258
O'3- $\text{Na}_{1-x}\text{NiO}_2$	1,25-4,7	235-247
O'3 y P2- $\text{Na}_{1-x}\text{MnO}_2$	1,5-4,5	243-319

Ruiz-Martínez, Débora.(2019).Estudio de nuevos electrolitos inorgánicos para su uso en baterías recargables basadas en sodio.[Tesis Doctoral, Universidad de Alicante]. <http://hdl.handle.net/10045/107978>

CÁTODO

ORGÁNICOS

- Quinonas
- Carboxilatos
- Anhídridos
- Imidas



- Mayor diversidad estructural
- Flexibilidad
- Reacción multielectrónicas
- Fuentes naturales

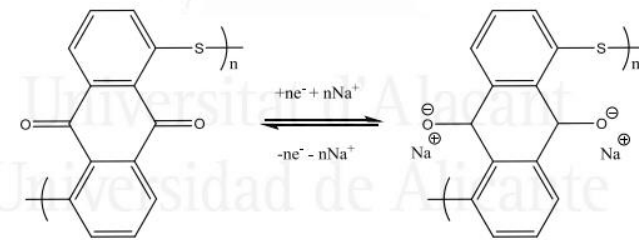


- Alta solubilidad en disolventes orgánicos
- Baja conductividad

Solución



- Polimerización
- Inmovilización en un medio poroso como el carbón, los NT o el grafeno



Esquema 1. Proceso redox del PAQS en un electrolito basado en Na^+ .

MATERIALS	ELECTROLYTE	THEORETICAL CAPACITY (mAh/g)	CYCLE PERFORMANCE	REF
AQ	4M NaTFS/Triglyme	298	126mAhg-1 after 50 cycle(71%) at 0,2C	High-performance sodium batteries with the 9,10-anthraquinone/CMK-3 cathode and an ether-based electrolyte
AQ-CMK-3	4M NaTFS/Triglyme	298	208mAhg-1 after 50 cycle(88%) at 0,2C	High-performance sodium batteries with the 9,10-anthraquinone/CMK-3 cathode and an ether-based electrolyte
Na2C6O6	0.6M NaPF6/Diglyme	501	50 cycle ,500mAg-1	High-performance sodium–organic battery by realizing four-sodium storage in disodium rhodizonate
DCBQ-CNT	1M NaPF6/Pc	175	1000 cycle ,82mAhg-1.200mAg-1	A dicyanobenzoquinone based cathode material for rechargeable lithium and sodium ion batteries
PAQS	NaI·3.3NH3,	224	180 mAh/g after 150 cycles at 5C	Liquid Ammoniates as Efficient Electrolytes for Room-Temperature Rechargeable Sodium-Metal Batteries Based on an Organic Cathode

ÁNODO

✓ Características más relevantes:

- Abundante
- Estabilidad química
- Fácil de sintetizar
- Alta capacidad
- Eficiencia Coulombica alta
- Alta ciclabilidad

✓ Materiales Anódicos:

- Na metálico
- Aleaciones de Na
- Materiales de inserción

- 1. Carbonosos
- 2. Óxidos de Ti

- Xiong et al(2011) $\approx$ 150mAh/g; 50mA/g
- Fases polimórficas (**Anatasa**, Rutilo, Brookita)
- Morfologías (Nanotubos, Nanopartículas, Nanohilos)
- Capacidades entre **70 y 250mAh/g**

	MATERIALS	ELECTROLYTE	CYCLE PERFORMANCE (mAh/g)	REF
1	Anatase TiO ₂ nanocubes	1 M NaClO ₄ in PC	153 over 1000 cycles, 2 C ; 108 over 1000 cycles, 10 C	Anatase TiO ₂ nanocubes for fast and durable sodium ion battery anodes.
2	Anatase nanoparticles(30nm)	1 M NaClO ₄ dissolved in EC:PC (1:1 w/w)	135 over 60 cycles, 0.11 C; 92 over 1000 cycles, 5.5 C	Anatase TiO ₂ nanoparticles for high power sodium-ion anodes
3	Anatase TiO ₂ nanorods	1 M NaClO ₄ in PC:FEC (98:2 v/v)	91 over 50 cycles, 5C	Anatase titania nanorods as an intercalation anode material for rechargeable sodium batteries
4	TiO ₂ -B nanowires	1 M NaClO ₄ in EC:PC:DEC (1:1:1 v/v/v)	150 over 50 cycle, 20 mA g ⁻¹	Electrochemical Investigations on TiO ₂ -B Nanowires as a Promising High Capacity Anode for Sodium-ion Batteries
5	Anatase TiO ₂ -C(Carbon content 7.3 wt %)	1 M NaPF ₆ in EC:DEC (1:1 w/w) with 10% FEC	298 (94%), over 100 cycles, 0.05 A g ⁻¹ ; 241 (85.2%) over 500 cycles, 0.4 A g ⁻¹	Glycol Derived Carbon- TiO ₂ as Low Cost and High Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries

ELECTROLITO

✓ Características más relevantes:

- Química y electroquímicamente estable
- Térmicamente estables
- Alta conductividad iónica
- Baja toxicidad
- Bajo coste

✓ Electrolitos:

- Sales de Na disueltos en disolventes orgánicos**
- Electrolitos inorgánicos($\text{NaY} \cdot x\text{NH}_3$)**
- Líquidos iónicos(NaBF_4 , NaFSI)
- Electrolitos en estado solido(Basados en PEO, PAN, Nafion, Nasicon, NaPON)

SALES DE Na	CONDUCTIVIDAD ESPECIFICA/ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	DISOLVENTES
NaClO_4	6,4	EC
NaPF_6	7,9	PC
NaTFSI	6,2	DMC
		DEC
		DME
		DIGLIME
		TRIGLIME

ELECTROLITO

Electrolitos inorgánicos($\text{NaY} \cdot x\text{NH}_3$)

- $\text{NaI} \cdot 3,3\text{NH}_3$
- $\text{NaBF}_4 \cdot 2,5\text{NH}_3$
- $\text{NaBH}_4 \cdot 1,5\text{NH}_3$

- ✓ Conductividad $\approx 100 \text{ mS/cm}$.
- ✓ A un sobrepotencial anódico dado, la tasa de deposición/eliminación de sodio metálico es un orden de magnitud mayor que en cualquier solvente orgánico conocido.(mejor deposito)
- ✓ Crecimiento no dendrítico
- ✓ El electrolito es inerte frente al sodio electrodepositado; no hay SEI anódico
- ✓ Ventana de voltaje amplia
- ✓ Coste
- ✓ Menor inflamabilidad

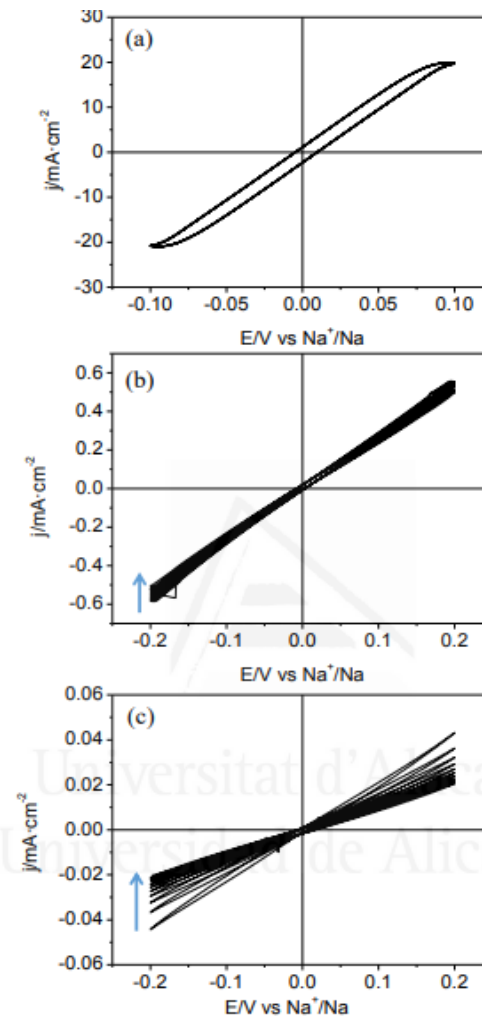


Figura 3.3. Voltagramas para el proceso Na^+/Na a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en: (a) $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$; (b) $1 \text{ M NaClO}_4/\text{PC}$; (c) 3 M NaFSI/DME . Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos en el interior de una caja de guantes a temperatura ambiente.

OBJETIVOS

OBJETIVO PRINCIPAL

Validar a nivel de celda, nuevas baterías a base de sodio que comprendan una nueva generación de electrolitos y electrodos que empleen materias primas no críticas con potencial de mejora en el contexto de aplicaciones estacionarias.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Batería de larga durabilidad con una eficiencia cercana al 90% y capacidad de operar entre -20 y 60°C

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Conseguir que la pérdida de capacidad ,después de 5000 ciclos, sea menor que el 50% de la capacidad inicial

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Lograr una Energía específica,basada el la masa total del cátodo y ánodo, de unos 300Wh/kg

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

El desarrollo de materiales y técnicas novedosas y respetuosas con el medio ambiente

PLAN DE TRABAJO

1. Síntesis de materiales

- **CÁTODO**



- Se emplearán métodos solvotérmicos simples
- Preparación de Slurry
- La película se distribuye homogéneamente sobre el sustrato utilizando un doctor blade



Molino de bolas



Doctor blade

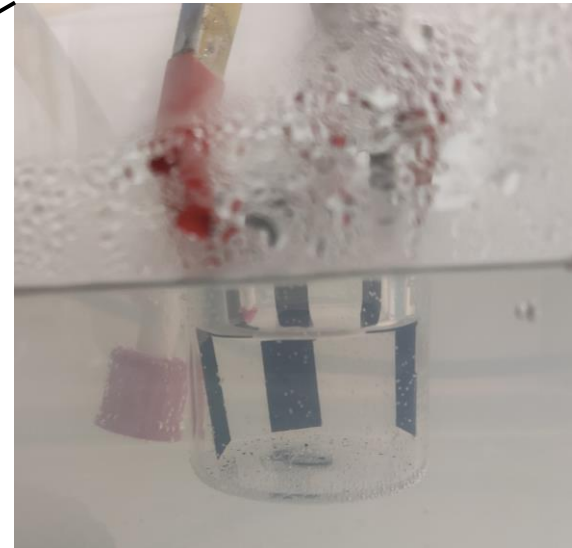
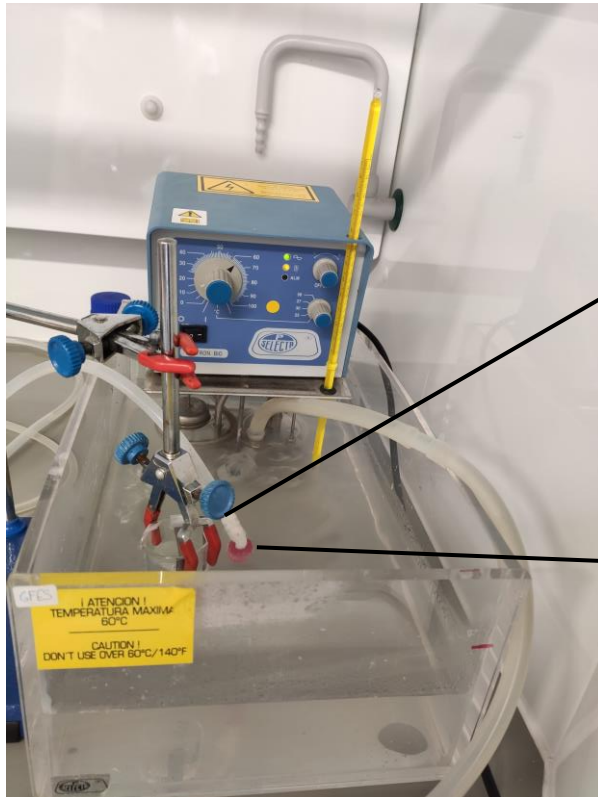
PLAN DE TRABAJO

1. Síntesis de materiales

- **ÁNODO**



Baño químico para la síntesis de nanohilos de rutilo y anatasa a partir de precursores como el TiCl_4 o $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$

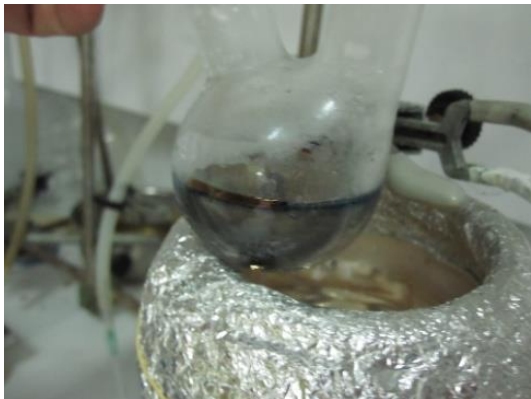


PLAN DE TRABAJO

1. Síntesis de materiales

Electrolitos Inorgánicos

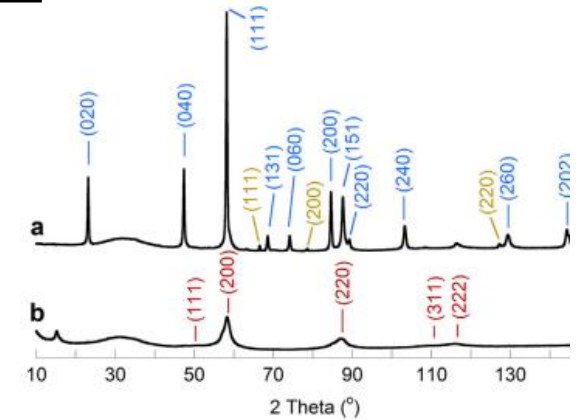
The NaI ammoniate was prepared by condensing an excess of NH_3 on dry NaI at -50°C . Sodium was employed to assure that the final ammoniate was dry, by generating solvated electrons. The final product is a transparent and dense liquid, with a composition about $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ (at room temperature).



PLAN DE TRABAJO

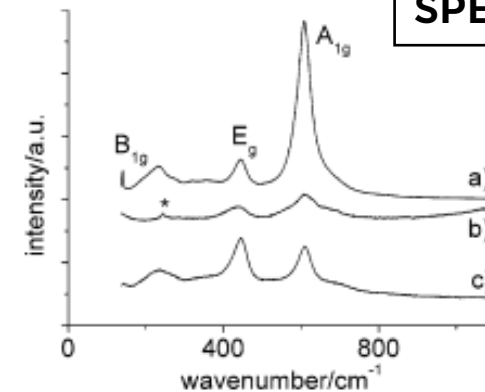
2. Análisis Químico y estructural

XDR



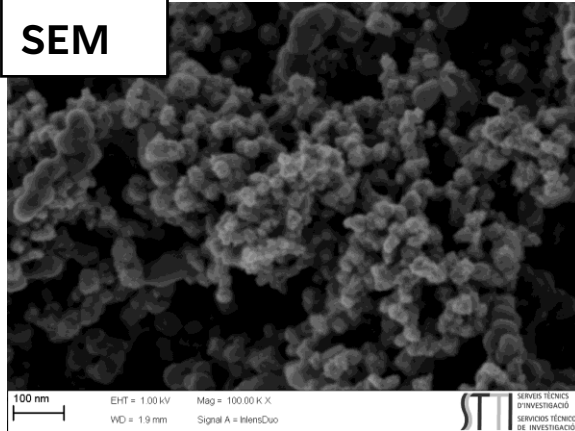
] R. Cao, K. Mishra, X. Li, J. Qian, M.H. Engelhard, M.E. Bowden, K.S. Han, K. T. Mueller, W.A. Henderson, J.-G. Zhang, Enabling room temperature sodium metal batteries, *Nano Energy* 30 (2016) 825–830.

RAMAN
SPECTROSCOPY

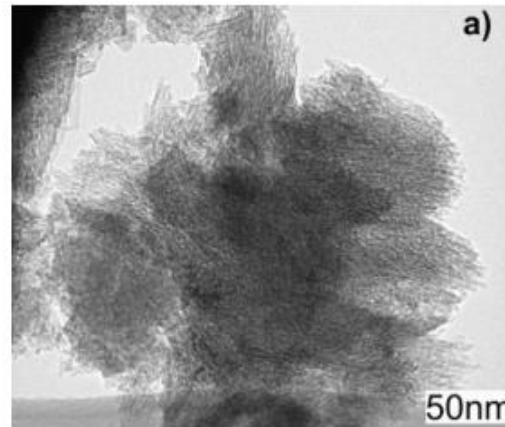


J. Phys. Chem. C 2007, 111, 27, 9936–9942

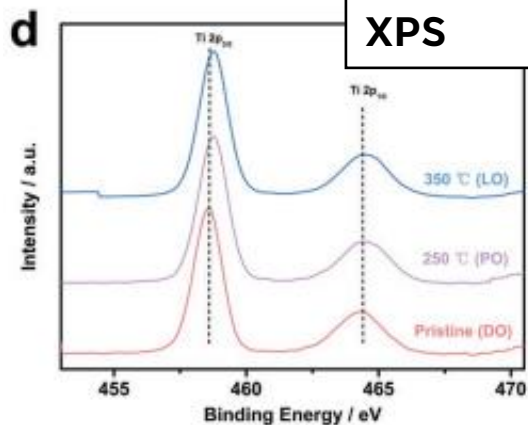
SEM



TEM



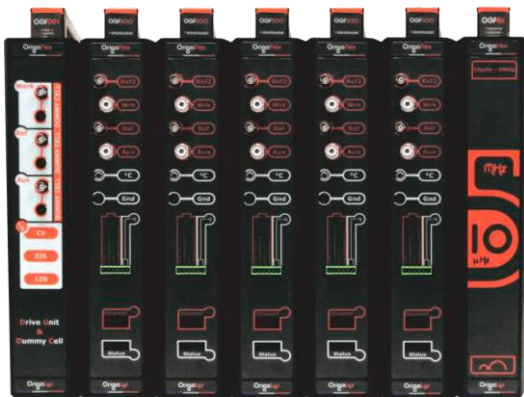
J. Phys. Chem. C 2007, 111, 27, 9936–9942



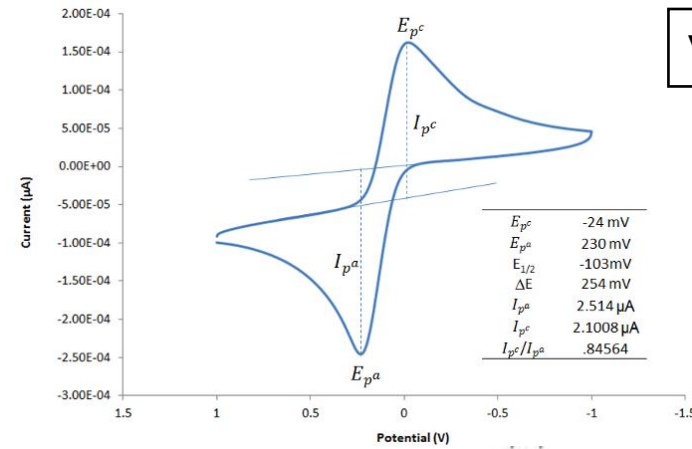
Zhou, Min; Xu, Yang; Xiang, Junxiang; Wang, Chengliang; Liang, Liying; Wen, Liaoyong; Fang, Yaoguo; Mi, Yan; Lei, Yong (2016). *Understanding the Orderliness of Atomic Arrangement toward Enhanced Sodium Storage. Advanced Energy Materials*, 1600448

PLAN DE TRABAJO

3. Análisis Electroquímico

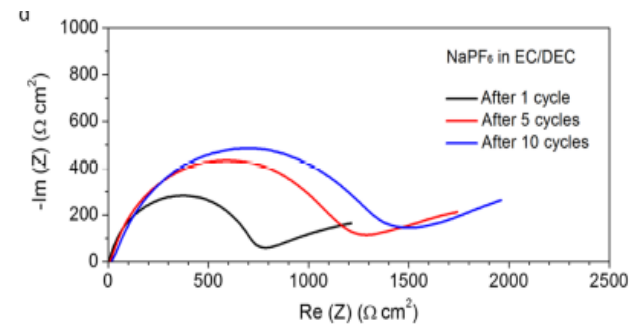


Potenciostato

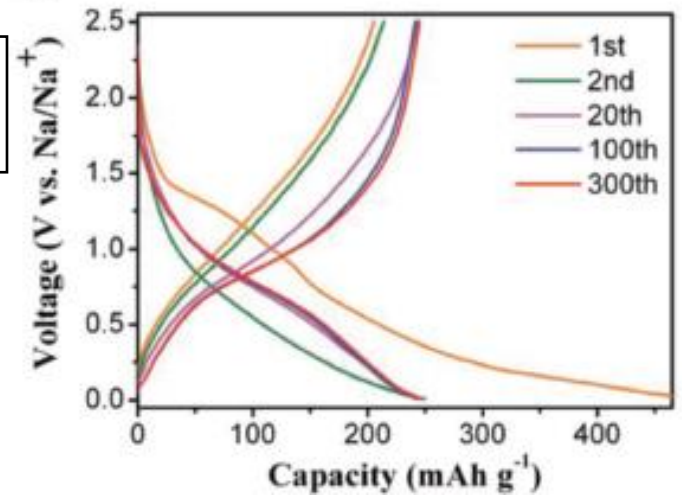


Voltametría Cíclica

Carga/Descarga Galvanostática



ACS Cent. Sci. 2015, 1, 8, 449–455



Espectroscopía de Impedancia

PLAN DE TRABAJO

3. Análisis Electroquímico



Ar glovebox



Split cell



Swagelok cell



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCIÓN

Institut Universitari d'electroquímica i Departament de Química
Física, Universitat d'Alacant, Apartat 99, 03080, Alacant, Spain

Doctorando: Pablo Hiller Vallina
Director: Roberto Gómez Torregrosa

*pablo.hiller@ua.es