

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN
CURS / CURSO 2021-22

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda PABLO HILLER VALLINA	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 72548351A	Correu electrònic / Correo electrónico pablo.hiller@ua.es
Programa de doctorat / Programa de doctorado Electroquímica, Ciencia y Tecnología (Interuniversitario)	
Línea de recerca / Línea de investigación Electroquímica Aplicada: Acumulación de energía, corrosión, electrosíntesis, dispositivos electroquímicos	
Títol de la tesi / Título de la tesis Advanced electrolytes and electrodes for sodium-based batteries	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA
MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

1. Antecedents i estat actual del tema / Antecedentes y estado actual del tema

El continuo crecimiento de la población y la economía junto a la rápida urbanización, ha resultado en un incremento enorme de la demanda de energía(1)

Estas energías se obtienen mayoritariamente de fuentes finitas como el carbón, el gas natural o el petróleo y que a su vez, son las causantes de los problemas medioambientales surgidos en los últimos tiempos. Por esta razón y con el fin de producir menos emisiones de gases de efecto invernadero, el mundo se está moviendo hacia las energías verdes y por ello muchas fuentes de energías renovables están siendo desarrolladas. Los científicos han estimado que la energía renovable constituirá el 70-85% de toda la electricidad usada hacia el 2050(2).

Como consecuencia, se está incrementando de manera importante el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía que sea producida por estos medios(3).

En este sentido, el almacenamiento de energía a través de baterías secundarias electroquímicas es una forma prometedora entre las diferentes tecnologías de almacenamiento eléctrico debido a su alta eficiencia de conversión de energía, flexibilidad y mantenimiento simple. Entre ellas, destacan las baterías de iones de litio (LIB) por su altas densidades de energía y larga vida útil entre muchas otras ventajas(4)

Sin embargo, si bien el Li-ion es la tecnología dominante en el mercado hoy en día, tiene varias desventajas con respecto a los requisitos de almacenamiento de energía estacionaria. Primero, el suministro restringido geográficamente de litio y especialmente de cobalto hace que sea dudoso que su fabricación pueda escalar a volúmenes de producción significativamente mayores. Un informe reciente predice que “hasta 2028, se espera una creciente escasez de litio refinado debido a un gran crecimiento de la demanda de litio, a pesar de que no hay escasez de litio en general” (5). En segundo lugar, la ventana de temperatura operativa restringida de las baterías de iones de litio requiere sistemas de gestión térmica complejos, que pueden ser prácticos para vehículos eléctricos, pero no prácticos para muchas aplicaciones de almacenamiento estacionario. En consecuencia, existe una demanda de mercado insatisfecha de una tecnología de batería que complemente de manera rentable las fuentes de energía renovable.

Recientemente, las baterías de iones de Na (SIB) han recibido mucha atención como dispositivos de almacenamiento de energía ya que el Na es el cuarto elemento más abundante convirtiendo así a las SIB en una alternativa económica para las baterías de iones de litio de última generación(6)

Para lograr SIB de alto rendimiento, es esencial desarrollar materiales de cátodo avanzados y estos cátodos deben tener una alta capacidad y un ciclo de vida prolongado.

En este contexto, los compuestos orgánicos constituyen materiales alternativos prometedores para los cátodos SIB(7) . Su capacidad teórica suele ser mayor que la de los compuestos inorgánicos. Esto se debe, en parte, a la posibilidad de presentar reacciones redox multielectrónicas, lo que cabe destacar como una de sus propiedades más relevantes. Es importante señalar que los materiales orgánicos son compatibles con las metodologías de química verde ya que se pueden obtener de fuentes naturales y su síntesis no implica un alto consumo energético (8).

Entre los compuestos orgánicos relevantes (anhídridos, carboxilatos, imidas, etc.), las moléculas que contienen carbonilo han atraído una atención considerable en las últimas décadas. Generalmente se caracterizan por una alta capacidad y un comportamiento electroquímico rápido y reversible. Los grupos C=O se reducen para formar alcoholatos (C-O-X⁺ siendo X⁺ un catión, por ejemplo Na⁺), que se reoxidan a la forma carbonilo durante la carga (9).

Desafortunadamente, los electrodos basados en estos compuestos sufren un rápido desvanecimiento de su capacidad al ciclar debido, entre otros factores, a su alta solubilidad en solventes orgánicos. Además, presentan una baja conductividad, lo que a menudo resulta en un pobre desempeño electroquímico. La polimerización o inmovilización de las moléculas orgánicas en un medio poroso como el carbono poroso, los nanotubos de carbono (NT), el grafeno o incluso los MOF se han empleado con éxito para mejorar la respuesta electroquímica. Estas estructuras ofrecen vías efectivas para el transporte de electrones, mejorando la conductividad del electrodo y también la estabilidad frente a la disolución (10).

Durante la tesis, la atención se centrará en la implementación de compuestos orgánicos quinínicos (principalmente antraquinínicos) como electrodos positivos para SIB.

La selección del electrodo negativo (metal Na, carbón u otros) depende en gran medida de la solución electrolítica y de la estabilidad del SEI.

Uno de los materiales que presenta un claro potencial como electrodo negativo en los SIB es el dióxido de titanio (11). De hecho, TiO₂ ha sido la base para el desarrollo de ánodos en el contexto de LIBs. Entre sus ventajas encontramos su amplia disponibilidad y bajo coste, el desarrollo de métodos de preparación a baja temperatura y la existencia de varios polimorfos versátiles(12). La posibilidad de afinar la morfología del material resultante agrega flexibilidad y permite abordar los problemas encontrados con este material. Del mismo modo, dopar el material con C, N, S, etc., junto con crear vacantes de oxígeno a voluntad, también proporciona formas de mejorar sus propiedades.

Durante la tesis, se estudiará una combinación de nanoestructuración e ingeniería de superficies de dióxido de titanio para optimizar su aplicación como electrodos negativos en SIB.

Por otro lado, la investigación sobre electrolitos constituye un aspecto importante en el desarrollo de la próxima generación de baterías. En el contexto de los SIB, el uso de electrolitos líquidos orgánicos basados en carbonatos y glicinas domina la escena, con resultados notables. Sin embargo, quedan cuestiones importantes, como su conductividad específica relativamente baja, así como su alta inflamabilidad.

Uno de los tipos de electrolitos que merece mayor atención es el de los amoniatos líquidos. Además del amoníaco líquido de yoduro de sodio, las fórmulas de composición NaBH₄×1.5NH₃ y NaBF₄×2.5NH₃ describen dos variantes de estos electrolitos. Se ha publicado una investigación detallada de estos electrolitos (13) donde se destaca las siguientes propiedades únicas:

- Su conductividad específica es cercana a los 100 mS/cm.
- A un sobrepotencial anódico dado, la tasa de deposición/eliminación de sodio metálico es un orden de magnitud mayor que en cualquier disolvente orgánico conocido.
- Permite el depósito de sodio no dendrítico sobre sustrato de cobre. Esta propiedad (así como las dos anteriores) está ligada a la altísima concentración de sodio de estos electrolitos.
- El electrolito es inerte frente al sodio electrodepositado; no hay SEI anódico
- La ventana de voltaje del electrolito es de aproximadamente 3 V frente al sodio; por lo tanto, permanece completamente inerte también en el lado del cátodo cuando se emplea el límite de carga de 2,5 - 3 V
- El amoníaco es al menos un orden de magnitud más barato que los solventes orgánicos empleados para las baterías de iones de litio, y las sales de NaBH₄/NaBF₄ también son significativamente más baratas que la sal de LiPF₆ empleada para las baterías de iones de litio.
- La composición de NaBF₄×2.5NH₃ se mantiene líquida hasta -40 °C.
- Tienen una inflamabilidad inferior a la de los típicos electrolitos orgánicos.

Junto con el límite de potencial positivo relativamente bajo, estos electrolitos sufren una alta volatilidad.

Los electrolitos en estado sólido son otra opción que está recibiendo atención en los últimos años. Sin embargo, es un desafío crear una interfaz 3D con materiales de electrodos activos, lo que limita su aplicación generalizada. En este sentido, los electrolitos poliméricos representan un compromiso que facilita la configuración de interfases pero con una conductividad específica moderada, como por ejemplo los basados en óxido de polietileno (14)

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

1. UN Department of Economic and Social Affairs e Population Division. World population prospects 2019 highlights. New York: United Nations; 2019.
2. Yang, D., y otros, y otros. Electrode Materials for Rechargeable Zinc-Ion and Zinc-Air Batteries: Current Status and Future Perspectives. *Electrochemical Energy Reviews*. s.l. : Electrochem. Energ. Rev. 2, 395–427 , 2019.
3. Rahman, M.A, Wang, X. y & Wen, C. High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review. s.l. : Journal of The Electrochemical Society, 160 (10) A1759-A1771 (2013), 2013.
4. M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* 2004, 104, 4271.
5. Karabelli D, Singh S, Kiemel S, Koller J, Konarov A, Stubhan F, Miehle R, Weeber M, Bakenov Z and Birke KP (2020) Sodium-Based Batteries: In Search of the Best Compromise Between Sustainability and Maximization of Electric Performance. *Front. Energy Res.* 8:605129. doi: 10.3389/fenrg.2020.605129
6. M.I. Jamesh, A.S. Prakash Advancement of technology towards developing Na-ion batteries *J. Power Sources*, 378 (2018), pp. 268-300
7. Sun, Y., Guo, S., Zhou, H., *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1800212. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800212>
8. Wang, S., Wang, L., Zhu, Z., Hu, Z., Zhao, Q. and Chen, J. (2014), All Organic Sodium-Ion Batteries with Na₄C₈H₂O₆. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53: 5892-5896. <https://doi.org/10.1002/anie.201400032>
9. Häupler, B., Wild, A., Schubert, U. S. (2015). Carbonyls: Powerful Organic Materials for Secondary Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 5: 1402034. doi: 10.1002/aenm.201402034
10. Ai, W., Zhou, W., Du, Z., Sun, C., Yang, J., Chen, Y., Sun, Z., Feng, S., Zhao, J., Dong, X., Huang, W., Yu, T., *Adv. Funct. Mater.* 2017, 27, 1603603.
11. Wang, W., Liu, Y., Wu, X., Wang, J., Fu, L., Zhu, Y., Wu, Y., Liu, X., *Adv. Mater. Technol.* 2018, 3, 1800004. <https://doi.org/10.1002/admt.201800004>
12. Berger, T., Monllor-Satoca, D., Jankulovska, M., Lana-Villarreal, T. and Gómez, R. (2012), The Electrochemistry of Nanostructured Titanium Dioxide Electrodes. *ChemPhysChem*, 13: 2824-2875. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200073>
13. D. Ruiz-Martínez , A. Kovacs and R. Gómez , *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10 , 1936 —1941
14. Zhao S, Wu Q, Ma W and Yang L (2020) Polyethylene Oxide-Based Composites as Solid-State Polymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries: A Mini Review. *Front. Chem.* 8:640. doi: 10.3389/fchem.2020.00640

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

El objetivo principal consiste en 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.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Lograr una batería de larga durabilidad con una eficiencia energética cercana al 90-95%
- Capacidad de operar en un rango de temperatura de -20 a 60°C
- Conseguir que la pérdida de capacidad ,después de 5000 ciclos, sea menor que el 50% de la capacidad inicial
- Conseguir una rápida carga/descarga de la celda
- Lograr una Energía específica,basada en la masa total del cátodo y ánodo, de unos 300Wh/kg

-El desarrollo de materiales (Anodo de TiO_2 , Cátodo Orgánico y Electrolito basado en disolventes inorganicos) novedosos y respetuosos con el medio ambiente.
Evitando así el uso de cualquier material crítico en el desarrollo de la batería.

4. Metodologia, hipòtesi i planificació temporal / Metodología, hipótesis y planificación temporal

METODOLOGÍA

-Síntesis de los materiales:

- a) Catodo: Se emplearán métodos solvotérmicos simples para unir los compuestos orgánicos al carbón conductor a 180°C . El composite obtenido se mezcla físicamente con el aglomerante utilizando un molino de bolas. La película se distribuye homogéneamente sobre el sustrato utilizando un doctor blade, cuchilla y/o una máquina de laminación.
- b) Anodo: Basado en TiO_2 nanoestructurado: se puede sintetizar fácilmente a partir de precursores TiCl_3 , TiCl_4 , TiF_4 y $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. La metodología es bastante simple

c)Electrolito:

Electrolitos inorgánicos: se basan en amoníaco líquido como disolvente, y se representan por la fórmula $\text{NaY} \cdot x\text{NH}_3$, en la que NaY se refiere a la sal de sodio (NaI , NaBF_4 y NaBH_4), y x se refiere a mol de amoníaco. Una gran cantidad de amoníaco se condensa en sal de sodio a -50°C . Luego de realizada la disolución, se agrega un trozo de sodio metálico con el fin de purificar el electrolito. Finalmente, el electrolito se lleva a temperatura ambiente.

-Análisis químico y estructural:

Se emplearán las siguientes tecnicas: Microscopía de Barrido de Emisión de Campo, Microscopía Electrónica de Transmisión, Raman, FT-IR, difracción de rayos X y perfilometría mecánica.

-Métodos electroquímicos:

Las medidas electroquímicas se llevarán acabo con el Potenciostato-galvanostato multicanal ORIGALYS y AUTOLAB, ambos con FRA para medidas de Impedancia. Estas medidas se realizarán dentro de dos caja de guantes de atmósfera controlada, una llena de nitrógeno y la otra de argón. Se emplearán dos celdas electroquímicas de rutina como Swagelok y Split, ambas con configuraciones de dos y tres electrodos. Espectroelectroquímica Raman.

HIPÓTESIS

Las hipótesis de partida son las siguientes:

Para el Anodo:

-El uso de alternativas, como el TiO_2 y derivados del Carbón, al ánodo metálico de sodio que puedan garantizar el funcionamiento de la batería completa si la ausencia de sodio metálico es un requerimiento que permite el desarrollo de baterías competitivas..

Para el Cátodo:

-La implementación de compuestos orgánicos quinnicos para el electrodo positivo de baterías de Na y Na-ion permite el diseño de dispositivos de alta capacidad y velocidad de carga-descarga..

Para el electrolito:

Loa electrolitos inorgánicos basados en amoniaco, así como los orgánicos con determinados aditivos permiten la compatibilidad de cátodo y ánodo, incluso si este último es sodio metálico.

PLANIFICACION TEMPORAL

-Primer año

Los primeros meses se va a trabajar en el ánodo de TiO_2 y con el tiempo se ira añadiendo más tareas y se trabajará paraleramente con los cátodos organicos, electrolitos y separadores y distintos sustratos para el deposito de Na. Se realizarán las correspondiente caracterizaciones químicas y electroquímicas. Se estudiarán diferentes tipos de separadores según la naturaleza del electrolito entre los que se incluirán los basados en vidrio y polipropileno. También se contempla la modificación de los separadores con absorbatos para cambiar sus propiedades humectantes.

-Segundo año

Durante el segundo año se optimizará las tareas realizadas el primer año, además de seguir haciendo medidas electroquímicas (Cargas/Descargas, Cronopotenciometrias, Ciclovoltametrías Cíclicas).

-Tercer año

El último año, una vez esté todo optimizado, se llevará a cabo tests de la celda entera y análisis post-mortem. También se abordará el desarrollo de uno de los sistemas a nivel de celda pouch

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

-La tesis debería tener un claro impacto en el sector energético (almacenamiento de la red) y en menor medida en el sector del transporte (vehículos de corto alcance).

- Debería contribuir intrínsecamente a la reducción de emisiones y la descarbonización de la economía al proporcionar soluciones para el almacenamiento en red, facilitando el despliegue de energías renovables.

Evitar el uso de materias primas críticas como el litio y el cobalto disminuye no solo el consumo de energía en la producción de materiales, sino que también disminuye la contaminación y el uso de otros recursos, como el agua.

6. Implicacions ètiques o de bioseguretat/ Implicaciones éticas o de bioseguridad.

Indique si la memòria contempla algun dels següents aspectes que puguin tenir implicacions ètiques o relatives a la bioseguretat:

Indique si la memoria contempla alguno de los siguientes aspectos que puedan tener implicaciones éticas o relativas a la bioseguridad:

- A. Recerca en humans o utilització de mostres biològiques d'origen humà
Investigación en humanos o utilización de muestras biológicas de origen humano
Si ☐ No ☒
- B. Utilització de cèl·lules troncales embrionàries humanes, o línies derivades d'elles
Utilización de células troncales embrionarias humanas, o líneas derivadas de ellas
Si ☐ No ☒
- C. Assaigs clínics
Ensayos clínicos
Si ☐ No ☒
- D. Ús de dades personals, informació genètica, uns altres
Uso de datos personales, información genética, otros
Si ☐ No ☒
- E. Experimentació animal
Experimentación animal
Si ☐ No ☒
- F. Utilització d'agents biològics de risc per a la salut humana, animal o per al medi ambient
Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para el medioambiente
Si ☐ No ☒
- G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)
Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)
Si ☐ No ☒
- H. Alliberament d'OMG
Liberación de OMG
Si ☐ No ☒

Si ha contestat afirmativament en alguna de les qüestions anteriors, explique els aspectes ètics referits a la recerca que es proposa, les consideracions, procediments o protocols a aplicar en compliment de la normativa vigent. En tot cas, la recerca en aquestes àrees requerirà de l'autorització del comitè d'ètica de la UA i/o dels organismes preceptius ([més informació](#)). Aquesta autorització, que ha de ser prèvia a l'inici dels treballs experimentals, serà exigible per al dipòsit de la tesi.

Si ha contestado afirmativamente en alguna de las cuestiones anteriores, explique los aspectos éticos referidos a la investigación que se propone, las consideraciones, procedimientos o protocolos a aplicar en cumplimiento de la normativa vigente. En todo caso, la investigación en estas áreas requerirá de la autorización del comité de ética de la UA y/o de los organismos preceptivos ([más información](#)). Esta autorización, que tiene que ser previa al inicio de los trabajos experimentales, será exigible para el depósito de la tesis.