



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Estudio de nuevos electrolitos
inorgánicos para su uso en baterías
recargables basadas en sodio

Débora Ruiz Martínez



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA

Unidad de Digitalización UA



Facultad de Ciencias
Instituto Universitario de Electroquímica

Título de la Tesis

**ESTUDIO DE NUEVOS ELECTROLITOS INORGÁNICOS PARA SU
USO EN BATERÍAS RECARGABLES BASADAS EN SODIO**

Débora Ruiz Martínez

Tesis presentada para aspirar al grado de
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Programa de doctorado

ELECTROQUÍMICA, CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dirigida por

Roberto Gómez Torregrosa

Catedrático de Universidad del Dpto. de
Química Física de la Universidad de Alicante

Alicante, enero de 2019



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

D. ROBERTO GÓMEZ TORREGROSA, catedrático de Química Física de la Universidad de Alicante

CERTIFICA:

Que el trabajo con título “Estudio de nuevos electrolitos inorgánicos para su uso en baterías recargables basadas en sodio”, presentado por Débora Ruiz Martínez, licenciada química, para aspirar al grado de Doctora dentro del programa de doctorado de Electroquímica, Ciencia y Tecnología, ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante bajo mi supervisión.

Y para que así conste a los efectos oportunos, se firma el presente certificado en Alicante, a 29 de noviembre de 2018.

Roberto Gómez Torregrosa



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Dña. TERESA LANA VILLARREAL, secretaria del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante

CERTIFICA:

Que la presente memoria “Estudio de nuevos electrolitos inorgánicos para su uso en baterías recargables basadas en sodio”, presentada por Débora Ruiz Martínez para aspirar al grado de Doctora, ha sido realizada en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante, bajo la dirección del Dr. Roberto Gómez Torregrosa.

Y para que así conste a los efectos oportunos, se firma el presente certificado en Alicante, a 29 de noviembre de 2018.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Teresa Lana Villarreal

*A mis padres,
A mi hermano,
A Ginés, por su apoyo incondicional*



Nunca consideres el estudio como una obligación,
sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.

Albert Einstein

Universitat d'Alicant
Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS

Para la realización de este trabajo ha sido necesario mucho esfuerzo, tiempo y dedicación, pero no hubiera sido posible sin el apoyo de un gran número de personas que me han acompañado a lo largo de este proceso de formación.

En primer lugar, me gustaría darle las gracias a mi director de tesis, Roberto Gómez Torregrosa, por haberme brindado la oportunidad de unirme a su grupo de investigación y adentrarme en un tema tan interesante como son las baterías. Agradecerle también todo el tiempo invertido para apoyarme tanto en los aspectos técnicos como teóricos. Sin duda su conocimiento, saber hacer y paciencia han permitido que este trabajo llegara a buen puerto.

Darle las gracias a Teresa Lana, por haberme guiado en los primeros pasos de mi carrera científica, dentro y fuera del laboratorio. También a Pedro Bonete y José Manuel Orts, por estar cada vez que los he necesitado.

Gracias a todos mis compañeros del grupo de investigación Carmen, Fran, Javi, Ainhoa, Dejan por haberme proporcionado lo mejor de ellos y hacer el trabajo más ameno. También agradecer al resto de compañeros de despacho, con los que he compartido muy buenos momentos. A Marisa y a Paula, al final se han convertido en dos buenas amigas.

También quiero agradecer a las secretarias del departamento Violeta y Marga por proporcionarme su ayuda cuando la he necesitado, y en general, a todas las personas que he conocido durante estos años en el departamento de Química Física. Al personal de los servicios técnicos, por intentar sacar el mejor partido a los análisis, en especial a Verónica y Cristina.

A Cris, compañera de carrera y amiga desde el primer día, por transmitirme su positividad y por sus ánimos durante todo este tiempo. Por enseñarme que entre el negro y el blanco, hay un gris.

Y por supuesto, a mi familia, por ser el pilar fundamental. Sin duda, los valores que me han transmitido y su apoyo han hecho posible este trabajo. A mis amigos que desde fuera de la universidad me han brindado su apoyo. También a las personas que un día caminaron conmigo.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1. Introducción	1
1.1. Contexto de la investigación y objetivos de la tesis	5
1.2. Sistemas de almacenamiento de energía	7
1.2.1. Sistemas químicos de almacenamiento de energía	8
1.2.2. Sistemas eléctricos de almacenamiento de energía.....	10
1.2.3. Sistemas mecánicos de almacenamiento de energía	11
1.2.4. Sistemas térmicos de almacenamiento de energía	13
1.2.5. Sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía	14
1.3. Evolución histórica de las baterías	25
1.4. Definición electroquímica de las baterías.....	33
1.4.1. Parámetros termodinámicos y cinéticos que describen el funcionamiento de una batería.....	37
1.4.2. Parámetros que definen una batería	53
1.4.3. Factores que afectan al rendimiento de una batería	57
1.5. Amoníaco: Propiedades fisicoquímicas y aplicación en baterías	60
1.6. Baterías secundarias basadas en sodio.....	72
1.6.1. Cátodos para baterías de ion y metal Na.....	73
1.6.1.1. Óxidos de metales de transición	75
1.6.1.2. Fluoruros metálicos	80
1.6.1.3. Compuestos polianiónicos	80
1.6.1.4. Azufre	83
1.6.1.5. Compuestos orgánicos	85
1.6.2. Ánodos para baterías de ion Na	86
1.6.2.1. Materiales de inserción como ánodos para baterías de ion Na.....	86
1.6.2.2. Materiales de conversión como ánodos para baterías de ion Na.....	89
1.6.2.3. Aleaciones como materiales anódicos para baterías de ion Na.....	91
1.6.2.4. Compuestos orgánicos como materiales anódicos para baterías de ion Na.....	92
1.6.3. Electrolitos y aditivos para baterías de ion Na.....	93
1.6.4. Baterías de metal Na	96
1.6.4.1. Optimización de los electrolitos líquidos	99
1.6.4.2. Formación de una SEI artificial	101
1.6.4.3. Empleo de una matriz para el depósito de Na	102
1.6.4.4. Electrolitos en estado sólido	102

1.7. Bibliografía.....	105
CAPÍTULO 2. Desarrollo experimental.....	117
2.1. Síntesis de los electrolitos.....	121
2.1.1. Síntesis de electrolitos inorgánicos	122
2.1.2. Síntesis de electrolitos orgánicos. Uso de aditivos	124
2.2. Preparación del electrodo de sodio.....	125
2.3. Preparación del electrodo de trabajo	127
2.3.1. Preparación del cátodo orgánico	128
2.3.1.1. Preparación de los electrodos basados en sulfuro de poliantraquinona: PAQS	133
2.3.1.2. Preparación de los electrodos basados en azul de indantrona: IB	137
2.3.2. Preparación y síntesis del cátodo inorgánico: nanoestructuras de TiO ₂	139
2.4. Celdas electroquímicas y trabajo en atmósfera inerte	144
2.5. Técnicas de caracterización electroquímicas.....	148
2.5.1. Voltametría cíclica.	150
2.5.2. Cronoamperometría potenciostática.....	154
2.5.3. Cronopotenciometría galvanostática: Carga-descarga	155
2.5.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	157
2.6. Técnicas de caracterización espectroscópicas	161
2.6.1. Difracción de Rayos X	161
2.6.2. Espectroscopía Raman	163
2.7. Técnicas de caracterización microscópicas	166
2.7.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	168
2.7.2. Espectroscopía de dispersión de energía de Rayos X (EDX)	170
2.7.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	172
2.8. Otras técnicas de caracterización	174
2.8.1. Ángulo de contacto	174
2.8.2. Viscosidad.....	176
2.8.3. Densidad.....	178
2.8.4. Conductividad	179
2.8.5. Temperatura de ebullición	180
2.9. Bibliografía.....	181

Capítulo 3. Electrolitos basados en NH₃ para baterías de metal Na.....	185
3.1. Introducción.....	189
3.2. Determinación de propiedades macroscópicas y microscópicas de los amoniatos	190
3.3. Espectroscopía Raman de los amoniatos.....	193
3.4. Depósito/Disolución de Na sobre diferentes sustratos en NaI·3.3NH ₃	196
3.5. Depósito/Disolución de Na sobre Cu en los electrolitos basados en NH ₃ ...	201
3.6. Caracterización morfológica del depósito de Na sobre Cu	210
3.7. Ventana de potencial de los electrolitos basados en NH ₃	212
3.8. Conclusiones.....	214
3.9. Bibliografía.....	216
Capítulo 4. Aditivos azufrados para la mejora del depósito de Na.....	219
4.1. Introducción.....	223
4.2. Desarrollo experimental	224
4.3. Comportamiento electroquímico del Na en NaClO ₄ ·4SO ₂	225
4.4. Comportamiento electroquímico del Na en los electrolitos orgánicos.....	230
4.4.1. Efecto del SO ₂ como aditivo.....	230
4.4.2. Efecto del sulfolano como aditivo.....	235
4.4.3. Imágenes del depósito de Na con y sin aditivos	237
4.4.4. Discusión de los resultados	239
4.5. Conclusiones.....	242
4.6. Bibliografía.....	243
Capítulo 5. Sulfuro de Poliantraquinona	245
5.1. Introducción.....	249
5.2. Sección experimental.....	251
5.3. Caracterización voltamétrica inicial de un electrodo basado en PAQS	254
5.4. Optimización de la respuesta electroquímica de un electrodo basado en PAQS	257

5.4.1. Variación de la composición del electrodo. Efecto de la presión ejercida con la técnica de prensado en seco.....	257
5.4.2. Efecto del aditivo conductor y el aglomerante en la respuesta electroquímica de un electrodo de PAQS.....	259
5.4.3. Efecto del espesor del electrodo en la respuesta electroquímica de un electrodo de PAQS	261
5.4.4. Optimización del procedimiento empleado para la preparación de los electrodos de PAQS	262
5.5. Límite de potencial negativo de un electrodo de PAQS.....	265
5.6. Carga-descarga y ciclabilidad de un electrodo de PAQS	266
5.7. Conclusiones.....	275
5.8. Bibliografía.....	276
Capítulo 6. Azul de Indantrona.....	279
6.1. Introducción.....	283
6.2. Sección experimental	284
6.3. Optimización de la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB	290
6.3.1. Efecto del aditivo conductor en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB.....	293
6.3.2. Efecto del aglomerante en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB.....	294
6.3.3. Efecto de la proporción de los componentes del electrodo en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB	295
6.3.4. Efecto del tratamiento solvotermal en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB.....	297
6.3.5. Efecto del sustrato en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB	299
6.3.6. Estudio de los límites de potencial para un electrodo basado en IB	300
6.4. Ciclos de carga-descarga para un electrodo basado en IB.....	304
6.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica para un electrodo basado en IB	313
6.6. Estudio preliminar de un electrodo de IB en NaBF ₄ ·2.5NH ₃	319
6.7. Conclusiones.....	322
6.8. Bibliografía.....	324

Capítulo 7. Nanoestructuras de TiO₂ para baterías de ion Na en el electrolito NaI·3.3NH₃	327
7.1. Introducción.....	331
7.2. Efecto de las condiciones de anodizado en la morfología de los NTs-TiO ₂	333
7.3. Caracterización física de los NTs-TiO ₂	335
7.3.1. Difracción de Rayos X	335
7.3.2. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión.....	336
7.4. Estimación de la masa activa de un electrodo basado en NTs-TiO ₂	340
7.5. Estudio del comportamiento electroquímico de un electrodo de NTs-TiO ₂	346
7.5.1. Efecto del electrolito en la respuesta electroquímica de un electrodo de NTs-TiO ₂ : electrolito inorgánico vs. electrolito orgánico	347
7.5.2. Efecto de las condiciones de anodizado	350
7.5.3. Efecto del tratamiento térmico.....	353
7.6. Ciclos de carga-descarga para un electrodo de NTs-TiO ₂	355
7.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica en un electrodo de NTs- TiO ₂	358
7.8. Caracterización electroquímica de otras nanoestructuras de TiO ₂	363
7.9. Conclusiones.....	366
7.10. Bibliografía.....	368
Conclusiones.....	371
Lista de abreviaturas y símbolos	377
Lista de contribuciones científicas	383

Capítulo 1. Introducción



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.1. Contexto de la investigación y objetivos de la tesis	5
1.2. Sistemas de almacenamiento de energía	7
1.2.1. Sistemas químicos de almacenamiento de energía.....	8
1.2.2. Sistemas eléctricos de almacenamiento de energía.....	10
1.2.3. Sistemas mecánicos de almacenamiento de energía	11
1.2.4. Sistemas térmicos de almacenamiento de energía.....	13
1.2.5. Sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.....	14
1.3. Evolución histórica de las baterías	25
1.4. Definición electroquímica de las baterías.....	33
1.4.1. Aspectos termodinámicos y cinéticos que describen el funcionamiento de una batería	37
1.4.2. Parámetros que definen una batería.....	53
1.4.3. Factores que afectan al rendimiento de una batería.....	57
1.5. Amoníaco: Propiedades fisicoquímicas y aplicación en baterías	60
1.6. Baterías secundarias basadas en sodio.....	72
1.6.1. Cátodos para baterías de ion y metal Na	73
1.6.1.1. Óxidos de metales de transición.....	75
1.6.1.2. Fluoruros metálicos	80
1.6.1.3. Compuestos polianiónicos.....	80
1.6.1.4. Azufre.....	83
1.6.1.5. Compuestos orgánicos.....	85
1.6.2. Ánodos para baterías de ion Na.....	86
1.6.2.1. Materiales de inserción como ánodos para baterías de ion Na	86
1.6.2.2. Materiales de conversión como ánodos para baterías de ion Na	89
1.6.2.3. Aleaciones como materiales anódicos para baterías de ion Na.....	91
1.6.2.4. Compuestos orgánicos como materiales anódicos para baterías de ion Na	92
1.6.3. Electrolitos y aditivos para baterías de ion Na	93
1.6.4. Baterías de metal Na.....	96
1.6.4.1. Optimización de los electrolitos líquidos	99
1.6.4.2. Formación de una SEI artificial.....	101
1.6.4.3. Empleo de una matriz para el depósito de Na.....	102
1.6.4.4. Electrolitos en estado sólido.....	102
1.7. Bibliografía.....	105

1.1. Contexto de la investigación y objetivos de la tesis.

¿Por qué hay necesidad de almacenar energía?

En las últimas décadas, el aumento de la demanda energética y el consumo de electricidad han crecido a pasos agigantados. Los motivos principales son el rápido aumento de la población mundial, así como la variación en los hábitos de consumo. Actualmente, gran parte de la energía generada se invierte en el sector de la industria, seguido del transporte, la construcción y los dispositivos electrónicos de los que se hace uso a día de hoy (Smartphone, iPad, iPod...). Se calcula que la demanda energética mundial se duplique hacia el año 2050 y sea más del triple hacia el final de siglo. Sin embargo, no será un camino viable suministrar la energía demandada por el modo de producción tradicional, tanto por el rápido agotamiento de los combustibles fósiles como por los efectos negativos medioambientales asociados (calentamiento global, destrucción de la capa de ozono, formación de ozono troposférico, polución, lluvia ácida...).^{1,2} Otra limitación añadida a la energía generada por procedimientos tradicionales, es que ésta se suele producir en zonas alejadas del lugar de consumo, por lo que es necesario una extensa red eléctrica para la transmisión de la energía aumentando con ello el coste y la pérdida energética durante el transporte. Además, la energía producida por esta vía debe ser consumida al mismo tiempo que se genera ya que de lo contrario se pierde.

En los últimos años, el suministro energético desde fuentes de energía renovables ha recibido un gran impulso como alternativa al modo de producción de energía tradicional con objeto de solventar los problemas anteriormente citados. Las fuentes de energía renovables como la energía solar, eólica, hidráulica y geotérmica son fuentes limpias, es decir, no se incurre en un elevado coste medioambiental para la obtención de electricidad a partir de ellas. Sin embargo, estas fuentes de energía son intermitentes y están sujetas a fluctuaciones de las condiciones medioambientales, por lo que puede haber un desequilibrio entre la demanda y el suministro energético.

Una solución para mejorar la fiabilidad y el rendimiento a las fuentes de energía renovables es la incorporación de sistemas de almacenamiento de energía a la red eléctrica.³ Estos convierten la energía de la red en una forma en la que puede ser

almacenada y la devuelve en forma de energía eléctrica cuando es necesario.^{4,5} La energía es almacenada cuando la demanda energética es baja y los dispositivos correspondientes se cargan, y se descargan cuando aumenta la demanda de energía. La característica funcional más importante de una tecnología destinada al almacenamiento de energía es la combinación de potencia y capacidad.

Adicionalmente, la necesidad de soluciones para el almacenamiento electroquímico de energía a gran escala es inmediato. La presente tesis doctoral está enfocada al diseño y estudio de baterías recargables de sodio económicas, ecológicas y fácilmente escalables, junto con la investigación de diferentes estrategias para la mejora de la estabilidad química y electroquímica del sodio metálico, así como del resto de elementos que componen una batería. Además, se pretende hacer una caracterización química y electroquímica exhaustiva de los materiales objeto de estudio.

Los **objetivos** de la tesis doctoral son los siguientes:

-  Desarrollo de electrolitos adecuados para baterías recargables de ion y metal sodio diseñados a partir de elementos abundantes, económicos y con bajo impacto medioambiental. Se propone concentrar el estudio en electrolitos inorgánicos basados en SO₂ y NH₃ líquido.
-  Modificación de la formulación de los electrolitos orgánicos convencionales con el uso de aditivos para la mejora de las interfases y del depósito de sodio metálico.
-  Estudio de diversos sustratos para el depósito de sodio metálico. Se buscará que el proceso de depósito y disolución de sodio ocurra con elevada eficiencia coulombica y esté libre de dendritas.
-  Desarrollo de electrodos negativos para una batería de ion sodio compatibles con los electrolitos inorgánicos estudiados. Se estudiará qué efecto tiene la morfología de las partículas en el proceso de inserción de Na. Se estudiará qué efecto tiene el empleo de un electrolito inorgánico frente a uno orgánico convencional en el comportamiento electroquímico.
-  Desarrollo de electrodos positivos para una batería de ion y metal sodio compatible con los electrolitos inorgánicos estudiados. Se estudiará qué

efecto tienen los aditivos (carbón conductor y aglomerante) y el modo de preparación en la respuesta electroquímica del electrodo de trabajo.

- 🔋 Estudio de la ciclabilidad de los materiales anódicos y catódicos en los electrolitos inorgánicos.

En la siguiente sección se hablará acerca de los sistemas de almacenamiento de energía desarrollados a día de hoy y se dará una clasificación en función de la forma en la que almacenan la energía. Tras esto, se describe cómo han ido evolucionando las baterías a lo largo de la historia, desde la pila de Volta hasta la actualidad. Seguidamente, se describirán los componentes que forman una batería junto con su descripción electroquímica fundamental y los parámetros que definen su funcionamiento. Posteriormente, se describirán las propiedades fisicoquímicas del amoníaco y cuales han sido sus principales aplicaciones incluyendo el ámbito de las baterías. Finalmente, se pondrá en contexto el estado actual de las baterías de sodio a temperatura ambiente, cuál es la naturaleza de los materiales y electrolitos estudiados y cuál es la previsión en un futuro cercano.

1.2. Sistemas de almacenamiento de energía.

Los sistemas de almacenamiento de energía (SAE) son sistemas de transformación de energía eléctrica proveniente de la red en una forma que puede ser almacenada para volver a convertirla en energía eléctrica cuando sea necesario y utilizarla para cualquier propósito. Los SAE se comenzaron a desarrollar a principios del siglo XX, la primera aplicación fue el acumulador plomo-ácido.⁴⁻⁶ Desde entonces, estas tecnologías han ido creciendo velozmente y, en la actualidad podemos clasificar los sistemas de almacenamiento de energía en cinco grandes grupos en función de la forma a la que se convierte la energía eléctrica como: químicos electroquímicos, eléctricos, mecánicos y

térmicos. La Figura 1.1 muestra un esquema con la clasificación de los sistemas de almacenamiento de energía y las aplicaciones que engloba cada uno de ellos.

1.2.1. Sistemas químicos de almacenamiento de energía.

Estos se caracterizan por la acumulación de la energía eléctrica en forma de la energía química contenida en los enlaces de las moléculas. La energía química se libera cuando se produce una reacción química en la que la molécula se transforma completamente. Los combustibles químicos son la forma más común para el almacenamiento de energía en los enlaces de las moléculas. El combustible químico más destacado por su bajo impacto medioambiental es el H₂. No obstante, dentro del grupo de los combustibles químicos también se considera el gas natural y el biodiesel. Los SAE termoquímicos también se consideran como sistemas químicos para el almacenamiento de energía.

El **hidrógeno** se caracteriza por ser muy abundante como elemento y por ser en forma molecular, un combustible renovable no tóxico capaz de producir 142 kJ·mol⁻¹.⁷ Se puede producir desde fuentes de energía primarias mediante reacciones de electrólisis y termólisis del agua.^{8,9} En la actualidad predominan los procedimientos que parten de combustibles fósiles ya que son de 4 a 10 veces más económicos que la electrólisis del agua. El almacenamiento de H₂ se puede realizar en tanques, a una presión de entre 350 y 700 bares, o puede ser almacenado en compuestos químicos tipo hidruros metálicos: LiBH₄ o MgH₂.^{10,11} El hidrógeno se emplea principalmente en turbinas de combustión, pilas de combustible (coches) y para la generación de calor.^{3,11,12}

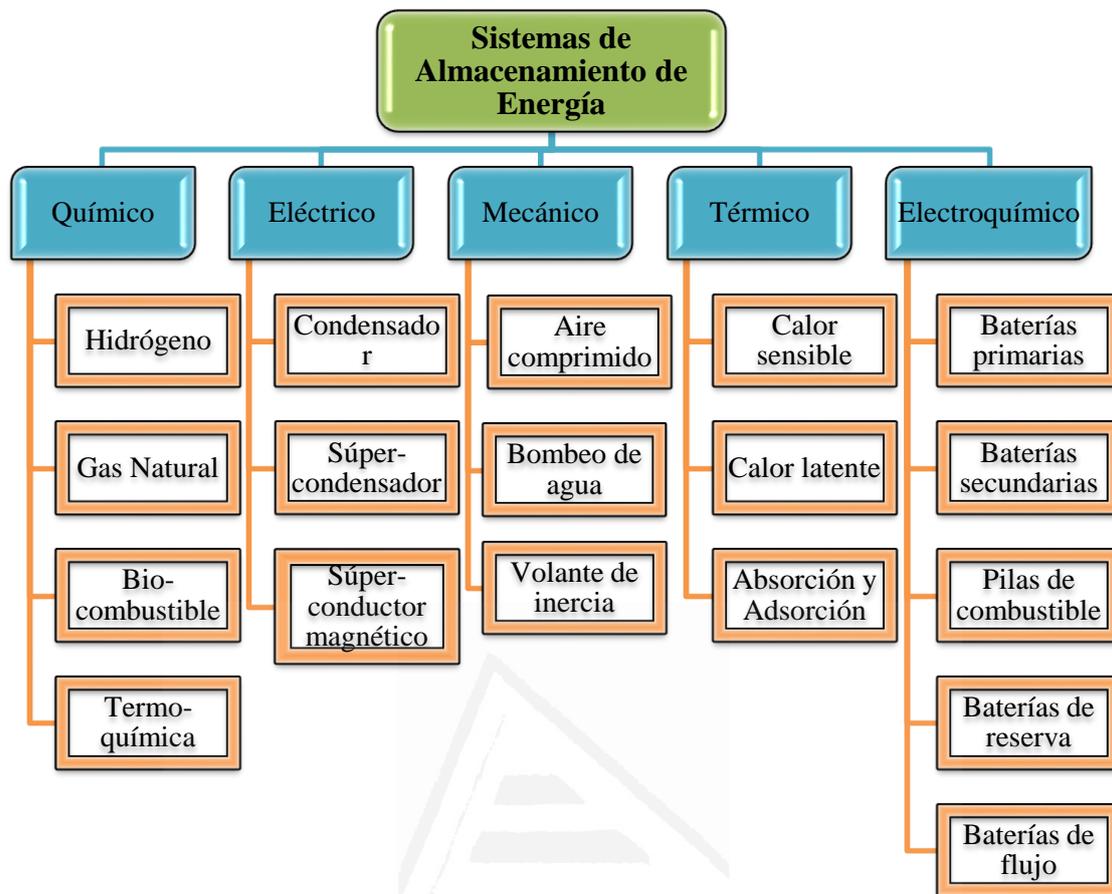


Figura 1.1. Clasificación de los SAE en función de la forma de almacenar la energía eléctrica.

El **gas natural** es un combustible común para generar energía mediante un proceso de combustión. Generalmente es gas metano (CH_4) y se suele almacenar en tanques bajo presión, bajo tierra o alimentando directamente la red de gas. Los procesos más comunes para la síntesis de gas natural son: la gasificación con vapor de oxígeno, hidrogasificación y gasificación catalítica de vapor.¹³⁻¹⁵ Por otro lado, el **biocombustible** deriva de compuestos biodegradables como cultivos utilizados para la creación de energía y residuos biológicos provenientes de la agricultura, tales como vegetales y sustancias animales. Los biocombustibles como el biodiesel, aceites vegetales, bioalcoholes o la biomasa, pueden reemplazar los combustibles basados en hidrocarburos.^{16,17}

Finalmente, otra de las estrategias seguidas para el almacenamiento de energía química es mediante **reacciones termoquímicas** reversibles. Este proceso se basa en la

liberación de energía en forma de calor. Por ejemplo, un sistema de almacenamiento termoquímico basado en amoníaco líquido (NH_3) consiste en la disociación de una molécula de amoníaco mediante la absorción de energía (reacción endotérmica) en un reactor químico. Cuando hay demanda energética, los productos gaseosos H_2 y N_2 reaccionan exotérmicamente liberando la energía almacenada.¹²

1.2.2. Sistemas eléctricos de almacenamiento de energía.

En estos sistemas están incluidos los condensadores, supercondensadores y sistemas de almacenamiento de energía magnética por superconducción.^{5,12} El **condensador** es el dispositivo más directo para almacenar la electricidad, está formado por dos piezas metálicas separadas por un dieléctrico y, mientras una placa se carga por aplicación de corriente directa, la otra es inducida por una carga de signo opuesto.¹⁸ La densidad de energía de los condensadores es baja, pueden aceptar elevadas corrientes en periodos de tiempo muy cortos. Por otro lado, un **supercondensador** puede considerarse como un dispositivo intermedio entre un condensador clásico y una batería.¹⁹ Están constituidos por electrodos de carbón con elevada superficie específica inmersos en un electrolito, pudiendo almacenar gran cantidad de energía en comparación con el condensador clásico. Los supercondensadores pueden proporcionar picos de energía de elevada potencia y soportar decenas de miles de ciclos, al contrario que las baterías.^{5,20} Estos sistemas también podrían considerarse como sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.

Finalmente, los SAE basados en un **superconductor magnético** están basados en el principio electrodinámico, pudiendo almacenar la energía directamente como corriente eléctrica, pasándola a través de un inductor o bobina hecho a partir de un material súperconductor por el que la corriente puede circular durante largos periodos de tiempo sin apenas pérdidas.²¹ Para mantener el inductor en estado de superconductividad se sumerge en He líquido a 4.2 K. Normalmente el inductor está fabricado de una mezcla Nb-Ti. Estos sistemas presentan una elevada eficiencia energética ($> 97\%$), pero solo durante periodos de tiempo cortos. Son adecuados para aplicaciones en las que se requieren muchos ciclos. La Figura 1.2 muestra un esquema de un superconductor magnético.

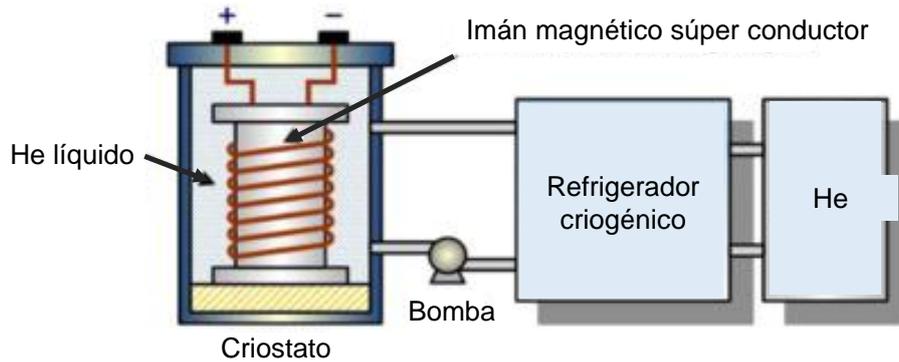


Figura 1.2. Sistema de almacenamiento de energía basado en un superconductor magnético. Con permiso de la referencia 13.

1.2.3. Sistemas mecánicos de almacenamiento de energía.

Los SAE mecánicos incluyen el almacenamiento de energía cinética y potencial. Las tecnologías para almacenar energía potencial son sistemas de bombeo de agua y sistemas de aire comprimido. La energía cinética se almacena en sistemas de almacenamiento de hélice o volante de inercia. La ventaja más útil de estos sistemas es que pueden liberar la energía rápidamente cuando es necesaria para la realización de trabajos mecánicos, además de que se pueden adaptar fácilmente para convertir y almacenar la energía de corrientes de agua, olas marinas y maremotos.¹¹

Los sistemas de acumulación por **bombeo de agua** o bombeo hidráulico, están constituidos por dos depósitos colocados a diferente altura, un motor eléctrico y una bomba/turbina (Figura 1.3). El mecanismo de operación se basa en el movimiento de agua entre los dos depósitos y la capacidad para almacenar energía depende de la diferencia de altura entre estos y del volumen de agua almacenado.²² Estos sistemas de almacenamiento presentan una eficiencia en la conversión de la energía de entre el 65-85%. Se emplean para compensar la demanda y el suministro energético en áreas donde se dispone de agua en abundancia.³

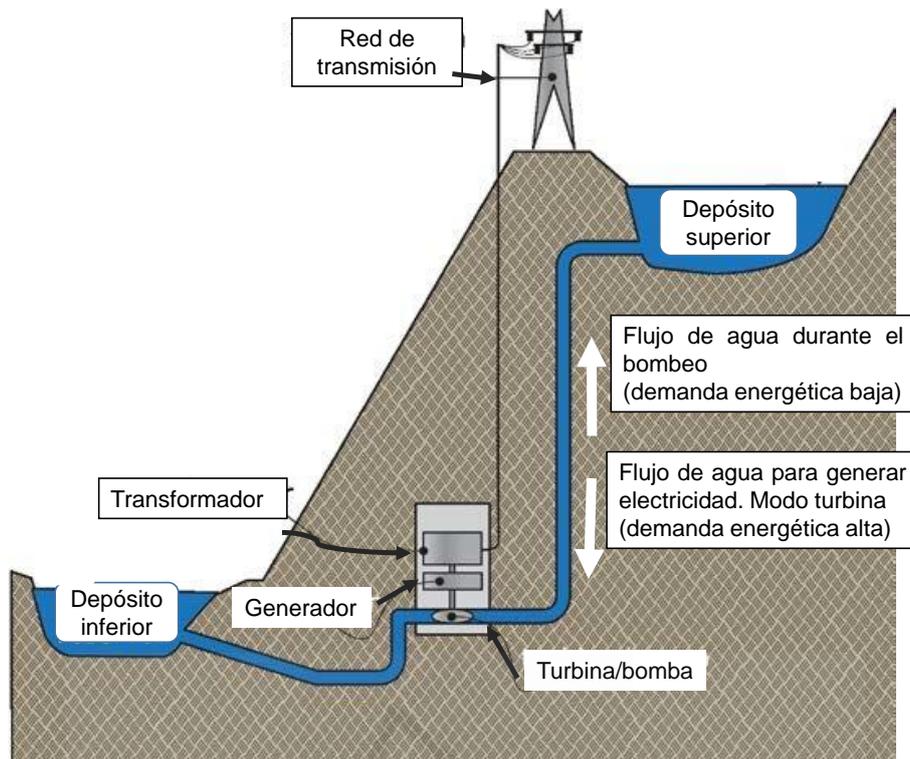


Figura 1.3. Representación esquemática de un sistema de acumulación de energía por bombeo hidráulico. Con permiso de la referencia 9.

Los SAE basados en **aire comprimido** utilizan un compresor para presurizar el aire y bombearlo bajo el suelo, normalmente en formaciones geológicas. Los tres componentes principales son compresor, depósito para el almacenamiento de aire (formaciones geológicas o en tanques) y un expansor. Cuando hay demanda energética el aire comprimido sale del tanque de almacenamiento, se calienta y se expande en un conjunto de turbinas de elevada y baja presión, y la mayoría de la energía del aire comprimido se convierte en energía cinética rotacional. Entonces, se mezcla con gas natural u otro combustible que se quema. Estos sistemas pueden almacenar gran cantidad de energía durante largos periodos de tiempo con capacidades que oscilan entre 50-300 MW. Se emplean presiones de alrededor de 70 bar y la eficiencia en la conversión de energía es del 70 %.²³ Finalmente, los sistemas de almacenamiento de energía de **hélice o volante de inercia** están constituidos por un cilindro rotatorio conectado a un generador eléctrico y soportado sobre un estator que se encuentra levitando entre dos cojinetes magnéticos, para evitar la fricción cuando el sistema alcanza una elevada velocidad de giro (Figura 1.4). El almacenamiento de energía se basa en la conversión de la energía

cinética generada durante el giro del motor en energía eléctrica durante el proceso de carga. En la descarga, el mismo motor actúa de generador produciendo electricidad. Los volantes de inercia presentan una capacidad de descarga muy rápida y una eficiencia energética $> 85\%$. Su vida útil ronda los 20 años, sin embargo, el tiempo de almacenamiento de energía es limitado y la tecnología presenta un alto coste.^{24,25}

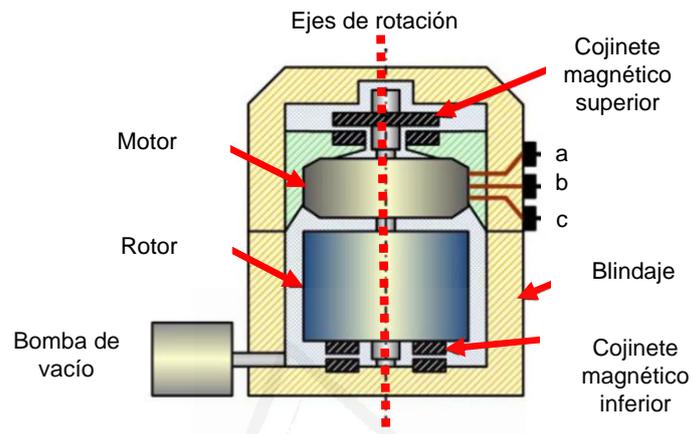


Figura 1.4. Representación esquemática de un sistema de almacenamiento de energía tipo volante de inercia. Con permiso de la referencia 13.

1.2.4. Sistemas térmicos de almacenamiento de energía.^{5,11}

Los SAE térmicos almacenan calor en tanques de agua, sales fundidas u otros materiales. Los sistemas de almacenamiento de energía térmicos tienen aplicaciones en la industria, en la calefacción y enfriamiento de espacios y en la producción de agua caliente. Se pueden clasificar en tres grandes categorías: calor sensible, calor latente y sistemas de almacenamiento termoquímicos.²⁶

El **calor sensible** es una tecnología simple, económica y ecológica en la que se emplea agua caliente para la producción de energía. El agua se encuentra almacenada en tanques abastecidos por energía solar. Además del agua se pueden emplear otros materiales como cemento, cerámicas o piedras naturales. La eficiencia energética de estos sistemas oscila entre el 50-90 %.

En lo que respecta a los sistemas de almacenamiento de energía por **calor latente**, la acumulación de energía está asociada a un cambio de fase del material, como en el caso

de la parafina o los ácidos grasos. La capacidad de almacenar energía es de unos 100 kWh·m⁻³, muy superior a los 25 kWh·m⁻³ que se pueden obtener de los sistemas de almacenamiento de calor sensible. La eficiencia en la conversión de energía de estos sistemas oscila entre el 75-90 %, tanto para aplicaciones de corta como de larga duración.

Finalmente, los **sistemas de almacenamiento termoquímicos** se basan en un camino indirecto para almacenar calor a través de procesos fisicoquímicos de adsorción y absorción. La eficiencia de estos procesos se encuentra entre 75-100 %, pero todavía se encuentra en fase de desarrollo y hay que superar algunas dificultades como las derivadas de la corrosión y de la mala transferencia de calor y masa. Las principales aplicaciones consisten en el enfriamiento industrial (por debajo de -18 °C), en el enfriamiento entre (0-12 °C), calentamiento de edificios (entre 25-50 °C) y, almacenamiento de calor industrial (por encima de 175 °C).²⁷

1.2.5. *Sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.*

Estos sistemas convierten la energía química en energía eléctrica mediante reacciones en las que ocurre un intercambio de electrones. Dentro de este tipo de sistemas se encuentran las pilas o baterías. No obstante, cabe decir que algunos autores incluyen los supercondensadores dentro de este grupo. En el contexto de esta tesis se ha hecho una clasificación de los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía teniendo en cuenta la naturaleza de la reacción química, características estructurales y diseño del dispositivo. La Figura 1.5 muestra la clasificación de los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.^{12,28}

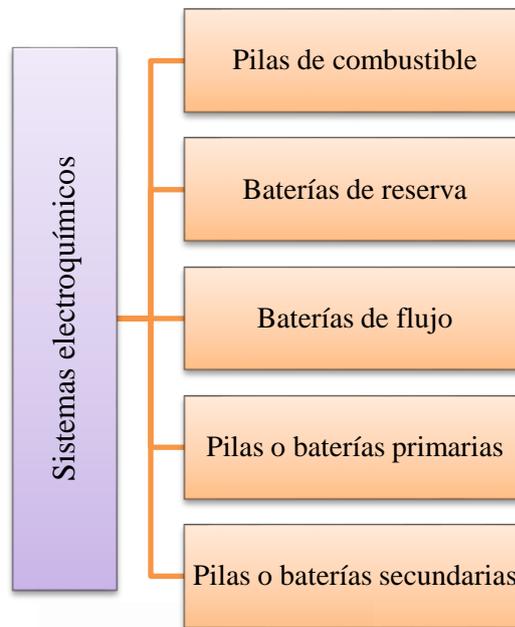


Figura 1.5. Clasificación de los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.

Las **pilas de combustible** constituyen una tecnología indirecta para el almacenamiento de energía. Las características de fabricación son similares a las de una batería convencional, sin embargo, en este dispositivo no hay recarga y necesitan el suministro continuo de combustible para la generación de electricidad. El combustible más común en estos sistemas es el hidrógeno, pero también existen otros como ácido fórmico, metanol y etanol. La pila de combustible de hidrógeno genera agua, calor y electricidad a partir de la reacción entre los reactivos. El mecanismo de reacción consiste en hacer circular los reactivos hacia el interior de la celda, mientras que los productos fluyen hacia el exterior. El electrolito se encuentra en el interior de forma permanente. La Figura 1.6 muestra una representación de la pila de combustible y su funcionamiento. La eficiencia energética de estos dispositivos varía en un rango que se mueve entre el 40 y el 65 %. Uno de los mayores inconvenientes de esta tecnología es el elevado coste que supone la comercialización de estos dispositivos. Con objeto de abaratar el coste se han desarrollado otras alternativas:^{29,30}

- Pilas de combustible de metanol
- Pilas de combustible alcalinas

- Pilas de combustible de ácido fosfórico
- Pilas de combustible de carbonatos fundidos
- Pilas de combustible de óxidos sólidos
- Pilas de combustible reversibles

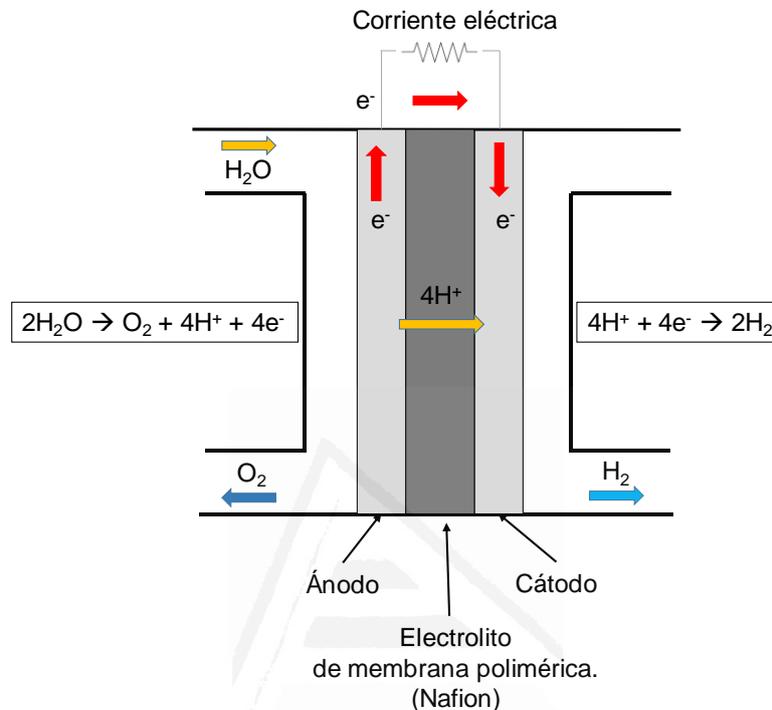


Figura 1.6. Representación esquemática de una pila de combustible de hidrógeno (de membrana polimérica) y su funcionamiento.

Las **baterías de reserva** son un tipo de batería primaria que se utiliza para almacenar energía durante largos periodos de tiempo. El modo de operación de estos sistemas se basa en ensamblar la batería aislando uno de los componentes principales antes de su activación, normalmente el electrolito, de tal modo que el problema de la autodescarga resulta prácticamente eliminado. El uso de estas baterías está destinado para casos en los que se requiere almacenamiento durante periodos de tiempo muy largos, que no pueden ser cubiertos por el diseño de una batería “activa”. Son dispositivos de alta potencia que liberan energía en periodos cortos de tiempo, como el necesario para el lanzamiento de misiles, torpedos y otros.^{12,31}

Las **pilas o baterías primarias** son dispositivos que liberan energía eléctrica a través de una reacción química entre sus componentes. Este tipo de baterías no pueden ser recargadas y se caracterizan por tener un tamaño pequeño, por lo que puedan ser empleadas en diferentes equipos o dispositivos portátiles. El electrolito en las pilas o baterías primarias se encuentra absorbido en el separador (componente de una batería que se caracteriza por ser un material poroso capaz de contener un cierto volumen de electrolito, permitiendo el intercambio de iones y evitando el cortocircuito de la celda electroquímica); pueden clasificarse en función de la naturaleza del electrolito, Tabla 1.1.^{12,31,32}

El ánodo de Zn es el más popular debido a su buen comportamiento electroquímico, relativamente elevada valencia, compatibilidad con electrolitos acuosos, adecuada vida útil, bajo coste y fácil disponibilidad. El Mg también es un material atractivo y de bajo coste que se ha empleado exitosamente en baterías primarias, particularmente en aplicaciones militares debido a su elevada densidad de energía y vida útil. El Li también ha recibido gran atención como ánodo en baterías primarias (así como secundarias) debido a la posibilidad de diseñar nuevos sistemas con elevada densidad de energía y potencia. La Figura 1.7 muestra algunas curvas de descarga típicas de algunas baterías primarias.

Las **pilas secundarias o baterías** liberan energía mediante la reacción química entre sus componentes. La diferencia principal con las anteriores reside en que estas son recargables, es decir, la reacción redox involucrada en el proceso es reversible. Las baterías tienen multitud de aplicaciones en dispositivos portátiles como ordenadores, radios, cámaras fotográficas, móviles y, más recientemente, en vehículos eléctricos híbridos. Al igual que las pilas primarias, las baterías secundarias se pueden clasificar en función del tipo de electrolito usado, acuoso o no acuoso, Tabla 1.2.³¹ A lo largo de este capítulo se describirán las baterías secundarias más relevantes con sus principales características, cómo se han ido introduciendo a lo largo de la historia y, finalmente, se contextualizará el estado de las baterías recargables basadas en ion y metal Na.

Tabla 1.1. Clasificación de las baterías primarias en función de la naturaleza del electrolito.

Electrolito acuoso	Electrolito no acuoso
Leclanche Zn-Carbon	Li-SOCl ₂
Leclanche Zn-Cl	Li-SO ₂ Cl ₂
Alcalinas Zn-MnO ₂	Li-SO ₂
Zn-Ag ₂ O	Li-MnO ₂
Zn-HgO	Li-(CF) _n
Zn-Aire	Li-FeS ₂
Mg-MnO ₂	Li-I ₂
	LiAg ₂ -V ₄ O ₁₁
	Li-CuO

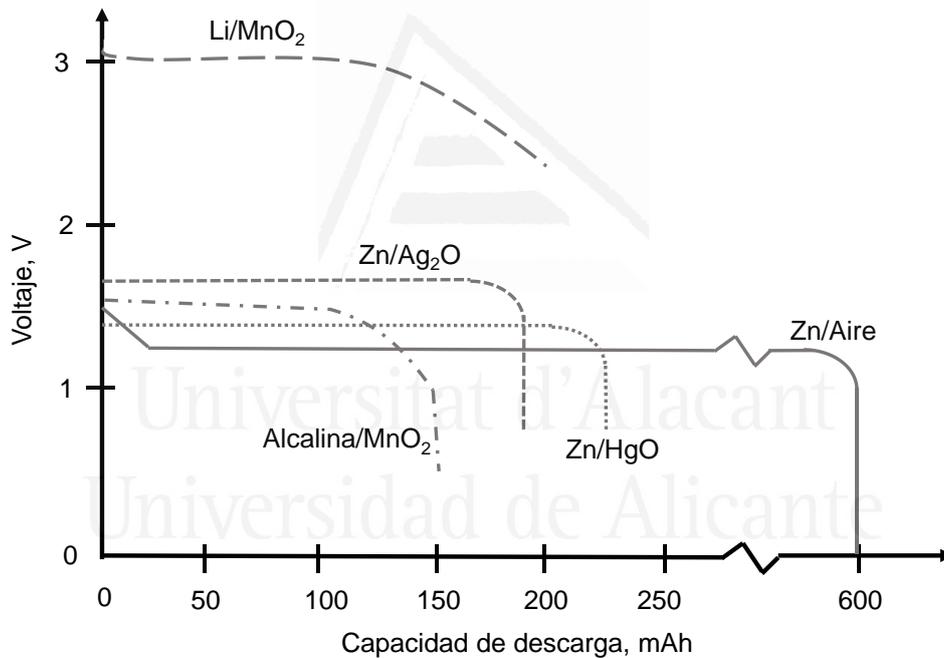


Figura 1.7. Curvas de descarga típicas para baterías primarias con una configuración de botón tipo 357 (11.6 mm de diámetro y 5.4 mm de altura).

Tabla 1.2. Clasificación de las baterías secundarias en función de la naturaleza del electrolito.

Electrolito acuoso	Electrolito no acuoso
Pb-ácido	Li-ion
Ni-Cd	Li-metal
Ni-MH	Metal-aire
	Na-S
	Na-Ni-Cl (ZEBRA)

Las **baterías de flujo** basan su principio de operación en una reacción electroquímica reversible que ocurre en un conjunto de celdas conectadas en serie, paralelo o de ambas maneras para conseguir el nivel de voltaje deseado. A diferencia de las baterías convencionales, el electrolito se encuentra en tanques ubicados en el exterior de la celda electroquímica (Figura 1.8). Cuando la batería está en funcionamiento, los electrolitos se bombean hacia el interior de la celda, donde ocurre la reacción. Durante el proceso de carga, el anolito se oxida en el ánodo mientras que el catolito se reduce en el cátodo. El proceso inverso ocurre durante la descarga.³³ En la actualidad, se han comercializado tres tipos de baterías de flujo: las de vanadio, las de bromuro de zinc y las de polisulfuro bromuro. La capacidad de acumulación de energía en estos sistemas es fácilmente escalable, depende del volumen de electrolito almacenado y su concentración. Esto hace que los costes de instalación de estos sistemas no sean elevados. La potencia de suministro de energía de estos sistemas depende del número de celdas conectadas y del tamaño de los electrodos.³⁴⁻³⁶

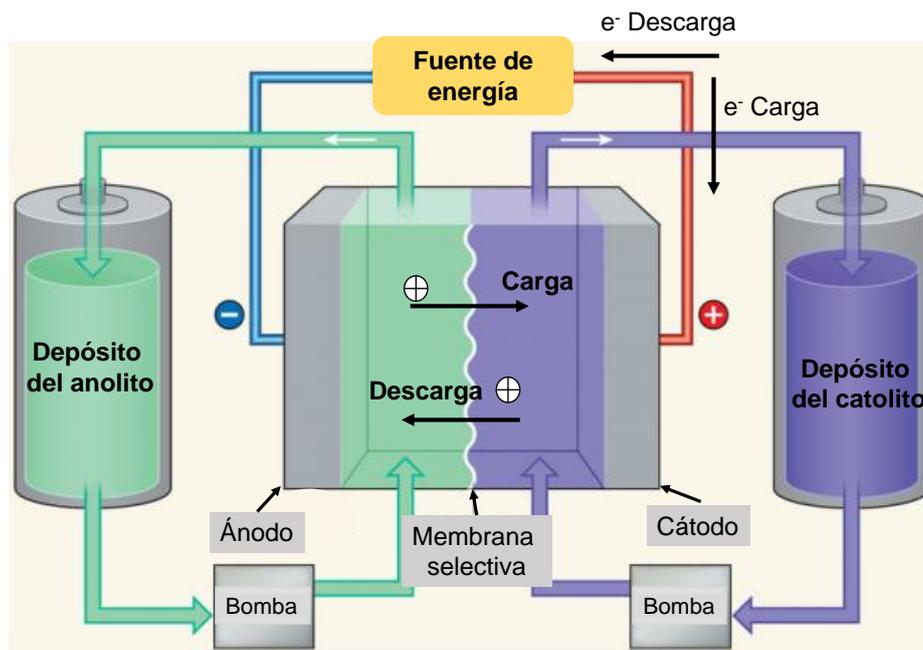


Figura 1.8. Representación esquemática de un sistema de almacenamiento de energía basado en una batería de flujo incluyendo el modo de operación. Con permiso de la referencia 36.

Después de haber hecho una clasificación y breve descripción de los sistemas de almacenamiento de energía, se muestran a continuación una serie de gráficos y tablas donde se comparan las características de estos sistemas. La Figura 1.9 muestra una clasificación de los SAE en función del tiempo de respuesta, tiempo de descarga y potencia disponible. En la parte superior del gráfico se encuentran las aplicaciones de estas tecnologías que dependerán de sus características propias y del uso que se les quiera dar.

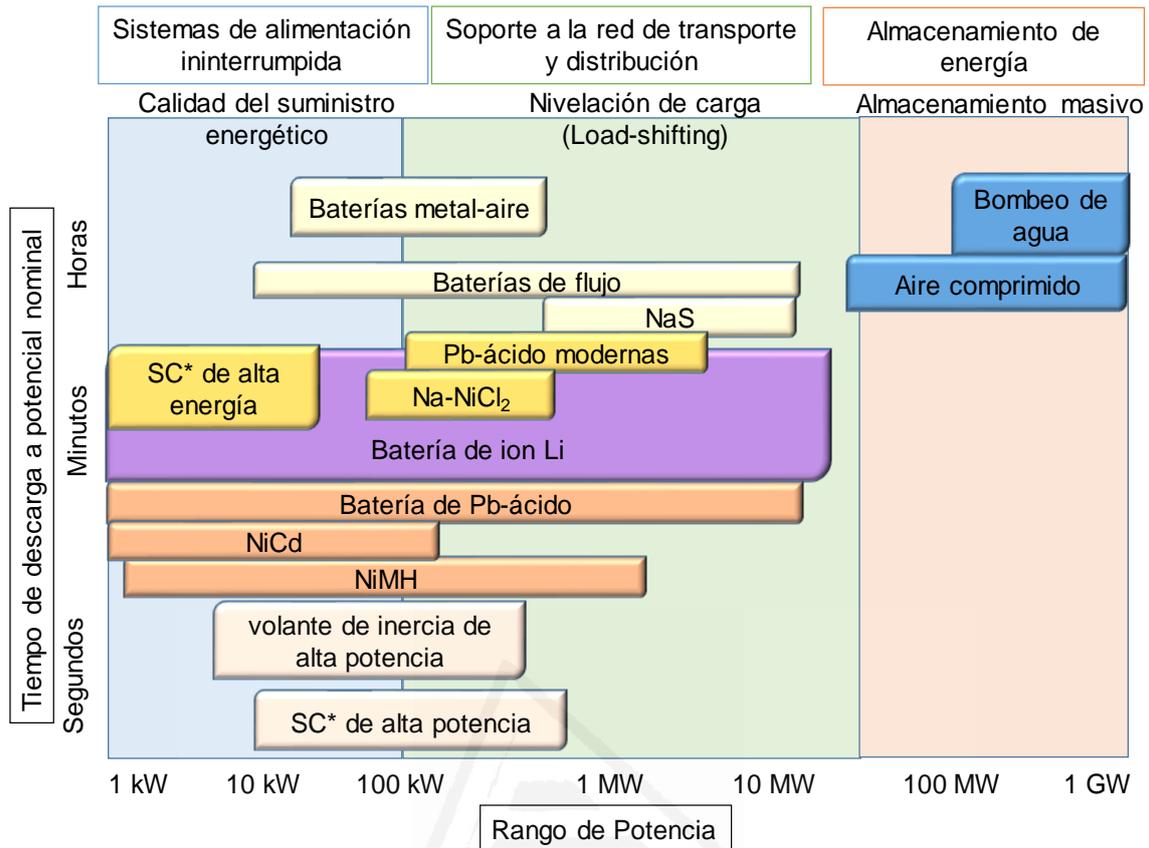


Figura 1.9. Clasificación de los sistemas de almacenamiento de energía en función de la potencia de salida y el tamaño del dispositivo. SC*: supercondensador. Con permiso de la referencia 13.

La Figura 1.10 muestra el rango de eficiencia energética (definida como el tanto por ciento de energía proporcionada en descarga respecto a la suministrada en carga) en los que se encuentran los SAE descritos y el tiempo de vida útil para cada uno de ellos en número de ciclos. Finalmente, la Tabla 1.3 muestra algunas de las características técnicas más relevantes de los SAE citados.

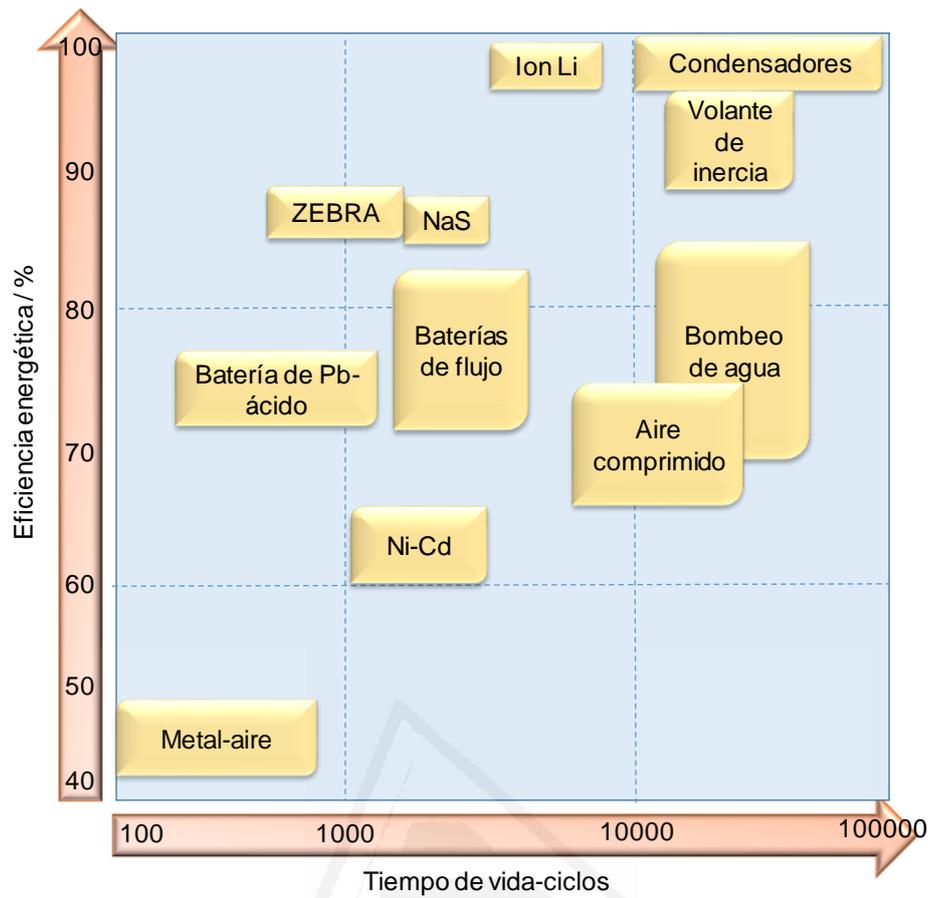


Figura 1.10. Comparación del número de ciclos y la eficiencia energética de algunos sistemas de almacenamiento de energía. Con permiso de la referencia 13.

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

Tabla 1.3. Comparación de las características técnicas de los SAE.

Sistema	Potencia nominal	Auto descarga por día	Duración del almacenamiento de energía	\$/kWh
Bombeo agua	100-5000 MW	Muy poca	De horas a meses	5-100
Aire comprimido	5-300 MW	Poca	De horas a meses	2-50
Pb-ácido	0-20 MW	0.1-0.3%	De min a días	200-400
NiCd	0-40 MW	0.2-0.6%	De min a días	800-1500
NaS	50 kW-8 MW	~20%	De s a horas	300-500
ZEBRA	0-300 kW	~15%	De s a horas	100-200
Ion Li	0-100 kW	0.1-0.3%	De min a días	600-2500
Pila de combustible	0-50 MW	Casi cero	De horas a meses	
Metal-Aire	0-10 kW	Muy poca	De horas a meses	10-60
Batería de flujo	30 kW-15 MW	Poca	De horas a meses	150-1000
Superconductor magnético	100 kW-10 MW	10-15%	De min a horas	1000
Volante de inercia	0-250 kW	100%	De s a min.	1000-5000
Condensador	0-50 kW	40%	De s a horas	500-1000
Supercondensador	0-300 kW	20-40%	De s a horas	300-2000
Sistemas térmicos	100 kW-300 MW	0.05-1%	De min a meses	30-60

Tras la revisión de los SAE citados se puede decir que los sistemas de bombeo de agua y de aire comprimido son adecuados para aplicaciones a gran escala (100 MW), con tiempos de acumulación que van desde horas hasta días. Por otro lado, los sistemas de volante de inercia, baterías, superconductores magnéticos, condensadores y supercondensadores se caracterizan por presentar una respuesta rápida (hasta de milisegundos), y pueden ser empleados para sistemas que requieran calidad de suministro

energético y para suplir caídas intermitentes en la tensión. La potencia nominal de estos sistemas es menor a 1 MW. Adicionalmente, las baterías avanzadas (Pb-ácido), baterías de flujo, pilas de combustible y de metal-aire presentan tiempos de descarga largos (horas), y la potencia nominal de estos dispositivos oscila entre 100 kW y 10 MW, pudiendo tener aplicaciones a media escala en dispositivos con elevada densidad energética.

Otra de las propiedades que caracterizan a los SAE es el tiempo que pueden almacenar energía eléctrica. En este ámbito destacan los sistemas de bombeo de agua, los de aire comprimido, las pilas de combustible, las pilas de metal-aire y las baterías de flujo, que se caracterizan porque pueden acumular energía durante largos periodos de tiempo debido a su bajo porcentaje de autodescarga. Por el contrario, las baterías NaS, ZEBRA, superconductor magnético, condensadores y supercondensadores tienen un elevado porcentaje de autodescarga diario (10%-40%), por lo que el almacenamiento de energía en estos sistemas queda limitado a unas cuantas horas. Finalmente, las baterías Pb-ácido, NiCd e ion Li se encuentran en una situación intermedia y pueden almacenar energía durante decenas de días.

Como se ha ido mencionando a lo largo de la sección, los SAE tienen numerosas aplicaciones que cubren un amplio rango que abarca desde el almacenamiento a gran escala hasta sistemas de transmisión y generación de energía en menor escala. A pesar de que muchos de ellos son comerciales, no hay un SAE que cumpla con todos los requisitos para ser un SAE ideal, como tener alto grado de madurez en la tecnología, larga vida útil, bajo coste, elevada densidad de energía, elevada eficiencia energética y ser ecológico. Además, no todos los SAE pueden ser aplicados en cualquier ámbito, sino que algunos dependen de la ubicación geológica para su uso. Por ejemplo, los sistemas de bombeo de agua requieren de depósitos de agua disponibles con una diferencia de altura significativa y que se encuentren a distancias cortas.

La investigación en los SAE ha recibido un gran impulso en los últimos años debido a la necesidad urgente de almacenar energía tanto de la red eléctrica como de las fuentes de energía renovables. En un futuro cercano los sistemas de almacenamiento de bombeo de agua seguirán dominando el mercado de los SAE. Detrás de estos, se espera que haya un auge en la comercialización de los sistemas de aire comprimido, sobre todo en ciudades con un entorno geológicamente favorable. Por otro lado, la implementación

a gran escala de las baterías Pb-ácido y NiCd se dará gradualmente cuando disminuya su precio y aumente su vida útil. Las baterías NaS, ZEBRA y las baterías de flujo pueden ser una solución como SAE de mediana escala en la industria local y servicios comerciales. La principal limitación de las baterías NaS y ZEBRA es que operan a elevadas temperaturas (300-350 °C), se requieren sistemas de aislamiento que encarecen el coste de los dispositivos y, además, suponen un riesgo para la seguridad. Actualmente, se están haciendo grandes esfuerzos para el desarrollo de baterías de Na a temperatura ambiente. En la última sección de este capítulo se describirá con más detalle el estado actual de las baterías de Na a temperatura ambiente.

1.3. Evolución histórica de las baterías.

En esta sección se describe la evolución histórica de las baterías que mayor relevancia han tenido tanto en el contexto científico como en el tecnológico. Se presenta un eje cronológico en el que se muestra visualmente la evolución de las baterías a lo largo de la historia (Figura 1.11).

En el año 1800, el físico italiano Alessandro Volta creó la primera batería capaz de proporcionar energía eléctrica a un circuito externo. La **pila de Volta** estaba constituida por láminas de Zn y Cu como electrodos entre los que se coloca papel embebido en salmuera como electrolito. Esta invención refutó la teoría de que la electricidad solo provenía de seres vivos (como predijo Galvani). Esta batería presenta varias limitaciones como un tiempo de vida corto, problemas de corto-circuito debido a fugas del electrolito y generación de hidrógeno, lo que aumenta la resistencia interna de la batería.³⁷

Décadas más tarde, en 1836, el químico británico John Frederic Daniell superó las limitaciones de la pila voltaica eliminando las burbujas de hidrógeno mediante el empleo de una segunda disolución electrolítica. Inventó la **pila Daniell**, que utiliza dos disoluciones, una de sulfato de Cu en la que hay sumergido un electrodo de Cu, y otra de

sulfato de Zn en la que hay sumergido un electrodo de Zn. Ambas disoluciones están conectadas por un puente salino de salmuera.

En el año 1859 se inventó la primera batería recargable: la **batería Pb-ácido**, por el físico Gaston Planté. Esta batería está constituida por placas paralelas de Pb y PbO₂ sumergidas en ácido sulfúrico. La batería Pb-ácido se utilizó por primera vez para proporcionar luz en los vagones de los trenes. Después se ha utilizado ampliamente como batería de arranque en automóviles. Actualmente, la batería Pb-ácido es una tecnología que se caracteriza por su elevado nivel de madurez, economía (300-600 \$/kWh), larga vida útil (5 años o 250-1000 ciclos) y rápida respuesta.^{38,39} Presentan una eficiencia energética entre el 70 y 90 %. Recientemente, se han introducido nuevas baterías Pb-ácido en las que se emplea carbón como electrodo negativo.⁴⁰⁻⁴² En estos nuevos dispositivos, el electrodo positivo se corroe menos y aumenta el tiempo de vida útil de la batería.

En el año 1866, Georges Leclanché inventó una batería constituida por un ánodo de Zn y un cátodo de carbono y MnO₂, conocida como **pila Leclanché**. El electrolito era una disolución de cloruro amónico. La diferencia de potencial entre los bornes de la pila en condiciones normales es de 1 V. Leclanché mejoró esta batería sustituyendo el electrolito líquido por una versión más viscosa, lo que resultó en la creación de la primera pila seca.⁴³

Años más tarde, Waldemar Jungner inventó la primera **batería recargable Ni-Cd** en el año 1899. La batería estaba compuesta por oxihidróxido de Ni(III), como electrodo positivo, y Cd metálico, como electrodo negativo. El electrolito estaba basado en una disolución acuosa de KOH. Todos estos componentes se encuentran dentro de una carcasa sellada herméticamente. La batería Ni-Cd ha sido empleada en multitud de aplicaciones como

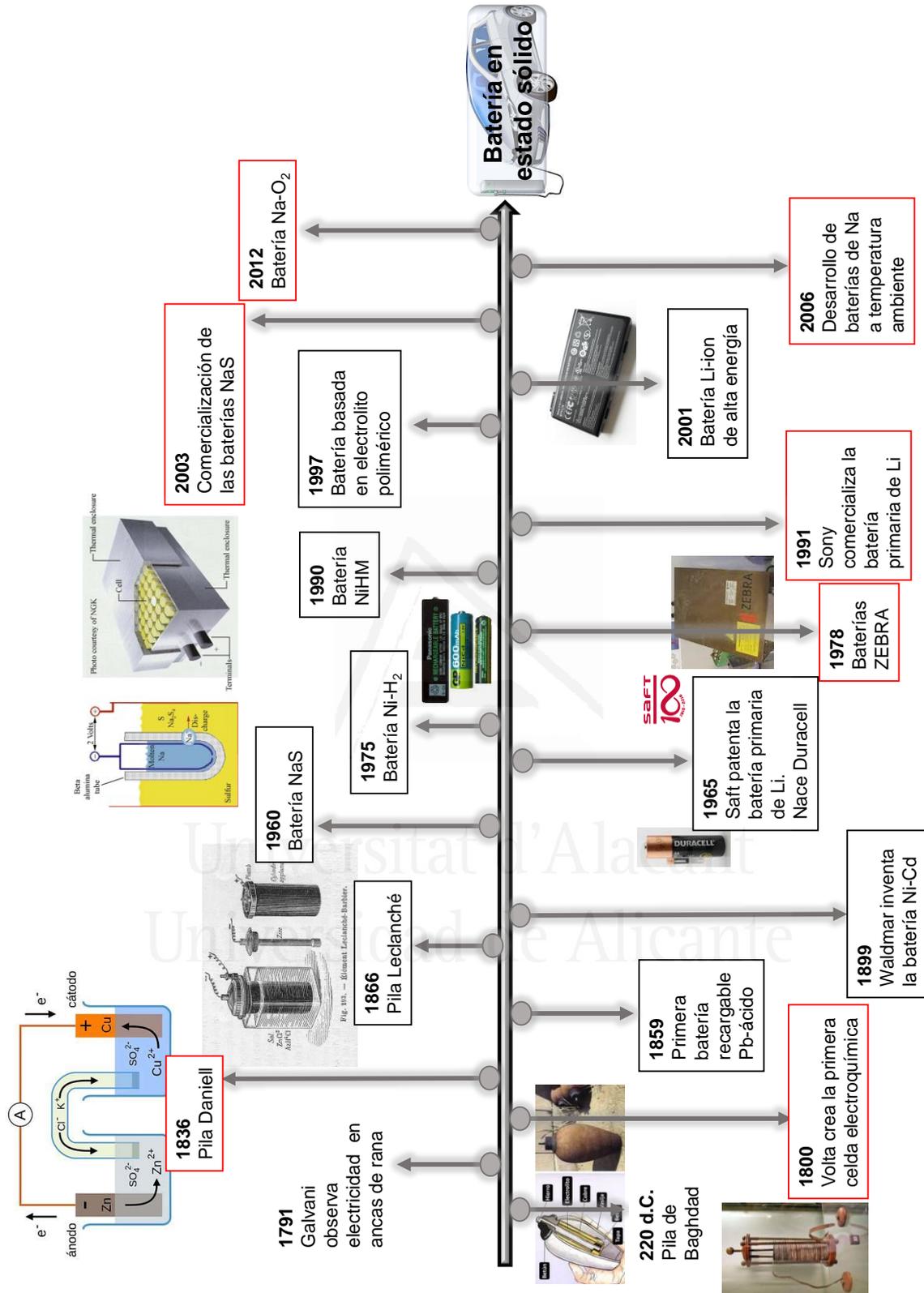


Figura 1.11. Evolución de las baterías a lo largo de la historia.

dispositivos portátiles, sistemas de reserva energética, vehículos eléctricos, etc., dado que presenta multitud de ventajas como una larga vida útil de más de 3500 ciclos,⁴⁴ pocos requisitos de mantenimiento,⁴⁵ capacidad para soportar elevadas corrientes en la descarga, son económicas, trabajan a baja temperatura y existen en un amplio rango de tamaños.⁴⁶ Sin embargo, la batería Ni-Cd presenta una serie de limitaciones debido a su elevado coste; dado que el Cd es un metal caro, además de ser contaminante, a su auto-descarga y a su efecto memoria, que hace que la batería vaya perdiendo capacidad con el número de ciclos de manera acusada.

Hasta finales de los años 1950, la pila Leclanché era la más popular entre todas, pero presentaba una gran limitación, su corto tiempo de vida, y las pilas alcalinas, que eran más duraderas, eran inviablemente caras. En ese momento, el ingeniero Lewis Urry que trabajaba para la empresa Eveready, conocida actualmente como Energizer, diseñó una nueva pila basada en un cátodo de MnO_2 y un ánodo de Zn en polvo con un electrolito alcalino de KOH.⁴⁷ En 1965 se introduce la marca Duracell.⁴⁸

En la década de 1960, se comenzaron a hacer estudios sobre sistemas que presentaran mayor densidad de energía. Es entonces cuando el Li comenzó a jugar un papel importante en el contexto de las baterías, dado que es un metal ligero, con un potencial redox muy negativo y muy buena conductividad. Saft patentó la batería primaria de Li en 1965 y tuvo la primera aplicación en el campo militar a principio de los años 70. Desde entonces se han diseñado multitud de pilas de Li con diferentes tamaños y configuraciones en función de la aplicación. La Tabla 1.4 muestra varios materiales catódicos empleados en estos dispositivos. Sin embargo, las baterías primarias de Li no han recibido gran atención en el mercado debido principalmente a su elevado coste y a problemas de seguridad.

En el año 1975 se patentó la primera batería recargable híbrida Ni-H₂ que combina la tecnología de la batería y la de la pila de combustible.⁴⁹ Los componentes de esta batería se basan en un electrodo positivo de oxihidróxido de Ni(III) y un electrodo negativo de H₂. Las características más relevantes de este dispositivo son su larga vida útil (muy superior a las otras baterías recargables), alta densidad específica de energía, elevada densidad de potencia y tolerancia a la sobrecarga. Debido a sus características, estos dispositivos tienen multitud de aplicaciones en el ámbito aeroespacial, como satélites y telescopios espaciales.

Tabla 1.4. Materiales catódicos comunes para las baterías primarias de Li.

Material catódico	Voltaje de la celda/V	Energía específica/Wh·kg ⁻¹
SO ₂	3.1	1170
SOCl ₂	3.65	1470
SO ₂ Cl ₂	3.91	1405
(CF) _x	3.1	2180
CuCl ₂	3.1	1125
FeS ₂	1.8	1304
MnO ₂	3.5	1005
AgCl	3.3	583
V ₂ O ₅	3.4	490

Una variación de la pila Ni-H₂ es la de Ni-MH que se planteó a principios de 1990. En este dispositivo el ánodo sigue siendo un oxihidróxido de Ni(III), mientras que el cátodo es de una aleación de hidruro metálico. El electrolito es una disolución acuosa de un hidróxido alcalino en una concentración entre el 20 y el 40 %. La ventaja de este dispositivo es que no contiene Cd. La batería de Ni-MH se caracteriza por tener mayor densidad de energía que las baterías Pb-ácido y Ni-Cd (pueden proporcionar hasta 100 Wh·kg⁻¹) y su tiempo de vida oscila entre 500 y 2000 ciclos. Sin embargo, el porcentaje de autodescarga de estos dispositivos es elevado. En 2005, se introdujo una variante de estas baterías con una tasa de autodescarga menor que las convencionales. Esto se consiguió mediante la optimización del electrodo positivo y se pudo retener entre el 70 % y 90 % de la capacidad inicial durante un año (en comparación con el 50% que pueden retener las Ni-MH convencionales).¹¹ Las principales aplicaciones de estas baterías han sido en dispositivos portátiles y teléfonos móviles, pero quedaron desbancadas cuando se introdujeron en el mercado las baterías de ion-Li.^{31,50,51}

En el año 1991, Sony comercializó la primera batería recargable de ion Li. Estaba formada por un electrodo positivo de LiCoO₂ y un ánodo de grafito. Durante el proceso de carga, los iones Li⁺ migran del electrodo positivo hacia el grafito,^{50,52} y lo contrario para el proceso de descarga. A lo largo del tiempo, se han introducido otros materiales como cátodos para las baterías de ion-Li, como son LiFePO₄, LiMn₂O₄, y otros más complejos como el Li(NiMnCo)O₂ y el Li(NiCoAl)O₂. Estos materiales se caracterizan por tener capacidad para soportar elevadas velocidades de carga y descarga, elevada

estabilidad térmica, elevada ciclabilidad y son económicos. En lo que respecta al electrodo negativo, la utilización de grafito laminado supuso una mejora. Seguidamente, como alternativa al grafito se comenzó a utilizar el titanato de litio $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, que presenta mayor ciclabilidad y seguridad. En 2005, Sony introdujo materiales nanoestructurados compuestos por una aleación de Sn-Co-C como ánodo para las baterías de ion-Li. Actualmente, se apuesta por electrodos negativos basados en Sn y Si para el diseño de baterías de ion-Li con elevada densidad de energía y energía específica. Los electrolitos para estos dispositivos son no acuosos basados en disolventes orgánicos, principalmente carbonatos (DMC, PC, EC, DEC). Las sales de Li más comunes son LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ y $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.³¹ De manera general, las baterías de ion-Li presentan una elevada densidad energética ($170\text{-}300 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$), una elevada energía específica ($75\text{-}125 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), capacidad para soportar procesos de carga-descarga rápidos^{50,53} y pueden llegar a mantener una eficiencia culómbica de hasta el 78% tras 3500 ciclos.⁵⁴ Dadas estas características, las baterías de ion-Li se emplean hoy en día en multitud de aplicaciones como teléfonos, ordenadores portátiles, cámaras digitales y vehículos eléctricos, entre otras. Sin embargo, las baterías de ion-Li presentan una serie de limitaciones como que son relativamente caras, se degradan a elevada temperatura y pierden capacidad y potencial cuando se sobrecargan.

Las baterías recargables basadas en metal Li como ánodo son más deseables que las de ion-Li desde el punto de vista de la energía específica. La primera batería de metal Li fue reportada por primera vez en 1979 por Rauh y col.⁵⁵ Estaba basada en un sistema de Li y S y presentaba una energía específica teórica de $2500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pero las especies Li_2S_x resultaron ser muy solubles en el electrolito (compuesto por disolventes como dioxolano y glimes)^{56,57} llegando a reducirse hasta la especie Li_2S , que es insoluble y aislante, lo que bloquea el flujo de electrones en el sistema. Desde ese momento, se han propuesto varios cátodos como el óxido de vanadio,⁵⁸ el TiS_2 ⁵⁹ y el $\text{MoO}_x\text{S}_{(3-x)}$,⁶⁰ con un electrolito basado en THF (tetrahidrofurano), 2Me-THF y LiAsF_6 . Estas fueron las primeras baterías de metal Li prácticas, soportando más de 100 ciclos y temperaturas desde $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, no resultaron ser muy seguras para su uso comercial y se limitaron a aplicaciones militares y espaciales. Una batería recargable de metal Li que sí fue comercializada a mitad de los años 80 estaba basada en MoS_2 como cátodo. El electrolito fue 1 M LiAsF_6 en una mezcla 1:1 de PC y EC.⁶¹ Estos dispositivos fueron retirados del mercado en la década de los 90 por varios problemas de seguridad.

A mitad de los años 90 se introdujeron en el mercado unas nuevas baterías recargables de metal Li que empleaban Li_xMnO_2 ($0.3 < x < 1$) como material activo para el electrodo positivo. Este dispositivo reúne varias características, como una densidad de energía superior a $140 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, un rango de temperatura de operación entre $-30 \text{ }^\circ\text{C} < T < 60 \text{ }^\circ\text{C}$ y una ciclabilidad razonable con más de 300 ciclos.⁶² El inconveniente de esta batería es que la velocidad de la carga debe ser muy lenta ($< C/9$ o $< 0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) para evitar la formación de Li dendrítico. Otro de los inconvenientes es la reducción de electrolito sobre la superficie del Li, que tiene como consecuencia la pasivación del metal, con lo que el flujo de iones en la interfase electrodo-disolución queda reducido. Esta capa de electrolito que se forma sobre la superficie del metal alcalino es conocida con el nombre de SEI (Solid Electrolyte Interphase, por sus siglas en inglés).

Debido a los problemas que presentan las baterías de metal Li con los electrolitos orgánicos líquidos, se han planteado nuevas alternativas entre las que se encuentra el uso de líquidos iónicos con cationes cuaternarios estables a la reducción por el Li.^{63,64} Otra alternativa es emplear un electrolito polimérico cuyo estado físico sea más parecido a un gel o incluso sea un sólido. El primero que propuso un electrolito polimérico iónicamente conductor fue Armand a finales de la década de 1970.^{65,66} Este electrolito consiste en una película sólida y flexible compuesta por una matriz polimérica donde la sal está complejada. La primera batería de este tipo fue fabricada por Bates en 1997 y el electrolito estaba compuesto por un oxinitruro de P y de Li (LiPON).⁶⁷ Este material presenta una conductividad de $2.3\cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, es mecánicamente estable y tiene una ventana de estabilidad electroquímica de 5 V. Este material actúa como barrera al crecimiento dendrítico del Li. Las baterías Li/LiPON/LiCoO₂ se han sometido a 40.000 ciclos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ con 96 % de profundidad en la descarga con un total de pérdida en la capacidad de solo el 5%. Actualmente, el desarrollo de dispositivos basados en electrolitos poliméricos ha recibido gran impulso debido a las ventajas que presentan, como menor riesgo de fuga, menor reactividad entre los componentes y limitación del crecimiento de dendritas en el metal.⁶⁸⁻⁷⁶

En paralelo a las baterías de Li, se comenzaron a desarrollar sistemas para el almacenamiento de energía a gran escala basados en Na. En los años 60 la compañía Ford Motor desarrolla la batería de alta temperatura NaS, que seguidamente es vendida a la compañía japonesa NGK, pero no es hasta el año 2003 que esta compañía comercializa

la batería NaS.^{77,78} Las baterías ZEBRA de alta temperatura también basadas en Na se comercializaron en 1978.

Las baterías NaS son sistemas que tienen S fundido como electrodo positivo y, Na líquido como electrodo negativo. Ambos están separados por un electrolito cerámico de β -Al₂O₃. Este electrolito solo permite el flujo de iones Na⁺ a su través, que reaccionan con el S para formar polisulfuros (ec. 1.1):



Los polisulfuros se forman durante el proceso de descarga, mientras que el S y el Na se forman durante el proceso de carga. Las baterías NaS se caracterizan por una densidad de energía entre 150 y 240 Wh·kg⁻¹, una eficiencia energética entre 75-90 % y una vida útil de hasta 2500 ciclos. Estas características hacen que las baterías NaS hayan sido empleadas en aplicaciones de alta potencia, estabilización de la red en parques eólicos y mantenimiento de sistemas de la red eléctrica. Sin embargo, el mayor inconveniente que presenta la batería NaS es que opera a elevada temperatura (300 °C), lo que supone varios problemas como una elevada reactividad entre los componentes de la celda y la necesidad de mantener la temperatura del dispositivo controlada.⁷⁹⁻⁸²

Las baterías ZEBRA (*Zero Emission Battery Research Activity*, por sus siglas en inglés) están constituidas por tres elementos principales que son Na-Ni-Cl y fueron desarrolladas para su aplicación en vehículos eléctricos.⁸³ Este es un sistema de alta temperatura (300 °C) basado en un electrodo positivo de NiCl₂ y un electrodo negativo de Na metálico. La reacción química de la batería es (ec. 1.2):



Las baterías ZEBRA pueden soportar sobrecargas y tienen un mayor voltaje (~ 2.58 V) que las baterías NaS (~ 2 V). Sin embargo, presentan menor densidad energética (120 Wh·kg⁻¹) que las de NaS.⁸³⁻⁸⁵

En el año 2006 surgió la necesidad de desarrollar baterías recargables de Na a temperatura ambiente⁸⁶, ya que las baterías de Na a elevada temperatura suponen un elevado riesgo en su manejo y, dada la escasez del Li, éste no puede suplir la generación de los dispositivos necesarios para el almacenamiento de energía a gran escala. La

tecnología NaS a temperatura ambiente es una alternativa prometedora para diseñar baterías con elevada densidad de energía, además este dispositivo resulta de materiales económicos como el Na y el S, ambos abundantes en la corteza terrestre. En la etapa inicial de la batería NaS se estudiaron materiales de inserción como MoS₂, TaS₂, TiS₂ y Na_xMO₂ (M=Co, Mn, etc.), basados en la experiencia previa con el Li.⁸⁷

En el año 2012 se comienzan a desarrollar baterías a temperatura ambiente basadas en el sistema Na-O₂.⁸⁸ Estas baterías recargables de metal-aire presentan elevada densidad de energía (1605 Wh·kg⁻¹), pero también elevados sobrepotenciales y bajas eficiencias energéticas cuando se utilizan electrolitos de sodio basados en carbonatos. En los últimos años (2015-2018), se están realizando grandes esfuerzos para desarrollar baterías basadas en metal Na en las que el Na metálico sea estable frente al electrolito. Para la estabilización del Na metálico se han desarrollado electrolitos inorgánicos basados en el sistema Na-SO₂,^{89,90} y también se ha investigado acerca de los líquidos iónicos,⁹¹⁻⁹³ aunque estos últimos presentan limitaciones en cuanto a conductividad y transferencia electrónica dado su elevada viscosidad. Recientemente, las investigaciones acerca de la mejora de la estabilidad del Na metálico frente al electrolito conducen hacia el empleo de electrolitos poliméricos y en estado sólido dadas las ventajas que presentan estos electrolitos, ya mencionadas anteriormente.^{72,94-96} En la sección 1.6 se describirá con más detalle los electrolitos desarrollados para baterías de ion y metal Na.

1.4. Definición electroquímica de las baterías.^{31,32,97}

Se puede definir una batería como un dispositivo capaz de convertir la energía química contenida en los materiales activos, en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas de oxidación y reducción (reacciones redox). Este tipo de reacciones implica la transferencia de electrones desde un material a otro. El término batería es ampliamente utilizado, sin embargo, la unidad básica se denomina celda o elemento, reservándose el nombre de batería para la unión de dos o más celdas conectadas en serie, paralelo o de ambas formas para conseguir la capacidad y tensión deseadas. Una celda

electroquímica está constituida por tres elementos fundamentales: cátodo (electrodo positivo), ánodo (electrodo negativo) y electrolito.

El electrodo negativo o ánodo es aquel en el que se produce la oxidación, su polaridad es negativa durante la descarga de la batería, los electrones salen al circuito exterior. Las propiedades relevantes para la elección del ánodo apropiado para un sistema práctico son: una elevada eficiencia como agente reductor, elevada salida culómbica ($A \cdot h \cdot g^{-1}$), buena conductividad, estabilidad, facilidad de fabricación y economía. El electrodo positivo o cátodo es aquel en el que se produce la reducción, su polaridad es positiva durante la descarga aceptando electrones del circuito externo. El cátodo debe ser un buen agente oxidante (potencial redox elevado) y estable cuando entre en contacto con el electrolito. Los materiales catódicos más comunes son óxidos metálicos, aunque también se emplean halogenuros, oxihaluros, azufre y sus óxidos. Durante el proceso de carga de la batería el papel de los electrodos se invierte, siendo ahora el electrodo positivo el ánodo y el electrodo negativo el cátodo. Finalmente, el electrolito es la parte de la celda que permite el paso de corriente a su través por medio del desplazamiento de los iones entre los electrodos. Un electrolito adecuado para una batería debe cumplir una serie de requisitos como: elevada conductividad específica, ser inerte con los materiales de los electrodos, tener unas propiedades fisicoquímicas estables frente a variaciones en la temperatura, ser seguro en su manejo y económico. Muchos de los electrolitos descritos en la bibliografía son acuosos, sin embargo, las baterías que emplean metales (como el Li y el Na) necesitan de electrolitos no acuosos o de sal fundida para evitar la reacción con el ánodo. La Tabla 1.5 muestra diferentes tipos de electrolitos y el rango de conductividad en función de su naturaleza.

Tabla 1.5. Diferentes tipos de electrolitos junto con el rango de conductividad específica a temperatura ambiente en función de su naturaleza.

Naturaleza del electrolito	Conductividad específica/S·cm ⁻¹
Electrolito acuoso	0.1-0.55
Sal fundida	~10 ⁻¹
Electrolito inorgánico	10 ⁻² -10 ⁻¹
Electrolito orgánico	10 ⁻² -10 ⁻¹
Líquidos iónicos	10 ⁻⁴ -10 ⁻²
Electrolitos poliméricos	10 ⁻⁷ -10 ⁻³
Electrolitos inorgánicos sólidos	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁵

La Figura 1.12 describe el modo de operación de una celda electroquímica recargable. Ésta producirá energía eléctrica en el proceso de descarga y, puesto que se trata de un sistema reversible, en el proceso de carga se regeneran los materiales electroquímicos iniciales aplicando una corriente eléctrica externa.

Durante la descarga, el flujo de electrones va desde el polo negativo o ánodo hacia el polo positivo o cátodo a través del circuito externo. En este proceso el ánodo se oxida generando cationes que migran por el electrolito hacia el cátodo, al mismo tiempo, el material activo del polo positivo se reduce. El circuito eléctrico se cierra por el paso de electrones por el exterior de la celda y el movimiento de iones por el interior de la celda. Durante el proceso de carga la corriente circula en sentido opuesto, ahora el ánodo es el electrodo positivo y el cátodo el negativo.

En la construcción de la celda, el ánodo y el cátodo se aíslan electrónicamente para evitar un cortocircuito interno. Se emplea un separador para separar físicamente el ánodo del cátodo. Este separador está empapado en el electrolito para dotarlo de conductividad. Los separadores deben ser materiales porosos que resistan las condiciones agresivas del medio; deben tener buena resistencia mecánica, elevado poder aislante, adecuada porosidad y permeabilidad y estar libre de impurezas y contaminantes. Principalmente se emplean separadores de fibra de vidrio, poliéster o polietileno.

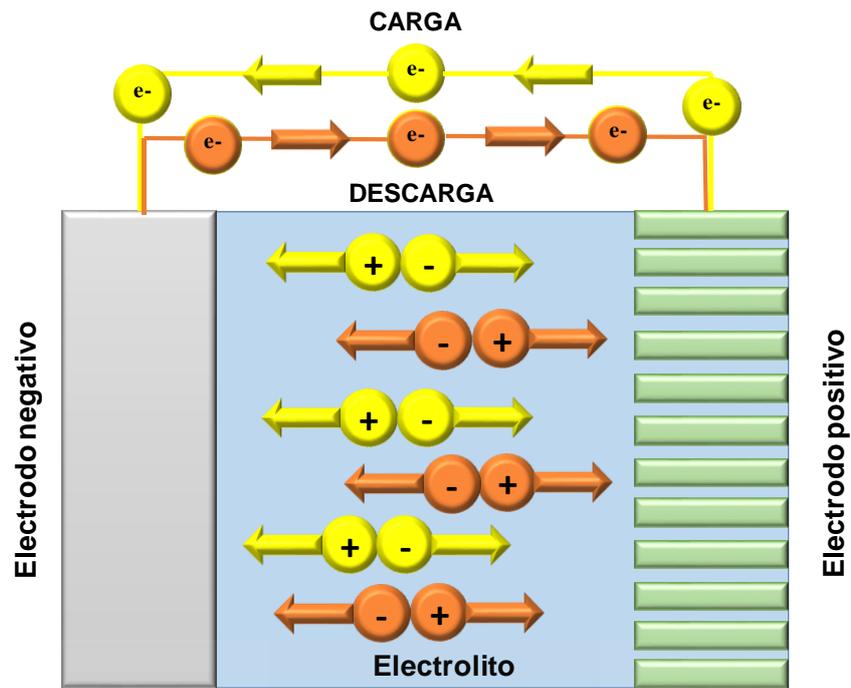


Figura 1.12. Esquema de la circulación de portadores de carga en una batería en el proceso de carga (amarillo) y de descarga (naranja).

En lo que respecta al diseño de la celda, esta puede ser plana o de botón, prismática, cilíndrica o de bolsa (*pouch cell*). Los componentes de la celda se diseñan en función de la forma del dispositivo. Las celdas se sellan para prevenir fugas y el secado del electrolito. Algunas celdas están provistas de reservorios que permiten la acumulación de gases. La capacidad de la celda es función de la superficie de los electrodos y del espesor de los mismos. La Figura 1.13 muestra imágenes de varios diseños de celda.⁹⁸

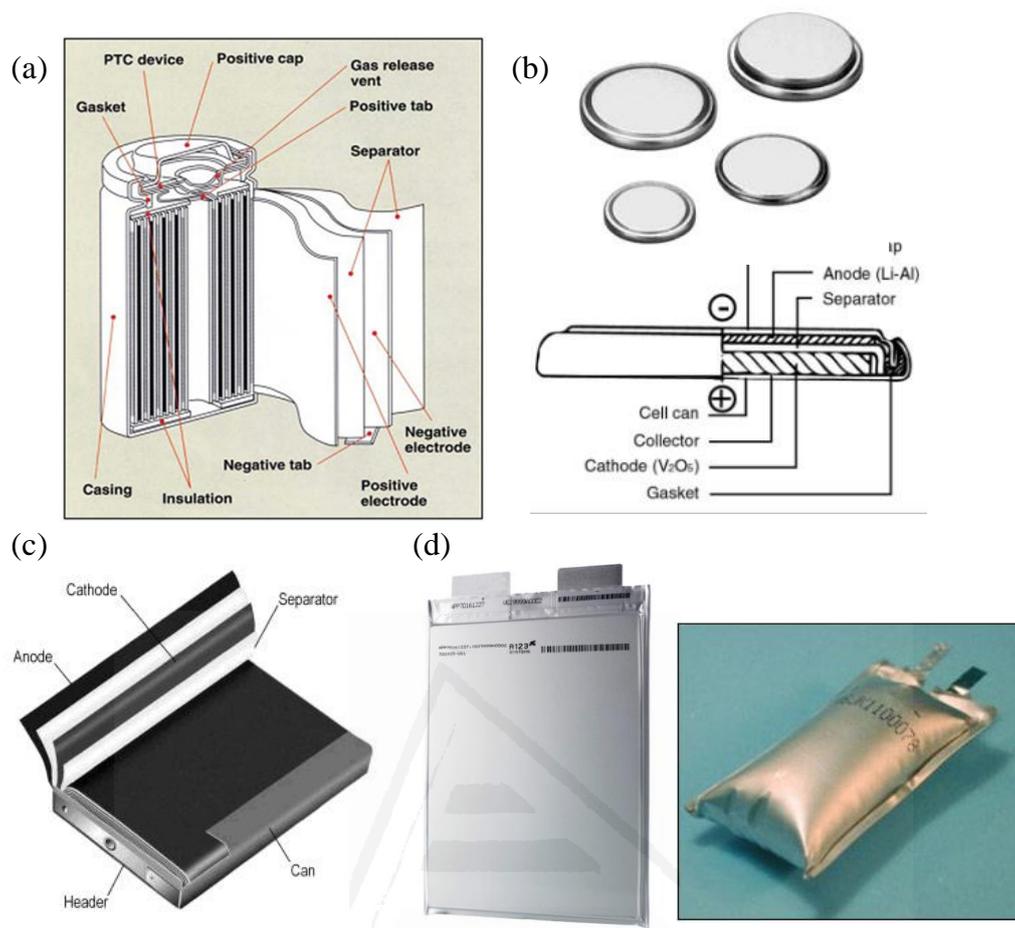


Figura 1.13. Diferentes diseños de celda o pila: (a) pila cilíndrica, (b) pila de botón, (c) pila prismática y (d) pila tipo “pouch” o de bolsa. Con permiso de la referencia 98.

Universidad de Alicante

1.4.1. Aspectos termodinámicos y cinéticos que describen el funcionamiento de una batería.

En esta subsección se va a definir cómo se determina el potencial de una celda tanto cuando está en condiciones de equilibrio como cuando se hace circular una corriente en el sistema (fuera del equilibrio.) Para este último caso, se describen qué parámetros pueden modificar el voltaje de la celda electroquímica.

-Celda electroquímica en equilibrio-

Se considera que una celda está en equilibrio cuando no circula corriente ($I=0$) y no ocurre ningún proceso químico irreversible. El voltaje de la celda en equilibrio se define como la diferencia de potencial en equilibrio entre el cátodo y el ánodo (ec. 1.3):

$$E_{eq} = E_{C,eq} - E_{A,eq} \quad (\text{ec. 1.3})$$

En una celda electroquímica las reacciones redox ocurren en la superficie de los electrodos. En términos generales se pueden expresar las reacciones de una celda como (ec.1.4-1.6):



Cuando un sistema está en equilibrio, los parámetros termodinámicos que definen una celda electroquímica son:

1. Entalpía de la reacción, ΔH_r . Representa la cantidad de energía liberada o adsorbida como calor a presión constante.
2. Energía de Gibbs, ΔG_r . Equivale a la cantidad máxima de energía química que puede ser transformada en energía eléctrica y viceversa.
3. Entropía, ΔS_r . Proporciona información acerca de la pérdida o ganancia de entropía en la reacción asociada a la celda.

La relación entre estas magnitudes viene descrita por (ec. 1.7):

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r \quad (\text{ec. 1.7})$$

$T \cdot \Delta S_r$ representa el calor intercambiado con los alrededores cuando el proceso ocurre de manera reversible. La máxima cantidad de energía que puede liberar un sistema depende del cambio en la energía de Gibbs de la reacción asociada a la pila. La energía de Gibbs

en condiciones estándar se puede relacionar con los potenciales químicos estándar (μ_i^0) de las especies i que participan en la reacción de la pila (ec. 1.8):

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 = \Delta G_r^0 \quad (\text{ec. 1.8})$$

siendo ν_i los coeficientes estequiométricos en la reacción de la pila ajustada.

El potencial estándar de la celda electroquímica (fuerza electromotriz) en condiciones estándar, también se puede relacionar con los potenciales químicos de las especies involucradas en la reacción, (ec. 1.9):

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 = -nFE^0 \quad (\text{ec. 1.9})$$

Combinando las ecuaciones anteriores se llega a la expresión (ec. 1.10):

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (\text{ec. 1.10})$$

Cuando las condiciones no son estándar, los potenciales electroquímicos vienen expresados en función de la actividad de las especies, (ec. 1.11):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{ec. 1.11})$$

Reformulando la ecuación 1.8 (ec. 1.12):

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G_r = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \Delta G_r^0 + RT \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad (\text{ec.1.12})$$

Teniendo en cuenta que la (ec. 1.10) vale para condiciones no estándar (ec. 1.13):

$$E = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad (\text{ec.1.13})$$

Teniendo la cuenta la (ec. 1.10) queda (ec.1.14):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right] \quad (\text{ec. 1.14})$$

La ecuación de Nerst (ec. 1.14) relaciona el potencial de la celda electroquímica con las actividades a_i de las sustancias de la reacción química de la pila y con el potencial estándar de la reacción, E° . Los parámetros termodinámicos describen datos fundamentales de una batería como el voltaje en equilibrio y la capacidad de almacenamiento. Las magnitudes como ΔH_r y ΔG_r dependen de la actividad de los reactivos y productos:

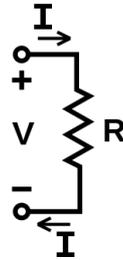
-Celda electroquímica fuera del equilibrio-

Una batería ideal sería aquella que puede convertir en energía eléctrica útil toda la energía química que tiene almacenada en sus electrodos. Sin embargo, cuando se hace circular una corriente ($I \neq 0$) hay pérdidas de energía en forma de calor, por lo que no toda la energía teórica almacenada en los electrodos puede ser convertida en energía eléctrica. En el cálculo del voltaje de la celda intervienen ahora unos parámetros cinéticos denominados sobrepotenciales. El sobrepotencial se define como la separación del potencial de electrodo de su valor de equilibrio cuando circula una corriente $\eta = E - E_{eq}$. Dependiendo de la etapa limitante en el proceso electroquímico, se pueden distinguir los siguientes sobrepotenciales:

- I. *Sobrepotencial de activación:* la etapa lenta o limitante es la etapa de transferencia electrónica.
- II. *Sobrepotencial de difusión:* surge por limitaciones del transporte de materia que resultan en diferencias de concentración entre la superficie del electrodo y el seno de la disolución para las especies solubles que participan en la semireacciones.
- III. *Sobrepotencial de cristalización:* la etapa lenta del proceso puede ser la creación de núcleos de cristalización (nucleación) o el crecimiento del cristal. Un ejemplo puede ser el depósito de un metal.

La *resistencia interna* de la celda electroquímica también es un factor determinante en su rendimiento, causando caídas de potencial eléctrico (caídas óhmicas) durante el funcionamiento de la misma. Estas caídas óhmicas o polarización óhmica IR es proporcional a la corriente que circula por el sistema. La resistencia interna de una

celda electroquímica es el sumatorio de la resistencia del electrolito, la resistencia de los electrodos, la resistencia de los colectores de corriente de los electrodos y la correspondiente a las conexiones de la celda electroquímica. Esta resistencia sigue la Ley de Ohm que establece una relación lineal entre corriente y caída de voltaje (ec.1.15):



$$V = I \cdot R \quad (\text{ec. 1.15})$$

Donde V es la diferencia de potencial en voltios (V), R es la resistencia en ohmios (Ω) e I es la intensidad de corriente de amperios (A). El voltaje en la celda electroquímica (U) viene dado por (ec 1.16):

$$\begin{aligned} U &= (E_C + \sum \eta_C) - (E_A + \sum \eta_A) - \sum IR = \\ &= (E_C - E_A) + (\eta_{act} + \eta_{dif})_C - (\eta_{act} + \eta_{dif})_A - \sum IR \end{aligned} \quad (\text{ec. 1.16})$$

donde E es la fuerza electromotriz o voltaje a circuito abierto de la celda electroquímica, η_{act} y η_{dif} son los sobrepotenciales de activación y difusión, respectivamente. Los subíndices A y C indican ánodo y cátodo, respectivamente. I es la corriente de operación de la celda y R es la resistencia interna de la celda. La Figura 1.14 muestra la polarización de la celda en función de la corriente de operación.

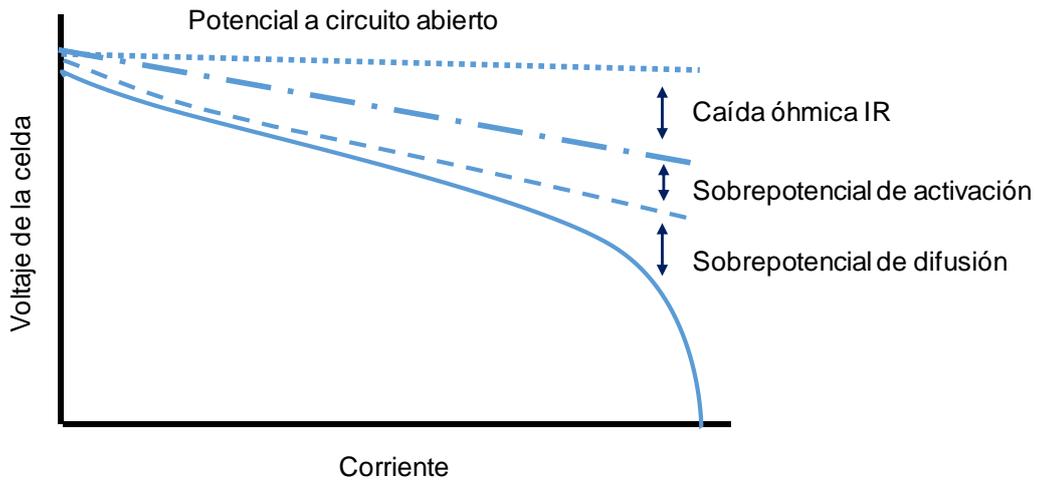


Figura 1.14. Voltaje de una batería en función de la corriente. Efecto de los sobrepotenciales y caída óhmica.

- Sobrepotencial de activación

A continuación, se van a desarrollar expresiones para la determinación de la densidad de corriente en función del potencial del electrodo para cuando el sistema no está en equilibrio y la etapa limitante del proceso está controlada por el sobrepotencial de activación. Se ha considerado un proceso de transferencia monoelectrónico, en el que no existe ninguna etapa química y que la migración de las especies cargadas queda anulada por la presencia de una gran cantidad de electrolito soporte que no participa en la reacción electroquímica.

Sea el proceso monoelectrónico $\text{Ox} + e \leftrightarrow \text{R}$, la velocidad de reacción de los procesos anódicos y catódicos viene dada por las expresiones (ec. 1.17 y ec. 1.18):

$$v_A = k_A C_R \quad (\text{ec. 1.17})$$

$$v_C = k_C C_{ox} \quad (\text{ec. 1.18})$$

donde k_A y k_C son las constantes de velocidad para los procesos anódico y catódico, respectivamente. La velocidad total del proceso es $v = v_A - v_C$. La densidad de corriente se puede expresar en términos de la velocidad de la reacción por la expresión (ec.1.19):

$$j = nFv = nF(v_A - v_C) = nFk_A c_R - nFk_C c_{ox} \quad (\text{ec. 1.19})$$

Las contribuciones anódica y catódica a la corriente total del sistema vienen dadas por (ec.1.20 y ec. 1.21):

$$j_A = nFk_A c_R \quad (\text{ec. 1.20})$$

$$j_C = -nFk_C c_{ox} \quad (\text{ec. 1.21})$$

siendo la corriente total la suma de las dos contribuciones anódica y catódica $j = j_A + j_C$

Las constantes de velocidad para el proceso anódico y catódico se definen como (ec. 1.22 y ec. 1.23):

$$k_A = z \exp\left(-\frac{\Delta G_{an}^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{ec. 1.22})$$

$$k_C = z \exp\left(-\frac{\Delta G_{cat}^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{ec. 1.23})$$

donde ΔG_{an}^\ddagger y ΔG_{cat}^\ddagger son la energía libre de activación para los procesos anódicos y catódicos y z es un factor preexponencial. ΔG_{an}^\ddagger y ΔG_{cat}^\ddagger varían al hacerlo el potencial aplicado a la interfase electrodo-disolución ($\phi_M - \phi_S$). Esta variación es solo una fracción de la energía eléctrica total empleada para llevar a cabo los procesos electroquímicos. Se define el factor de simetría β como la fracción de energía libre empleada en variar la energía de activación del proceso catódico. Las nuevas expresiones para las densidades de corriente de los procesos anódicos y catódicos son (ec. 1.24 y ec. 1.25):

$$j_A = Fk_A^{q'} c_R \exp[(1-\beta)fE] \quad (\text{ec. 1.24})$$

$$j_C = -Fk_C^{q'} c_{ox} \exp(-\beta fE) \quad (\text{ec. 1.25})$$

Donde $k_A^{q'}$ y $k_C^{q'}$ son expresiones para las constantes de velocidad para los procesos anódicos y catódicos, respectivamente, cuando el potencial aplicado es cero respecto a un determinado electrodo de referencia. Reagrupando las constantes (ec. 1.26):

$$f = \frac{F}{RT} \quad (\text{ec. 1.26})$$

Teniendo en cuenta la suma $j = j_A + j_C$ se llega a la expresión (ec. 1.27):

$$j = j_A + j_C = Fk_A^q c_R \exp[(1-\beta)fE] - Fk_C^q c_{ox} \exp[\beta fE] \quad (\text{ec. 1.27})$$

Cuando el sistema adquiere su potencial de equilibrio, se cumple que $j_A + j_C = 0$, y $j_A = -j_C$. A este valor de j_A se le denomina **densidad de corriente de intercambio** j_0 . Se llega a la expresión (ec. 1.28):

$$j = j_0 \left\{ \exp[(1-\beta)f(E - E_{eq})] - \exp[-\beta f(E - E_{eq})] \right\} \quad (\text{ec. 1.28})$$

Teniendo en cuenta que $\eta = E - E_{eq}$, se obtiene la siguiente expresión para la densidad de corriente (ec. 1.29):

$$j = j_0 \left\{ \exp[(1-\beta)f\eta] - \exp[-\beta f\eta] \right\} \quad (\text{ec. 1.29})$$

Esta es la **ecuación de Butler-Volmer** que rige la transferencia electrónica en la interfase electrodo-disolución. La ecuación de Butler-Volmer tiene dos aproximaciones, una para sobrepotenciales elevados y otra para sobrepotenciales bajos.

Cuando el valor del sobrepotencial es elevado, de la ecuación de Butler-Volmer se deduce (ec. 1.30 y ec. 1.31):

$$j_C = j_0 \exp(-\beta f\eta) \quad (\text{ec. 1.30})$$

$$j_A = j_0 \exp[(1-\beta)f\eta] \quad (\text{ec. 1.31})$$

queda establecido que si $\eta > 0.1$ V el término catódico de la ecuación de Butler-Volmer se desprecia, y si $\eta < -0.1$ V, se desprecia el término anódico. En estas condiciones la ecuación de Butler-Volmer se puede expresar como (ec.1.32 y ec. 1.33):

$$\text{Proceso anódico } j = j_0 \exp[(1-\beta)f\eta] \xrightarrow{\ln} \ln \frac{j}{j_0} = (1-\beta)f\eta \quad (\text{ec. 1.32})$$

$$\text{Proceso catódico } j = -j_0 \exp(-\beta f \eta) \xrightarrow{\ln} \ln \frac{-j}{j_0} = \beta f \eta \quad (\text{ec. 1.33})$$

Estas expresiones son conocidas bajo la denominación de **ley de Tafel**. Normalmente, el parámetro que se determina experimentalmente es la llamada pendiente de Tafel, que se define como (ec. 1.34):

$$m_{Tafel} = \left(\frac{dE}{d \log |j|} \right) = \left(\frac{d\eta}{d \log |j|} \right) \quad (\text{ec. 1.34})$$

Al representar el logaritmo de la densidad de corriente frente al sobrepotencial, se obtiene una línea recta que permite obtener el valor de j_0 a partir de la ordenada en el origen. De la pendiente de la recta se puede obtener el valor de β (Figura 1.15).

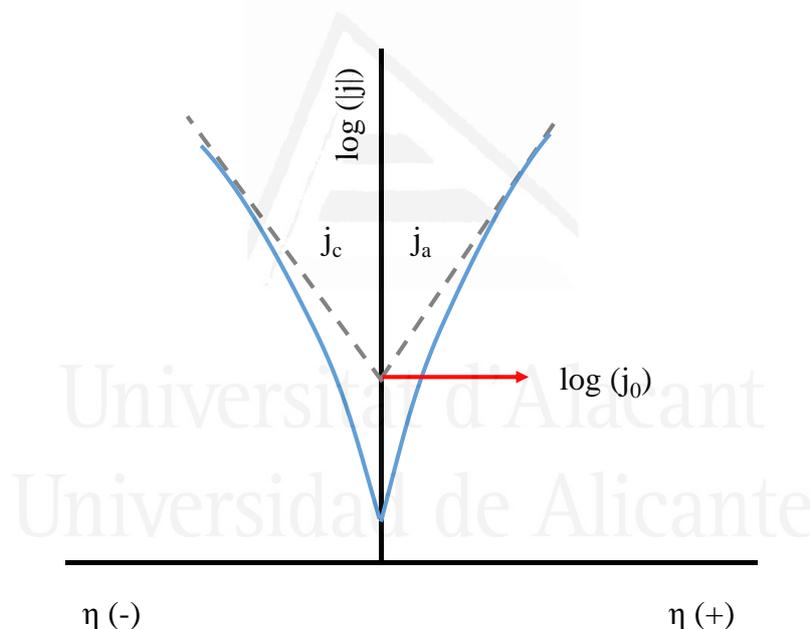


Figura 1.15. Representación de la densidad de corriente (j) en función del sobrepotencial (η) de acuerdo con la ecuación de Butler-Volmer. También se muestra la contribución anódica (j_a) y catódica (j_c) a la corriente total y el valor de la densidad de corriente de intercambio (j_0).

Cuando el sobrepotencial es bajo, el sistema se desplaza muy poco de la condición de equilibrio, y la densidad de corriente puede obtenerse a partir de la expresión (ec. 1.35):

$$j = \frac{j_0 F}{RT} \eta \quad (\text{ec. 1.35})$$

La expresión 1.35 es conocida como aproximación de campo bajo y es válida para valores de $|\eta| \leq 20$ mV. A partir de esta expresión se puede definir la **resistencia a la transferencia de carga R_{tc}** como (ec. 1.36):

$$R_{tc} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{F j_0} \quad (\text{ec. 1.36})$$

Se observa que la R_{tc} es inversamente proporcional a la densidad de corriente de intercambio j_0 , de tal modo que cuanto mayor sea el valor de j_0 , menor será el valor de R_{tc} del proceso de transferencia electrónica. En esta situación, cualquier corriente que atraviese el electrodo no llega a alterar significativamente su potencial, se considera que el potencial permanece constante.

Adicionalmente, existe una expresión para la j_0 en función de la concentración de las especies oxidada y reducida (ec. 1.37):

$$j_0 = F k^0 c_R^\beta c_{ox}^{1-\beta} \quad (\text{ec. 1.37})$$

donde k^0 es la constante de velocidad en condiciones estándar. A partir de la expresión 1.37 se deduce que cuanto mayor sea c_R y c_{ox} mayor es j_0 y, por tanto, menor es el valor de la R_{tc} .

- Sobrepotencial de difusión

En un proceso controlado por difusión, la etapa de transferencia de carga se considera reversible y el potencial del electrodo viene dado por la ley de Nernst como (ec.1.38):

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}^{sup}}{C_R^{sup}} \quad (\text{ec. 1.38})$$

habiéndose supuesto condiciones de idealidad.

Cuando circula una corriente ($j \neq 0$) hay una variación de las especies ox y R en relación con la concentración en el seno de la disolución, y el potencial vendrá dado por la expresión (ec.1.39):

$$E_{j \neq 0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}^{sup}}{C_R^{sup}} \quad (\text{ec. 1.39})$$

Tomando como ejemplo el proceso $aA + ne \leftrightarrow bB$, el E_{eq} del sistema viene dado por (ec.1.40):

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(C_A^{seno})^a}{(C_B^{seno})^b} \quad (\text{ec.1.40})$$

Y el sobrepotencial por (ec. 1.41):

$$\eta = E_{j \neq 0} - E_{eq} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\left(\frac{C_A^{sup}}{C_A^{seno}} \right)^a}{\left(\frac{C_B^{sup}}{C_B^{seno}} \right)^b} \quad (\text{ec.1.41})$$

Aceptando que el proceso de transporte tiene lugar solo por difusión lineal, la relación entre el flujo, J_i , y el gradiente de concentración viene determinado por la primera ley de Fick, (ec. 1.42). La variación de la concentración desde la superficie del electrodo hacia el seno de la disolución viene representada por la Figura 1.16.

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (\text{ec.1.42})$$

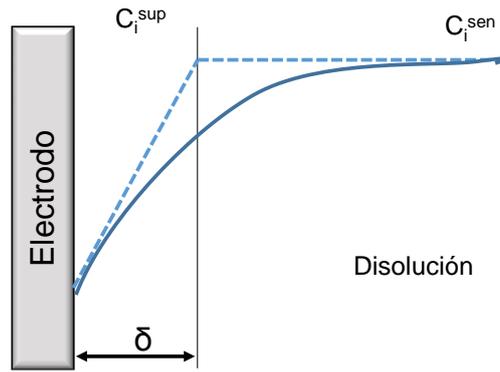


Figura 1.16. Representación esquemática de la variación de la concentración de la especie electroactiva y de espesor de la capa de difusión (δ) de acuerdo con la ley de Nernst.

Si se acepta que la difusión es estacionaria, el gradiente de concentración no depende del tiempo, se llega a la segunda ley de Fick (ec.1.43 y ec.1.44):

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right) = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}\right) = 0 \quad (\text{ec.1.43})$$

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right) = \text{cte.} = \frac{c_i^{\text{seno}} - c_i^{\text{sup}}}{\delta} \quad (\text{ec. 1.44})$$

donde δ es el espesor de la capa de difusión. De acuerdo con la aproximación de Nernst, esta capa de difusión está constituida por una zona inmóvil de líquido en contacto con el electrodo, y en la que solo hay transporte por difusión. Como se ve en la Figura 1.16, esta zona de difusión se define por la extrapolación del comportamiento lineal de la variación de la concentración con la distancia en la zona próxima a la superficie del electrodo.

El flujo se define como el número de moles de sustancia que llegan a la superficie por unidad de área y de tiempo. Se puede establecer una relación entre el flujo de difusión y la corriente de acuerdo con la expresión (ec. 1.45)

$$j = -nF \frac{J_i}{\nu_i} = \frac{n}{\nu_i} F D_i \frac{c_i^{\text{seno}} - c_i^{\text{sup}}}{\delta} \quad (\text{ec. 1.45})$$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i .

El gradiente de concentración alcanza un valor máximo para $c_i^{\text{sup}} = 0$ y, por tanto, la corriente alcanza también un valor máximo $j_{\text{lim},i}$ (ec.1.46):

$$j_{\text{lim},i} = \frac{n}{\nu_i} FD_i \frac{c_i^{\text{seno}}}{\partial} \quad (\text{ec. 1.46})$$

Para el caso propuesto en este capítulo, la corriente límite de las especies A y B viene determinado por (ec. 1.47 y ec. 1.48):

$$j_{\text{lim},A} = -\frac{n}{a} FD_A \frac{c_A^{\text{seno}}}{\partial} = -k_A c_A^{\text{seno}} \quad (\text{ec. 1.47})$$

$$j_{\text{lim},B} = \frac{n}{b} FD_B \frac{c_B^{\text{seno}}}{\partial} = k_B c_B^{\text{seno}} \quad (\text{ec. 1.48})$$

Sustituyendo en la (ec. 1.41), el valor del sobrepotencial queda (ec.1.49):

$$\eta = E_{j \neq 0} - E_{eq} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim},A}}\right)^a}{\left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim},B}}\right)^b} \quad (\text{ec.1.49})$$

Haciendo los reajustes necesarios, se llega a una expresión para el voltaje del sistema cuando este no está en equilibrio (ec. 1.50):

$$E_{j \neq 0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(k_B)^b}{(k_A)^a} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(j - j_{\text{lim},A})^a}{(j_{\text{lim},B} - j)^b} \quad (\text{ec. 1.50})$$

Esta expresión relaciona el potencial de electrodo en un estado de no equilibrio con la densidad de corriente límite de las especies que intervienen en la reacción electroquímica (A y B en el ejemplo propuesto).

Hasta ahora, se han tratado los aspectos que hacen variar el potencial de electrodo cuando no está en equilibrio para procesos farádicos monoelectrónicos. No obstante, cuando se hace circular una corriente por una celda electroquímica también se pueden

producir corrientes capacitivas relacionadas con la acumulación de carga en la región interfacial. A continuación, se describe el modelo de Helmholtz de la doble capa electrificada.

Cuando se introduce un electrodo en un electrolito las cargas tanto del electrodo como del electrolito se reorganizan, así como los dipolos y se forma lo que se conoce comúnmente como *doble capa eléctrica*. La distribución del potencial cerca de la superficie del electrodo se muestra en la Figura 1.17. El plano interno de Helmholtz corresponde al plano donde se localizan los centros de los iones adsorbidos. Su potencial está definido como ϕ^i , tomando como referencia el potencial del seno de la disolución. El plano externo de Helmholtz es un plano de máxima aproximación de los iones solvatados. Su potencial se define como ϕ^0 , tomando como referencia el del seno de la disolución. Las especies que se encuentran en la doble capa eléctrica tienen una energía diferente de las que se encuentran en el seno de la disolución. La capacidad de la interfase se puede calcular por la expresión (ec. 1.51):

$$C_{dc} = \frac{\partial \sigma}{\partial E} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad (\text{ec. 1.51})$$

donde σ es la densidad superficial de carga del electrodo, ϵ_r es la constante dieléctrica del medio, ϵ_0 es la permitividad en el vacío y d la distancia entre las dos placas (superficie del electrodo y OHP si no hay adsorción específica).

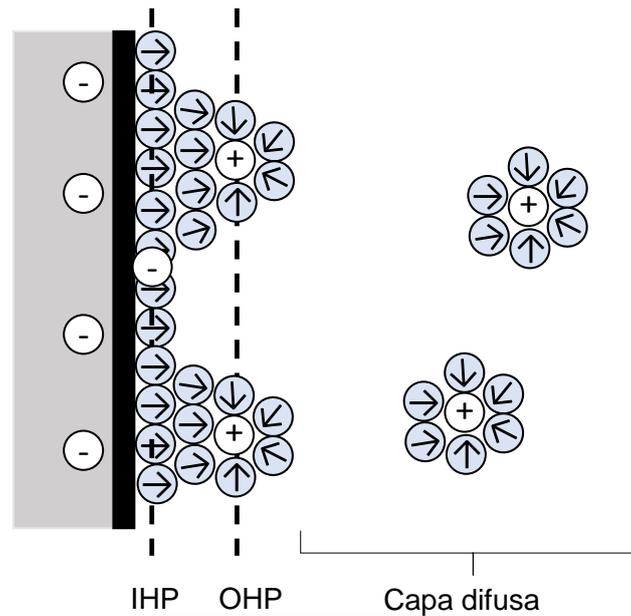


Figura 1.17. Esquema general de una interfase electrodo-disolución en la que se representan los planos interno (IHP) y externo (OHP) de Helmholtz.

Este modelo proporciona un valor de la capacidad de la doble capa constante e independiente de la concentración y del potencial. Sin embargo, la capacidad de la interfase depende del potencial y de la concentración.

Años más tarde, en el modelo de Gouy-Chapman se asume que la estructura de la disolución no es tan rígida en la interfase, hay una variación en forma difusa desde la zona en contacto con el electrodo hasta el seno de la disolución. Este modelo considera que la interfase está formada por una serie de capas, paralelas entre ellas y a la superficie del electrodo, en equilibrio entre sí, y con concentración variable de las especies cargadas. La expresión que relaciona la concentración de la especie cargada i con la distancia x de la superficie de la interfase (ec.1.52):

$$c_i(x) = c_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i F(\phi(x) - \phi_s)}{RT}\right) \quad (\text{ec.1.52})$$

Esta es una **ecuación tipo Boltzmann**, donde z_i es la carga de la especie, ϕ el potencial en la posición x , c_i^∞ la concentración de la especie en el seno de la disolución y ϕ_s el potencial del seno de la disolución.

Desde un punto de vista más práctico, existen otros factores que afectan al funcionamiento de una batería. Estos factores incluyen el diseño y formulación de los electrodos, la naturaleza del separador, el electrolito, etc. Algunos principios electroquímicos para mejorar la eficiencia de las baterías y minimizar las pérdidas de energía son:

1. Elevada conductividad del electrolito para minimizar la caída óhmica IR .
2. Estabilidad química tanto de la sal como del disolvente del electrolito, para evitar una reacción con el ánodo o cátodo.
3. Una cinética de reacción tanto del ánodo como del cátodo lo suficientemente rápida como para que el sobrevoltaje de activación no sea muy elevado. Para minimizar estos efectos se emplean comúnmente electrodos porosos con elevada superficie específica.
4. La porosidad del electrodo, el espesor de éste, la estructura del separador y una concentración apropiada de reactivos en el electrolito son muy importantes para asegurar un buen funcionamiento de la celda electroquímica.
5. El material del colector de corriente o substrato debe ser compatible con el material electroquímico y con el electrolito para evitar problemas de corrosión. El colector de corriente debe facilitar una distribución de corriente uniforme por todo el electrodo y tener poca resistencia eléctrica para evitar caídas óhmicas durante el funcionamiento de la celda.
6. Para los sistemas recargables, es conveniente que los productos de reacción permanezcan en la superficie del electrodo para facilitar la reversibilidad de los procesos de carga y descarga. Los productos de reacción deben ser mecánicamente estables, así como químicamente inertes con respecto al electrolito.

En la siguiente subsección se definen los parámetros principales que definen una batería.

1.4.2. Parámetros que definen una batería.

Se definen a continuación, algunos de los parámetros que sirven para especificar las características de una batería.

Voltaje

En el caso de un sistema reversible, el voltaje de la celda (fem) se calcula a partir de datos termodinámicos de acuerdo con la ec. 1.14. A menudo este voltaje en equilibrio no puede ser exactamente medido porque el proceso del electrodo no es lo suficientemente reversible (como es el caso del electrodo de Ni en el que reacciones secundarias causan una ligera desviación respecto al valor teórico). En estos casos se da el potencial a circuito abierto de la celda electroquímica. En algunas baterías el potencial a circuito abierto puede ser utilizado como una estimación del estado de carga de la batería (baterías Pb-ácido).

El voltaje de la celda cuando está sometida a una corriente se denomina potencial a circuito cerrado, que depende de la corriente empleada, del estado de carga de la batería y de la historia de la batería (tiempo de vida y periodo de almacenamiento).

El término de voltaje nominal de la batería está generalmente aceptado como el voltaje operacional típico de una batería. Por ejemplo, 1.5 V para una batería de Zn-MnO₂.

Capacidad

La capacidad se define como la carga eléctrica que puede proporcionar una batería y se mide en unidades de Ah. Cuando una batería se descarga a corriente constante su capacidad viene dada por la ecuación (ec. 1.53):

$$C_{Ah} = \int_0^{\Delta t} I(t) \cdot dt \xrightarrow{I_{\text{constante}}} C_{Ah} = I \cdot \Delta t \quad (\text{ec 1.53})$$

Si una batería presenta una capacidad de 100 Ah, quiere decir que puede proporcionar 100 A en una hora o 10 A en 10 horas.

Los parámetros de la descarga que, junto con el diseño de la batería, influyen en la capacidad son: la corriente de descarga, voltajes mínimo y máximo y temperatura. La profundidad en la descarga (DoD, *Depth of Discharge*, por sus siglas en inglés) también es un parámetro importante con respecto al número de ciclos que puede realizar una batería recargable. La DoD hace referencia al tanto por ciento de energía liberada por una batería cuando ésta es descargada y viceversa. Es decir, que la DoD sea del 80 % hace referencia a que el 80 % de la energía almacenada en la batería es liberada, mientras que el 20 % restante queda en el dispositivo. La vida de una batería se puede prolongar evitando cargas y descargas completas.

Se habla de capacidad específica cuando en el cálculo de la capacidad se tiene en cuenta la masa de material activo (MA) contenido en el electrodo de trabajo expresado en términos de $Ah \cdot g_{MA}^{-1}$. No obstante, también se puede hablar de capacidad específica haciendo referencia a la masa de los materiales activos de ambos electrodos o, incluso, haciendo referencia a la masa del dispositivo.

La capacidad teórica de un material depende del número de electrones que puede intercambiar en el proceso redox y de su masa molar. Normalmente viene expresada en términos de $mA \cdot h \cdot g^{-1}$. Por ejemplo, para determinar la capacidad teórica del azul de indantrona hay que considerar que este intercambia $4e^-$ para reducir sus 4 grupos C=O y, tiene un peso molecular de $442.43 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. A través de los cálculos mostrados en (ec. 1.54) se obtiene la capacidad teórica del compuesto mencionado.

$$4e^- \frac{96485C}{mol} \frac{1mol}{442.43g} \frac{1000mA}{A} \frac{h}{3600s} = 242.31mAh \cdot g^{-1} \quad (\text{ec. 1.54})$$

Densidad de carga

La densidad de carga es otro de los parámetros que definen una batería y permite conocer la cantidad de carga acumulada en una superficie o un volumen. Para el contexto en el que nos encontramos, sería la carga acumulada en un electrodo. Este término se expresa en unidades de $Ah \cdot L^{-1}$.

Energía

La energía en Wh que puede suministrar una batería se define mediante la expresión (ec. 1.55):

$$E = \int_0^t U(t) \cdot I(t) dt \quad (\text{ec. 1.55})$$

Donde U es el voltaje (V), I es la corriente de descarga (A) y t es el tiempo de la descarga (h). La medida de la capacidad es a menudo llevada a cabo a corriente constante y la energía se calcula como (ec. 1.56).

$$E = I \int_0^t U(t) dt \quad (\text{ec. 1.56})$$

Para la comparación de los sistemas es más práctico hacer referencia a la energía específica o energía por unidad de masa de los materiales activos o del dispositivo. La energía específica se expresa en términos de Wh·kg⁻¹. Cuando la energía se relaciona con el volumen del dispositivo se habla entonces de la densidad de energía, Wh·L⁻¹. La densidad de energía hace referencia a la cantidad de energía disponible para acumular o transportar, es un parámetro importante en los dispositivos portátiles en los que el tamaño de la batería es más importante que su peso.

Potencia

La potencia de una batería hace referencia a los julios que libera la batería por unidad de tiempo (vatios en el S.I.), queda definida por la expresión (ec.1.57). La potencia de una batería también se puede expresar en función de la intensidad de corriente y el voltaje (A·V).

$$P = U(t)I(t) \quad (\text{ec. 1.57})$$

Se habla de potencia específica de una batería cuando se expresa la potencia de la batería por unidad de masa de materiales activos o de dispositivo, W·kg⁻¹. Se habla de densidad de potencia cuando se tiene en cuenta el volumen de materiales activos o de dispositivo, entonces la potencia se expresa como W·L⁻¹.

Eficiencia culómbica

La eficiencia culómbica (EC) o también conocida como eficiencia farádica es la relación entre la carga extraída de la batería durante la descarga y la adquirida por la batería durante la carga (ec. 1.58). Se trata de un parámetro de las baterías recargables y suele venir expresada en tanto por ciento. Las baterías de ion Li son unas de las baterías recargables que mayor eficiencia culómbica presentan, generalmente es superior al 99% para velocidades de carga moderadas y temperaturas bajas.

$$EC = \frac{q_{\text{des}}}{q_{\text{carga}}} 100 = \frac{I_{\text{des}} \cdot t_{\text{des}}}{I_{\text{carga}} \cdot t_{\text{carga}}} 100 \quad (\text{ec. 1.58})$$

Eficiencia energética

La eficiencia energética (EE) relaciona la energía liberada por la batería durante la descarga con la energía que puede ser nuevamente almacenada en la batería (ec. 1.59).

$$EE = \frac{E_{\text{des}}}{E_{\text{carga}}} 100 \quad (\text{ec. 1.59})$$

Resistencia interna

La resistencia interna de la batería también es una de las características importantes que la definen. Si una batería presenta una resistencia interna elevada puede sufrir mayor caída de voltaje y calentarse. Una batería con una resistencia interna baja puede proporcionar elevadas corrientes en la descarga.

La temperatura y el estado de carga de la batería afecta a la resistencia interna de la misma. Por ejemplo, en un batería Pb-ácido un calentamiento de la batería puede momentáneamente disminuir la resistencia interna. En lo que respecta al estado de carga se puede poner como ejemplo las baterías ion Li, que presentan mayor resistencia interna cuando se encuentran completamente cargadas o descargadas.

La resistencia interna de una batería se puede medir con corriente alterna (ac) o con corriente continua (dc). Con la dc se mide la caída de voltaje a una corriente dada, sigue la ley de Ohm. Con la ac se tiene en cuenta la reactancia y se obtienen valores de impedancia (Z). Es importante destacar que la resistencia interna de una batería no sólo

consiste en las celdas electroquímicas, sino que también influye la interconexión, los circuitos de protección y el cableado. Muchas veces estos factores duplican el valor de la resistencia interna.

Autodescarga

La autodescarga es la pérdida gradual de carga en el electrodo negativo y/o positivo cuando la batería está a circuito abierto debido a que se producen reacciones químicas entre los materiales electródicos y el electrolito. Generalmente, una batería pierde capacidad durante el periodo de almacenamiento, y la extensión de esta pérdida depende del sistema, de la construcción del dispositivo y de las condiciones de almacenamiento (como la temperatura). Cuanto mayor es la temperatura, mayor es el fenómeno de la autodescarga (porque se favorecen las reacciones químicas). El efecto Shuttle (fenómeno observado, por ejemplo, en las baterías NaS a temperatura ambiente), puede influir en la autodescarga de la batería. La Tabla 1.3 de este capítulo muestra cuál es el valor de la autodescarga de los dispositivos de almacenamiento de energía más relevantes.

1.4.3. Factores que afectan al rendimiento de una batería.

Muchos factores influyen en las características operacionales de una batería. Los factores más relevantes son la corriente a la que se realiza la descarga, el modo en el que se realiza la descarga, la temperatura de la batería durante la descarga y el tipo de descarga (continua o intermitente).

La corriente repercute en el rendimiento de la batería porque tiene relación directa con la resistencia interna y con los sobrevoltajes. Para corrientes de descarga elevadas, aumentan las pérdidas IR y los efectos de polarización, por lo que el voltaje de descarga disminuye y la pendiente de la curva de descarga es más pronunciada, con lo que el tiempo de vida útil podría verse afectado. Sin embargo, cuando la corriente para la descarga es muy baja, la probabilidad de alcanzar el voltaje y capacidad teórica del dispositivo aumenta. Generalmente, el término C (C rate es su expresión en inglés) indica la

velocidad con la que se realiza la descarga de la batería. La expresión para su cálculo es (ec. 1.60):

$$I = M \cdot C \quad (\text{ec. 1.60})$$

donde I es la corriente de descarga en A, C es el valor de la capacidad en Ah, y M es la inversa del tiempo de la descarga en horas. Por ejemplo, cuando se dice que la descarga de la batería se ha realizado a 0.5 C, el tiempo de descarga es de 2 h (1/0.5). Una velocidad de 0.1 C indica que la descarga se ha realizado durante 10 horas.

Otro factor que repercute significativamente en el rendimiento de la batería es el modo en el que se realiza la descarga. Por esta razón es recomendable que las baterías sean testadas con el mismo modo de descarga que va a tener en la correspondiente aplicación. Una batería puede ser descargada manteniendo la resistencia constante, la corriente constante o la potencia constante.

- Cuando la batería se descarga en el modo de resistencia constante, la corriente disminuye durante la descarga y es proporcional a la disminución del voltaje de la batería. Bajo este modo de descarga, para asegurar que se alcanza la potencia requerida es necesario emplear corrientes de descarga por encima del mínimo requerido al inicio de la descarga. Esto repercute negativamente en la capacidad y, consecuentemente, en la vida útil de la batería.
- Cuando la batería se descarga en el modo de corriente constante, la corriente permanece constante durante la descarga. En este modo de descarga, el tiempo de descarga y la vida útil de la batería aumenta.
- En el modo de descarga a potencia constante, la corriente es menor al principio de la descarga y aumenta cuando cae el voltaje de la batería para mantener la potencia de salida del dispositivo. En este modo de descarga la corriente promedio es menor y se prolonga el tiempo de vida útil de la batería.

Otro de los factores que repercute en el rendimiento de la batería es la temperatura. La temperatura de descarga de la batería (bajo la misma densidad de corriente) tiene un efecto pronunciado sobre su vida útil, sobre su capacidad y su voltaje. A bajas

temperaturas la resistencia interna de la batería aumenta, por lo que es probable que los tres parámetros (vida útil, capacidad y voltaje) disminuyan. La pendiente de la descarga aumenta cuando la temperatura es baja. Por el contrario, cuando la temperatura se incrementa, la resistencia interna disminuye y el voltaje de descarga aumenta, así como la capacidad en Ah y la energía de salida. Generalmente, el mejor rendimiento de una batería se obtiene entre 20 °C y 40 °C.³¹ No obstante, es importante señalar que al aumentar la temperatura también aumenta la reactividad química de las especies, por lo que se puede favorecer el fenómeno de autodescarga de la batería. La Figura 1.18 esquemáticamente muestra como varía la morfología de la curva de descarga en función de la temperatura.

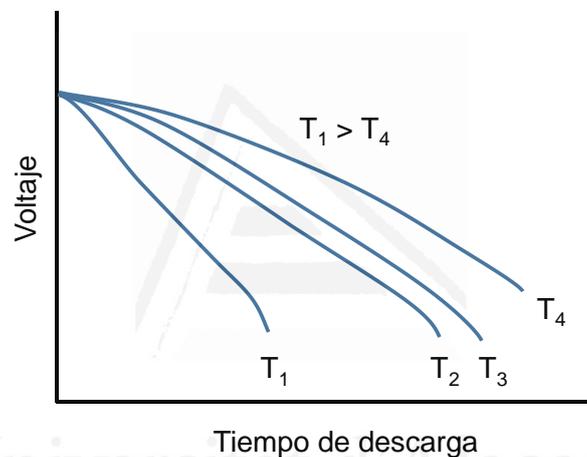


Figura 1.18. Efecto de la temperatura en la morfología de la curva de descarga y en la capacidad de la batería. La temperatura aumenta desde T_1 hasta T_4 . Figura adaptada de la referencia 31.

Finalmente, el tipo de descarga que sufre la batería también repercute en el rendimiento de la misma. Se puede distinguir entre descarga continua o intermitente. Cuando una batería se queda en reposo después de una descarga rápida (corrientes elevadas), se producen algunos cambios físicos y químicos en los componentes de la batería que tienen como consecuencia una recuperación del potencial. El perfil de descarga tiende a tener una forma más parecida a dientes de sierra y se le conoce como descarga intermitente (Figura 1.19). Este tipo de descarga puede mejorar la vida útil porque le da una oportunidad al sistema de suprimir los efectos de polarización. Sin

embargo, cuando se realizan descargas muy lentas pueden ocurrir pérdidas de capacidad por autodescarga. La Figura 1.19 muestra la morfología de una curva de descarga continua y otra intermitente.

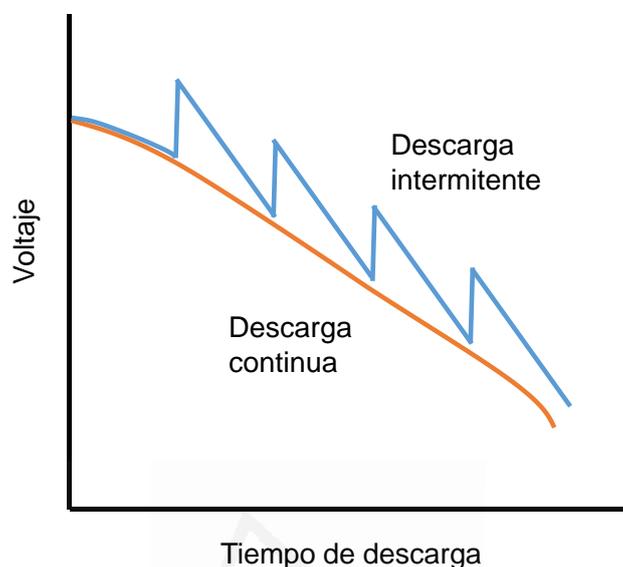


Figura 1.19. Representación esquemática de la descarga continua y la descarga intermitente. Figura adaptada de la referencia 31.

1.5. Amoníaco: Propiedades fisicoquímicas y aplicación en baterías.

El amoníaco es un gas incoloro característico por su olor nauseabundo. Es uno de los disolventes no acuosos más ampliamente estudiados, presentando unas propiedades muy parecidas a las del agua. La tabla 1.6 muestra las propiedades físicas del amoníaco líquido en comparación con las del agua.

La geometría de una molécula de amoníaco es la correspondiente a una pirámide trigonal correspondiente a una hibridación sp^3 . El ángulo formado por H-N-H es de 106.7° y el nitrógeno tiene un par de electrones libres, lo que le confiere cierto carácter básico. Al igual que el agua, el amoníaco líquido forma enlaces de hidrógeno. La Figura 1.20 muestra una representación esquemática de una molécula de NH_3 .⁹⁹

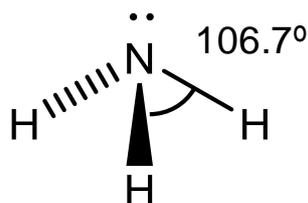


Figura 1.20. Representación esquemática de una molécula de amoníaco.

Tabla 1.6. Propiedades físicas del amoníaco líquido y el agua.

	Amoníaco líquido/NH ₃	Agua/H ₂ O
Peso molecular/g·mol⁻¹	17.03	18.02
Punto de fusión/°C	-77.70	0.00
Punto de ebullición/°C	-33.35	100.00
Presión de vapor a 20°C/atm	8.23	0.022
Calor específico		
0°C	1.098	1.007
20°C	1.125	0.999
Calor latente de evaporación/cal·g⁻¹	327.1(-33.4°C)	539.55(100°C)
Temperatura Crítica/°C	132.4	374
Presión Crítica/atm	112.3	217.72
Densidad/g·cm⁻³		
-33.4°C	0.6814	-
20°C	0.6103	0.998
Tensión superficial/dina·cm⁻¹	23.38 (11.1°C)	72.75(20°C)
Viscosidad/cp		
-33.4°C	0.254	-
20 °C	0.141	1.002
Constante dieléctrica ε_r	22.4 (-33.4 °C)	78.54(25°C)
Conductividad eléctrica /Ω⁻¹·cm⁻¹	1·10 ⁻¹¹ (-33.4°C)	0.6·10 ⁻⁷ (20°C)
Polarizabilidad	2.21	1.48
Potencial de ionización	10.15 eV	12.62 eV
Momento dipolar	1.46	1.87

El amoníaco es considerado una base débil en medio acuoso. Al igual que el agua, puede autodisociarse para formar sus bases y ácidos conjugados (ec. 1.61), y presenta una K_w de 10^{-33} a -50°C (K_w del $\text{H}_2\text{O} = 10^{-14}$ a 25°C).



La elevada basicidad del NH_3 frente al H_2O , hace que el NH_3 líquido sea un disolvente más adecuado para llevar a cabo reacciones de reducción que el H_2O porque los enlaces N-H son muy estables. Adicionalmente, el amoníaco es también un buen disolvente para algunas especies neutras y electrolitos. La solubilidad de las moléculas orgánicas en NH_3 está relacionado con la polaridad de la molécula de amoníaco, con su habilidad para formar enlaces de hidrógeno y con la magnitud de las fuerzas de dispersión que existen entre disolvente y soluto. El hecho de que el amoníaco tenga un momento dipolar parecido al del agua, sugiere que éste debe ser casi tan buen disolvente para moléculas polares como el agua. Por otro lado, los hidrocarburos alifáticos son virtualmente insolubles en amoníaco líquido, mientras que los hidrocarburos insaturados más polarizables son miscibles con el amoníaco líquido. La introducción de grupos funcionales en las moléculas orgánicas aumenta la polarizabilidad de las mismas y también su solubilidad en el amoníaco líquido. Si además existe la posibilidad de formar enlaces de hidrogeno, la solubilidad del compuesto orgánico es muy alta en amoníaco líquido, como en el caso de las aminas, algunos éteres lineales y derivados carbonílicos.¹⁰⁰ Por otro lado, la solubilidad de los compuestos iónicos depende de la energía reticular del soluto así como de la constante dieléctrica del disolvente. Dado que la constante dieléctrica del agua es mayor que la del amoníaco, los iones deben de estar más solvatados en el agua que en el amoníaco. No obstante, la solubilidad de algunas sales inorgánicas no dista mucho en amoníaco y en agua (Tabla 1.7). Un ejemplo particular es el del NaNO_3 que tiene una solubilidad mucho mayor en el amoníaco. Esto es debido a que las fuerzas de dispersión son mayores en amoníaco para iones que presentan una polarizabilidad alta.

Debido al valor moderado de la constante dieléctrica del amoníaco, se espera que las especies iónicas en este disolvente deben estar asociadas apreciablemente. La variación de la conductividad molar de las disoluciones de sales iónicas en amoníaco líquido indica que para disoluciones con una concentración baja en sal ocurre la formación de pares iónicos, mientras que para disoluciones con una elevada concentración en sal se forman agregados iónicos de mayor tamaño (tripletes iónicos o superior). Por ejemplo, para el caso de la sal NaNO_3 en amoníaco, la conductividad molar de la disolución disminuye rápidamente al aumentar la concentración debido a la formación de pares iónicos, pero llega un punto en el que un aumento de la concentración

de la disolución no conlleva a un rápido descenso de la conductividad molar, debido a la formación de agregados de mayor tamaño.¹⁰⁰

Tabla 1.7. Solubilidad de algunas sales inorgánicas en amoníaco líquido y agua.

	Solubilidad en moles/1000g	
	Amoníaco líquido/NH ₃ (-0.1°C)	Agua/H ₂ O (0°C)
NaCl	2.20	6.10
NaBr	6.21	7.71
NaI	8.80	10.72
NaNO₃	15.00	8.62

El NH₃ se obtiene industrialmente por un proceso llamando Haber-Bosch. El proceso consiste en la reacción directa entre el hidrógeno y el nitrógeno, ambos en fase gas (ec. 1.62):



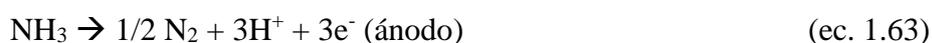
la entalpia estándar de formación del NH₃ es $\Delta H_f^\circ = -96.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 298.15K. La cinética de esta reacción es muy lenta, pues presenta una elevada energía de activación. Para disminuir la energía de activación, es común emplear un catalizador de óxido de hierro, que se reduce a Fe⁰ en presencia de una atmósfera de H₂. Dadas sus propiedades físicas, el amoníaco es un compuesto con múltiples aplicaciones en:

- Fertilizantes. Es muy común en la industria de los fertilizantes siendo el precursor de la mayoría de los compuestos de nitrógeno.
- También se emplea para la limpieza de superficies como el cristal, la porcelana, mármol... disuelto en agua con concentraciones entre el 5 y el 10 % en peso de NH₃.
- Refrigerante.
- Producción de H₂.
- Formación de disoluciones reductoras con electrones solvatados.
- Formación de disoluciones muy concentradas: amoniatos.

El NH₃ como refrigerante destaca por ser eficiente y de bajo coste. El NH₃ viene proponiéndose como material refrigerante desde hace varias décadas como alternativa a los CFC y HCFC (clorofluorocarbonados y hidroclorofluorocarbonados), que tienen un efecto muy negativo en la capa de ozono dado que liberan cloro. El NH₃ como refrigerante tiene capacidad para alcanzar temperaturas de hasta -70 °C. Para poder alcanzar esas temperaturas se utilizan sistemas de compresión y absorción que, normalmente, trabajan en procesos de varias etapas. El primer sistema de refrigeración basado en amoníaco data del año 1859 en el que Ferdinand Carre introdujo una nueva máquina que trabajaba con un fluido compuesto por una mezcla H₂O/NH₃; esta máquina se caracterizó por un diseño básico y se utilizó principalmente para producir hielo y almacenar comida.¹⁰¹ En la mezcla H₂O/NH₃, el NH₃ actúa como refrigerante y el agua como absorbente, esta mezcla es estable en un amplio rango de temperaturas y presiones; además, es poco contaminante y es de bajo coste. Sin embargo, la presión de la mezcla es elevada, es tóxica y corroe al cobre y sus aleaciones, lo que es una limitación para su uso en la industria.^{102,103}

Otra de las mezclas empleadas para la refrigeración es la formada por CO₂/NH₃. Esta mezcla se utiliza como refrigerante en los sistemas de refrigeración en cascada para circuitos de alta y baja temperatura.¹⁰⁴⁻¹⁰⁷ Los sistemas de refrigeración en cascada están constituidos por dos circuitos de refrigeración separados, uno de elevada temperatura donde el amoníaco actúa como refrigerante, y otro a baja temperatura donde el CO₂ actúa como refrigerante.¹⁰⁸⁻¹¹⁰ Los circuitos están térmicamente conectados a través de un condensador en cascada.

Las características fisicoquímicas del NH₃ hacen de éste un candidato prometedor para el almacenamiento y transporte de hidrógeno. Dado que la síntesis artificial del NH₃ es uno de los procesos más ampliamente utilizados a nivel mundial (proceso Haber-Bosch), la infraestructura para el almacenamiento y transporte de NH₃ no supone una desventaja. El NH₃ puede ser licuado bajo una presión de 10 bar y proporcionar una densidad de energía de 13.6 GJ·m⁻³. La electrolisis de una molécula de NH₃ da como producto N₂ e H₂ (ec. 1.63-ec.1.65):



Tanto el hidrógeno generado en la electrolisis del NH_3 como el propio NH_3 , pueden utilizarse como combustible, por ejemplo, en pilas de combustible o vehículos (Figura 1.21). Los primeros estudios de la electrolisis del NH_3 se llevaron a cabo en disolución acuosa, sin embargo, el H_2 generado provenía de la reducción de H_2O , y los iones OH^- podían participar en la oxidación del NH_3 (ac.) y formar productos no deseados como NO_x .¹¹¹⁻¹¹⁷ Desde un punto de vista práctico, una disolución acuosa de NH_3 puede alcanzar como máximo una concentración de 14 M, mientras que si se emplea NH_3 (l) la concentración pasa a ser de 40 M, lo que significa que se puede conseguir casi el triple de energía en la electrolisis del NH_3 . Además, la electrolisis del NH_3 (l) elimina la posibilidad de formar compuestos tipo NO_x . Hanada y col. reportaron la electrolisis del NH_3 (l) empleando dos electrodos de Pt alcanzaron corrientes de $7.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 25°C y 9.63 bar. Como catalizador de la reacción de oxidación del NH_3 emplearon KNH_2 .¹¹⁸ Actualmente, encontramos en la literatura multitud de estudios acerca de cómo obtener H_2 a partir de NH_3 en los que se emplean diferentes celdas, electrodos y catalizadores para favorecer el proceso de electrolisis del NH_3 . Esta es una línea de investigación principal en la actualidad porque el H_2 es un candidato prometedor para reemplazar los combustibles fósiles.^{112,113,115,117,119}

Desde hace varias décadas, se están estudiando diversas reacciones tanto químicas como electroquímicas en NH_3 líquido como disolvente. Entre estas reacciones se incluyen las amonolisis, las reacciones en disoluciones de metales en amoníaco líquido y reacciones ácido-base con la participación del disolvente (NH_3); de todas estas, destacan principalmente las citadas en segundo lugar. Probablemente, una de las propiedades más relevantes del NH_3 es su capacidad para disolver metales alcalinos (también alcalinotérreos) y formar disoluciones homogéneas con agentes reductores activos. Estas disoluciones se caracterizan por un intenso color azul. Las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas indican que estas disoluciones contienen electrones y cationes solvatados. Los electrones quedan atrapados en las cavidades del disolvente, tal y como representa la Figura 1.22.¹²⁰⁻¹²²

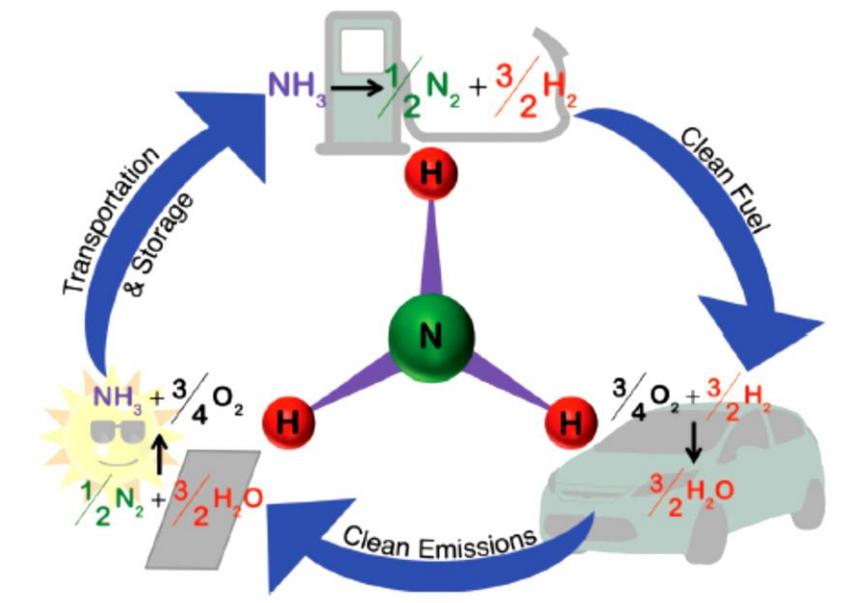


Figura 1.21. Ciclo del amoníaco como combustible donde se muestra la reducción del N_2 y la oxidación de H_2O (izquierda abajo), la descomposición del NH_3 en N_2 e H_2 (arriba) y la oxidación del H_2 (derecha abajo). Con permiso de la referencia 112.

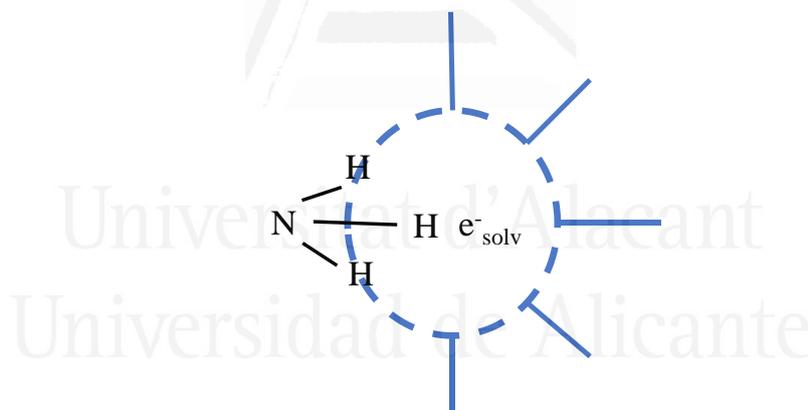
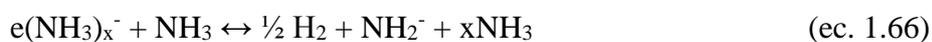


Figura 1.22. Representación esquemática de un electrón solvatado en una cavidad formada por moléculas de NH_3 .

Las disoluciones de metal en NH_3 líquido son muy estables en el tiempo, a no ser que existan ciertos catalizadores que provoquen la reducción del amoníaco y la liberación de H_2 (ec. 1.66):



Las disoluciones de metales en NH₃ líquido han sido extensamente estudiadas como agentes reductores tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. En lo que respecta a los compuestos orgánicos, la adición de e⁻ conduce a la formación de radicales y especies iónicas (ec. 1.67 y ec. 1.68):



Los iones formados en estas reacciones pueden reaccionar con el NH₃ para formar los correspondientes ácidos y bases conjugados (ec. 1.69):

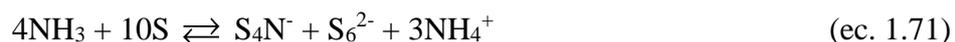


Además, el anión puede reaccionar con una molécula orgánica (HR) y reducirla (ec. 1.70):



Por otro lado, las disoluciones de electrones solvatados se emplean para la reducción de compuestos inorgánicos con objeto de formar derivados de metales de transición en bajo estado de oxidación.

Las disoluciones de metales en NH₃ o disoluciones de electrones solvatados, también tienen aplicación en el contexto de las baterías recargables. Estas disoluciones pueden ser empleadas como electrodo negativo en una batería electroquímica. Como electrodo positivo se emplea bien una disolución de S en NH₃, o bien un compuesto de intercalación tipo MPX₃ (donde X es S o Se y M es un catión divalente como V²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺ y Ni²⁺), el más común es NiPS₃.¹²³ El electrodo positivo está separado del negativo por una membrana catiónica para evitar que ambas partes entren en contacto; generalmente esta membrana es de β-Al₂O₃. El primer electrodo negativo fue un sistema ternario de composición K-KI-NH₃, que presenta una separación de fase líquido-líquido.¹²³ La fase más densa está muy concentrada en KI y protege a la membrana catiónica frente a la disolución de K-NH₃. También se han reportado disoluciones de Li en NH₃ líquido como electrodos negativos.¹²³ Cuando el electrodo positivo es de S, entra en juego el equilibrio (ec. 1.71):



Una batería basada en un sistema Li-S en amoníaco líquido presenta un potencial a circuito abierto de 2.35 V a -30 °C, y una energía específica de alrededor de 100 Wh·kg⁻¹. Sin embargo, una de las principales razones por las que no se ha comercializado una batería basada en electrones solvatados es porque la descomposición de la disolución en presencia de un catalizador (que podría estar contenido en los materiales metálicos que constituyen el dispositivo, como las carcasas) tiene como resultado la formación de H₂ (ec. 1.72):



Un parámetro a tener en cuenta cuando se llevan a cabo reacciones redox en amoníaco líquido es el potencial estándar de las especies (E°), ya que varía respecto a los medidos en medio acuoso (generalmente mostrados en Handbook). Para poder hacer una comparación directa entre los potenciales medidos en amoníaco líquido y en agua se utiliza el método de normalización Pleskov (se emplea un ion de referencia común en ambos medios, el ion de referencia debe tener la misma energía libre de solvatación en ambos disolventes. Estas condiciones se cumplen para cationes voluminosos con pequeña carga, como es el caso de Rb⁺. Se utiliza la escala Rb/Rb⁺ como sistema de referencia). La Figura 1.23 muestra una comparación entre los potenciales estándar de los metales en amoníaco y en agua normalizados por el método Pleskov. Se observa que el potencial de elementos como el Na o el Li se desplaza hacia valores más negativos en el amoníaco líquido.¹⁰⁰

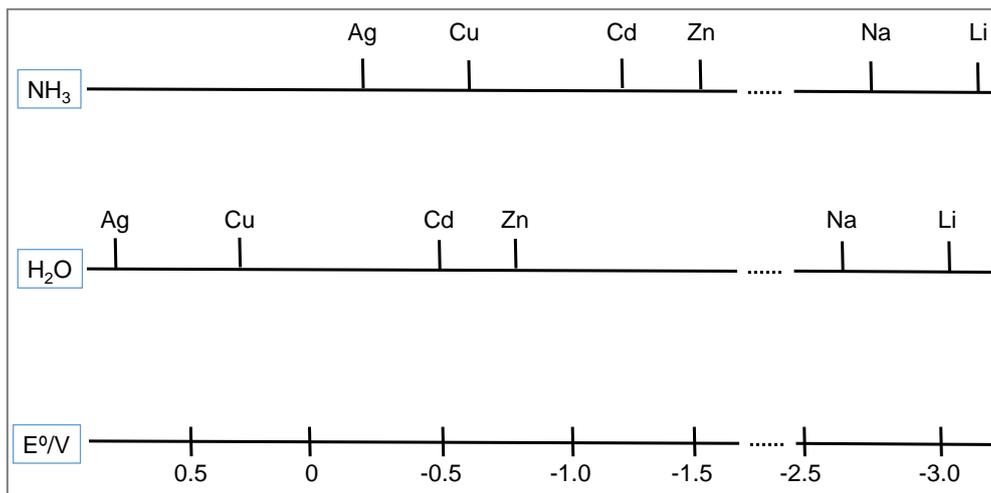


Figura 1.23. Comparación entre los potenciales estándar de una serie de elementos en amoníaco líquido y agua normalizados por el método Pleskov.

Dadas las propiedades fisicoquímicas del $\text{NH}_3(\text{l})$ puede formar disoluciones altamente concentradas en sales.¹²⁴ Estas disoluciones se conocen con el nombre de amoniatos y se forman cuando las sales que forman el amoniato absorben amoníaco anhidro; su aspecto es más parecido a una sal fundida y se caracterizan por una elevada conductividad. Los amoniatos se describen con la fórmula general $\text{MY} \cdot x\text{NH}_3$, donde MY es la sal (M es el catión e Y es el anión) y x es el número de moles de amoníaco por mol de sal. Los amoniatos pueden ser líquidos o sólidos a temperatura ambiente; el más conocido es el líquido de Divers cuya composición es $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 1.5\text{NH}_3$. Otros compuestos como NH_4SCN , NH_4I , LiNO_3 , LiClO_4 , NaSCN y NaI forman amoniatos líquidos en condiciones normales. Los amoniatos presentan propiedades muy particulares y es por ello que pueden presentar multitud de aplicaciones en:

- Dispositivos electrocrómicos.
- Sistemas de refrigeración.
- Almacenamiento y producción de H_2 .
- Baterías.

Los amoniatos líquidos pueden ser utilizados en un amplio rango de temperaturas y su densidad y conductividad puede ser modulada en función de los requisitos de la aplicación. Herlem y col. describieron el uso de varios amoniatos líquidos formados por

las sales NaI, LiNO₃, LiSO₃CF₃ y Cu(SO₃CF₃)₂ como electrolitos en dispositivos electrocrómicos. Con el uso de estos electrolitos no acuosos se evita la formación de H₂ durante el funcionamiento del sistema, que es una de las principales limitaciones de estos dispositivos. Además, Herlem describió que con los amoniatos se podía alcanzar una ventana de potencial de hasta 3 V.¹²⁵

Los amoniatos también encuentran aplicación en sistemas de refrigeración. Se trata de compuestos ideales para los sistemas de refrigeración y operan en un rango de temperatura entre -65 °C y 15 °C. El modo de operación consiste en que la sal absorbe y expulsa alternativamente NH₃.¹²⁶ Estos amoniatos están generalmente formados por haluros alcalinos como es el caso del CaCl₂, SrCl₂ y BaCl₂.¹²⁷ Recientemente también se ha planteado el uso de las mezclas LiNO₃/NH₃ y NaSCN/NH₃.¹²⁸

Como es conocido, los borohidruros metálicos son sustancias de gran interés ya que se consideran materiales prometedores para el almacenamiento de hidrógeno. En los últimos años se ha demostrado que las propiedades para el almacenamiento de H₂ de los borohidruros metálicos mejoran si se complejan con amoníaco, formando lo que se conoce como amoniatos de borohidruro.¹¹³ Estos amoniatos de borohidruro presentan una elevada capacidad gravimétrica y volumétrica para el almacenamiento de H₂ y son capaces de liberarlo a temperaturas menores que las de los correspondientes borohidruros. Además, el H₂ que liberan los compuestos citados es de mayor pureza que el liberado por los correspondientes borohidruros. Diversos trabajos en la literatura relacionan la temperatura de descomposición del amoniato de borohidruro con la electronegatividad del metal, por lo que se han descrito estos compuestos empleando metales como el Al³⁺, el Zn²⁺, el Cd²⁺, el Ca²⁺ y el K⁺, entre otros.¹²⁷⁻¹³⁰ Recientemente se ha publicado que el amoniato de composición NaZn(BH₄)₂·2NH₃, presenta mejor cinética de hidrólisis para la producción de H₂ que los citados con anterioridad y que los comúnmente conocidos: LiBH₄, Mg(BH₄)₂ y NaBH₄.¹¹⁶

Finalmente, otra de las aplicaciones de los amoniatos que va a ser tratada en esta tesis y que es de mayor importancia para nosotros, es su uso como electrolitos en baterías. En el año 1988 Badoz-Lambing y col. realizaron un estudio de las propiedades fisicoquímicas de los amoniatos constituidos por las sales LiClO₄ y NaI, y describieron su uso en baterías primarias.¹³³ Los autores detallaron que estos amoniatos son más prácticos para su uso en baterías porque el anión es difícil de reducir y el metal alcalino

sólido (Li o Na) no es soluble en los correspondientes amoniatos líquidos. En 1991 Herlem y col. reportaron los amoniatos $\text{LiNO}_3 \cdot x\text{NH}_3$ ($1.5 < x < 3.1$) y $\text{LiSO}_3\text{CF}_3 \cdot y\text{NH}_3$ ($1.5 < y < 3.5$) como electrolitos prometedores en baterías. Estos líquidos presentan características físicas y electroquímicas interesantes como una ventana de potencial superior a 3 V (vs. Li^+/Li), una elevada conductividad iónica alrededor de $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y una baja presión de vapor a temperatura ambiente.¹³⁴ Por otro lado, el amoniato $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ también fue estudiado como electrolito para baterías de Na por Gonçalves y col. en 2006. Los autores describieron una concentración para este líquido de entre 6 y 7 M y una conductividad iónica por encima de $100 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. Adicionalmente, comprobaron que el tanto el Na metálico como el ion I son muy estables en esta disolución.¹³⁵

Con la tendencia de los últimos años a desarrollar electrolitos en estado sólido, con objeto de mitigar el problema de la reactividad de los metales alcalinos (principalmente Li y Na) con los electrolitos descritos a día de hoy, se ha publicado recientemente el uso de un amoniato de Li basado en la sal LiBH_4 , en la que los autores tomaron como punto de partida la elevada capacidad que tiene éste en formar amoniatos con diferente grado de coordinación. Describen el compuesto $\text{Li}(\text{NH}_3)_n\text{BH}_4$ ($0.5 \leq n \leq 1$) como electrolito sólido en baterías de Li cuyas ventajas destacables son su elevada estabilidad térmica y electroquímica.¹³⁶

A lo largo del capítulo se ha estado hablando acerca de la importancia de los sistemas de almacenamiento de energía y se ha hecho especial hincapié en las baterías, se ha descrito la evolución de estas a lo largo de la historia, así como su comportamiento a nivel fisicoquímico y se han listado los principales parámetros que definen una batería junto con los principales factores que afectan a su rendimiento. Adicionalmente, también se han citado algunos electrolitos poco comunes en baterías como son los amoniatos. A continuación, se va a exponer el estado actual de las baterías recargables basadas en Na, incluyendo los materiales que han sido empleados como cátodos y como ánodos y los electrolitos descritos a día de hoy, especificando sus ventajas e inconvenientes.

1.6. Baterías secundarias basadas en Na.

Al principio de este capítulo se clasificaron y describieron diversos sistemas de almacenamiento de energía. Entre ellos, las baterías secundarias o recargables destacan como tecnología para el almacenamiento de energía a mediana y gran escala debido a su flexibilidad, elevada eficiencia energética y poco mantenimiento.¹³⁷⁻¹³⁹ La introducción de las baterías en el mercado del automóvil puede reducir considerablemente la dependencia de los combustibles fósiles. A día de hoy, las baterías recargables que más han sido empleadas en dispositivos portátiles son las de ion Li (LIB) (desde que fueron comercializadas por Sony en 1991 la demanda ha ido creciendo exponencialmente)¹⁴⁰ y también han sido propuestas en el mercado del automóvil. Algunos cálculos demuestran que el consumo global de Li en 2008 fue de 21280 ton. Sin embargo, el Li es un metal escaso en la corteza terrestre, por lo que una estimación inicial prevé que las fuentes de los minerales de Li pueden abastecer el consumo durante los siguientes 65 años, con un aumento gradual del 5% anual.¹⁴¹ A este respecto, para poder abastecer la demanda de Li para el diseño de nuevos dispositivos se incurriría en un elevado coste, además, dado que el Li se encuentra en áreas políticamente conflictivas, la implementación de las aplicaciones a gran escala se prevé costosa y difícil.

Una alternativa a las baterías de Li son las basadas en Na. El sodio es el cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre y está uniformemente distribuido por todo el globo terráqueo.^{142,143} La abundancia de sus fuentes naturales y el menor coste de la trona (fuente natural de Na_2CO_3) (entre 135-165 \$/ton) en comparación con el carbonato de Li (5000 \$/ton en 2010), convierten a las baterías basadas en Na en una alternativa atractiva a las de Li,¹⁴⁴ por lo que están recibiendo gran atención en los últimos años. En la bibliografía, se reporta que las baterías de ion Na (SIBs) se comenzaron a desarrollar al mismo tiempo que las LIBs en los 1970s y 1980s, pero debido al elevado éxito comercial de las LIBs, las SIBs fueron abandonadas.^{82,145-147}

Los componentes de la batería y el mecanismo para el almacenamiento de energía es muy parecido en SIBs y LIBs. La química de los compuestos de intercalación en la que se basan los materiales catódicos también es parecida en ambos casos, lo que permite utilizar compuestos similares. No obstante, hay algunas diferencias evidentes entre el Li

y el Na; los iones Na^+ son más voluminosos que los de Li^+ (el radio iónico del Na^+ es de 1.02 Å vs. 0.76 Å que presenta el Li^+), lo que afecta a las propiedades de transporte y estabilidad del material.¹⁴⁸ Además, el Na tiene una masa molar mayor que el Li (23 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el Na vs. 6.9 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ que presenta el Li), y el Li tiene un potencial más reductor (-2.71 V para el Na vs. -3.02 V para el Li frente al SHE). Todas estas características hacen que los dispositivos basados en Na presenten menor densidad de energía que los basados en Li. A pesar de esto, encontramos en la literatura diferentes materiales que han sido empleados como material catódico tanto en baterías de ion sodio como de metal sodio (SMBs). Por ejemplo, óxidos de metales de transición, sulfuros y fluoruros de metales de transición, análogos del azul de prusia y compuestos poliméricos. Sin embargo, la búsqueda de un ánodo con elevada capacidad de almacenamiento, reversible y elevada estabilidad estructural tanto para las SIBs como las SMBs no está siendo tarea fácil.

Con objeto de poner en contexto la investigación realizada en esta tesis doctoral, se va a describir a continuación los materiales más relevantes que han sido propuestos para las SIBs y SMBs así como sus principales ventajas e inconvenientes. En primer lugar, se va a comenzar haciendo una descripción de los materiales catódicos más significativos estudiados en el contexto de las SIBs y SMBs. Seguidamente, se presentarán en detalle los materiales anódicos y electrolitos más relevantes propuestos para las SIBs. Finalmente, se dedicará la última subsección a la descripción de las SMBs, cuáles son los electrolitos estudiados a día de hoy, cuáles son sus principales inconvenientes y cuál es la proyección en un futuro cercano.

1.6.1. Cátodos para baterías de ion y metal Na.

Son varios los requisitos que deben cumplir los materiales para ser cátodos adecuados. En primer lugar, los materiales catódicos deben permitir la intercalación de la especie iónica (Na^+ en este contexto) en los intersticios de su estructura durante los procesos de carga y descarga de la batería sin que ésta sufra grandes cambios de volumen. Esta característica permitirá que la ciclabilidad del dispositivo sea larga. Adicionalmente, es conveniente que los materiales catódicos presenten una elevada capacidad teórica y

que puedan alcanzar potenciales elevados en la intercalación del Na. Estas características permiten el diseño de dispositivos con elevada densidad de potencia y energía. Con base en estas características se encuentran en la literatura multitud de materiales de diferente composición y naturaleza que han sido propuestos como materiales catódicos. La clasificación de estos materiales se puede realizar en base a diferentes criterios en función de la especificidad requerida.^{139,149} En el contexto de esta tesis los materiales catódicos se han clasificado de acuerdo a la Figura 1.24.

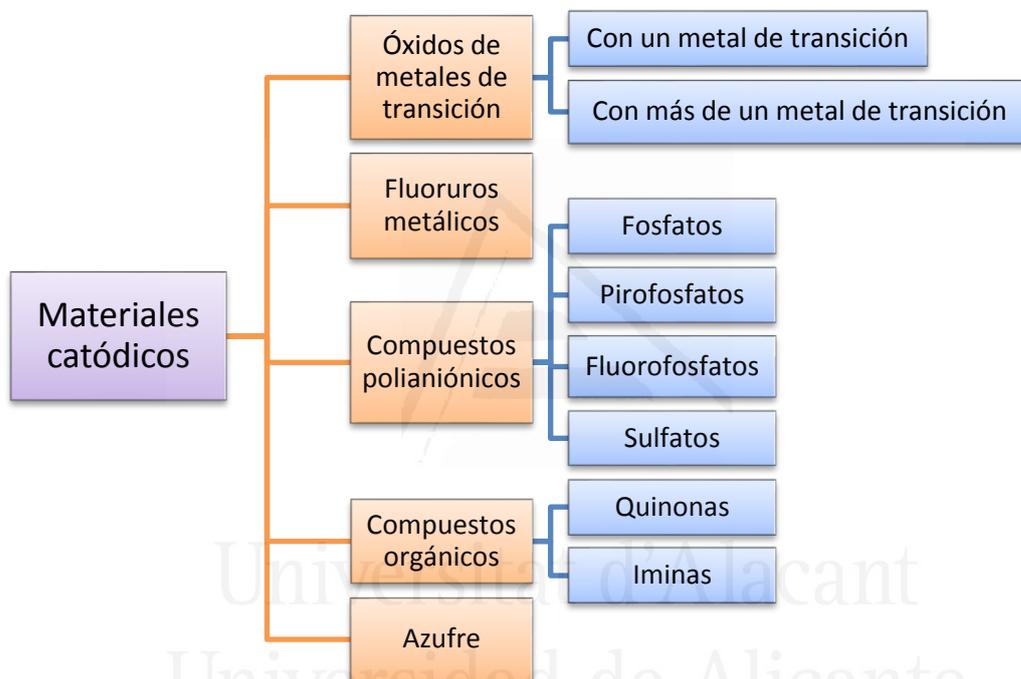


Figura 1.24. Clasificación de los principales materiales catódicos estudiados para las baterías de ion y metal sodio de acuerdo a su naturaleza.

1.6.1.1. Óxidos de metales de transición.

En primer lugar, se hablará de los óxidos de metales de transición sodiados con estequiometría $\text{Na}_{1-x}\text{MO}_2$ (donde M es un metal de transición). Delmas y col. clasificaron las estructuras cristalinas de estos óxidos en dos grupos denominados tipo-O3 y tipo-P2.¹⁵¹ Las letras O y P hacen referencia a los huecos octaédricos y prismáticos en los que se intercalan los iones Na^+ . Los números 2 y 3 representan el número de capas o filas en la unidad de repetición de la estructura cristalina $\text{Na}_{1-x}\text{MO}_2$. Se describen estructuras cristalinas del tipo O2, P2, O3 y P3. La Figura 1.25 muestra una representación de las fases cristalinas y la localización del Na^+ en huecos octaédricos o prismáticos. Cuando la repetición de la celda unidad no es clara, se dice que la estructura ha sufrido distorsión monoclinica y se indica con el símbolo (\prime), como O \prime 3 y P \prime 3. Una de las ventajas que presenta el gran tamaño del ion Na^+ frente al Li^+ , es que el Na^+ puede ocupar huecos prismáticos trigonales y formar fases estables tipo-P2.¹⁵² La fase tipo-O3 es estable cuando el valor de x en la estructura $\text{Na}_{1-x}\text{MO}_2$ tiende a cero y el estado de oxidación de M es de alrededor de 3^+ . Durante el proceso de sodiación/desodiación del material la evolución de la estructura suele seguir los cambios de fase: $\text{O3} \leftrightarrow \text{O}\prime\text{3} \leftrightarrow \text{P3} \leftrightarrow \text{P}\prime\text{3}$. En los procesos de extracción de los iones Na^+ (proceso de desodiación) se crean huecos en la estructura que favorecen la repulsión entre los átomos de oxígeno y aumenta la distancia interplanar.^{151,153}

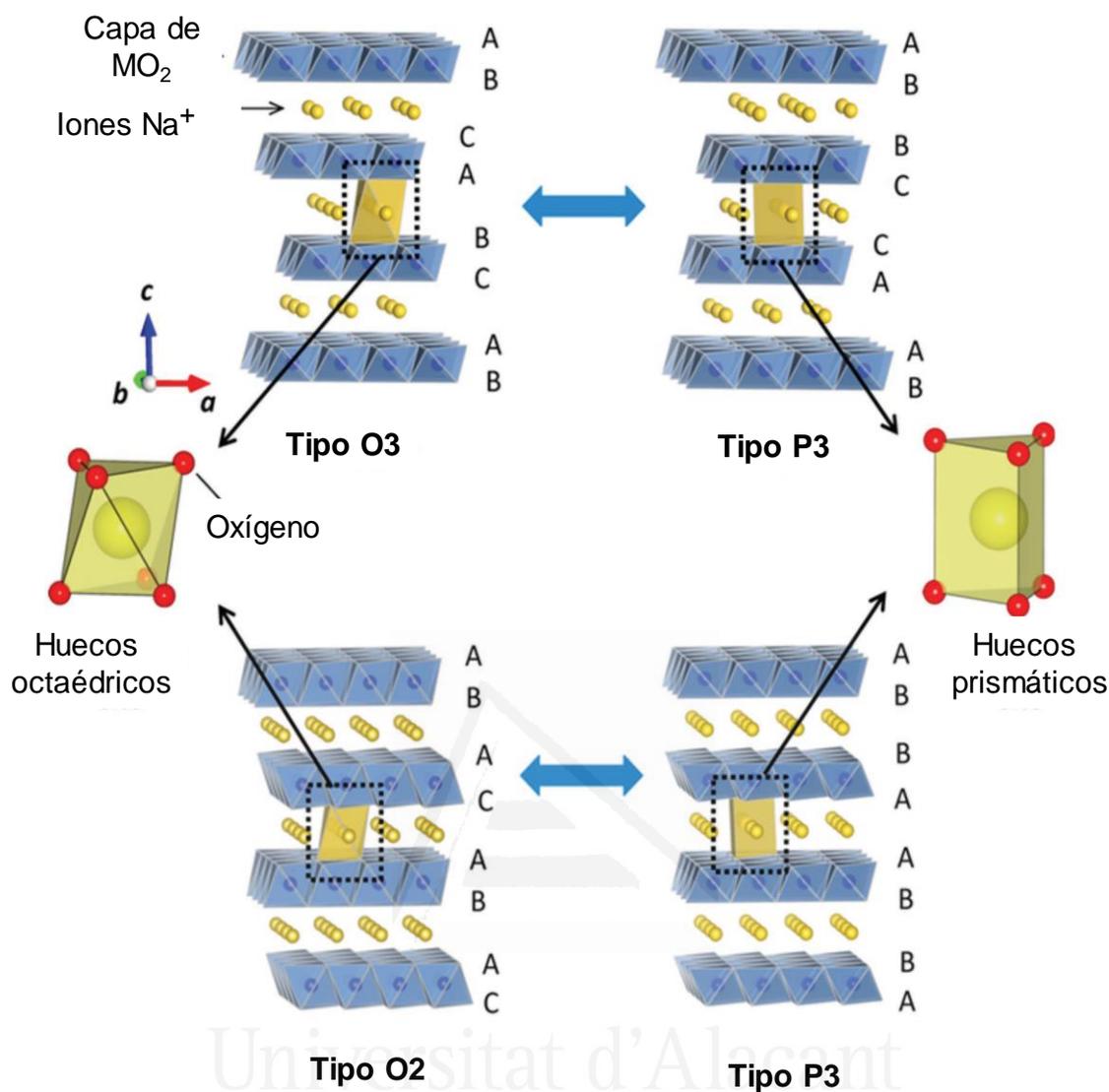


Figura 1.25. Representación esquemática de la estructura de los óxidos de metales de transición tipo $\text{Na}_{1-x}\text{MO}_2$ junto con la localización del Na^+ en los huecos octaédricos y prismáticos. Con permiso de la referencia 153.

Se encuentran en la literatura multitud de estructuras de óxidos de metales de transición como materiales catódicos para las baterías de sodio. En el contexto de esta tesis se ha realizado una clasificación sencilla de los óxidos $\text{Na}_{1-x}\text{MO}_2$ en función de si la estructura cristalina contiene uno o más metales de transición. La Tabla 1.8 muestra algunas de las estructuras más relevantes de los $\text{Na}_{1-x}\text{MO}_2$ con un metal de transición en la estructura. Se incluye el rango de potencial de inserción en el que se puede intercalar Na^+ y la capacidad teórica de las estructuras mostradas y sus derivados.

Tabla 1.8. Materiales catódicos basados en óxidos de metales de transición con un metal de transición en la estructura.

Estructura	Rango de potencial de inserción/V vs. Na ⁺ /Na	Capacidad teórica/mA·h·g ⁻¹
O3-Na_{1-x}FeO₂	1.3 - 4.4	240-246
P2-Na_{1-x}CoO₂	1.5 - 4.3	239-258
O'3-Na_{1-x}NiO₂	1.25 - 4.7	235-247
O'3 y P2-Na_xMnO₂	1.5 - 4.5	243-319
O3-Na_{1-x}CrO₂	2.0 - 3.6	250
Na₂RuO₃	1.5 - 4.0	137

Las características más relevantes de los materiales mostrados en la Tabla 1.8 son que presentan estabilidad a elevados potenciales y elevada capacidad teórica. La contribución más importante a la capacidad del material se encuentra en el par redox del del metal de transición. Por ejemplo, en la estructura Na_{1-x}NiO₂ el proceso redox del Ni (Ni^{2+/4+} o Ni^{3+/4+}) contribuye a la capacidad del material. No obstante, este material presenta baja ciclabilidad y eficiencia culómbica.

Uno de los compuestos más interesantes es el Na_xMnO₂ debido a la economía del Mn (al contrario de lo que ocurre en el caso de los Na_xCoO₂ que a pesar de que presenta propiedades electroquímicas atractivas, el Co encarece mucho el precio del cátodo y, por consiguiente, el del dispositivo). La estructura Na_xMnO₂ es tridimensional para valores bajos de x (x = 0-0.44), y bidimensional para valores elevados de x (x > 0.5). Tras numerosas investigaciones la fase monoclinica O'3-NaMnO₂ fue descrita por primera vez por Ma y col., reportándose una capacidad de alrededor de 200 mA·h·g⁻¹ para C/30.¹⁵⁴ Las curvas de carga- descarga muestran diferentes mesetas, lo que sugiere que la intercalación de Na ocurre en varias etapas.^{152,155} No obstante, durante los procesos de carga y descarga de la batería, la estructura sufre distorsión debido a la valencia mixta del óxido de manganeso (Mn^{4+/Mn³⁺}). En el contexto de este tipo de óxidos, la estructura Na_{0.44}MnO₂ ha sido ampliamente estudiada y se ha sintetizado siguiendo multitud de procedimientos con objeto de mejorar su ciclabilidad y eficiencia culómbica. Recientemente, Zhan y col. han propuesto una estructura basada en nanohilos de

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ capaz de alcanzar una capacidad de $128 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, y es estable durante 1000 ciclos a 0.5 C.¹⁵⁶

Los óxidos de metales de transición con Ru en su estructura presentan una estequiometría diferente a la de los descritos hasta ahora (Na_2RuO_3). Estos óxidos ilustran la búsqueda de nuevos óxidos de metales de transición como materiales de inserción. El compuesto Na_2RuO_3 presenta conductividad metálica y cristaliza en una estructura laminar compuesta por Na y $\text{Na}_{1/3}\text{Ru}_{2/3}$, además, presenta una capacidad de $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en el primer ciclo. Son necesarios más estudios para elucidar la evolución de la estructura durante los procesos de inserción y desinserción de Na.¹³⁹

A pesar de las ventajas de los compuestos mostrados en la Tabla 1.8, las características generales de todos ellos es que presentan una capacidad experimental lejana de la teórica. Además, los cambios de fase durante los procesos de inserción y desinserción de sodio conducen a cambios irreversibles en la estructura afectando su ciclabilidad. La mayoría de los compuestos mostrados sufren el efecto Jahn Teller y, junto que estos materiales son poco conductores, se inducen elevados cambios de volumen durante el ciclado del material.¹³⁹

Una de las estrategias más comunes para aumentar la conductividad eléctrica de los óxidos de metales de transición, la cinética de los procesos redox y mejorar su capacidad, es la sustitución parcial de un metal de la estructura por otro para formar óxidos de metales de transición binarios o multinarios. Esta estrategia también disminuye los efectos de la distorsión Jahn Teller. La Tabla 1.9 muestra algunos de los compuestos más relevantes de esta familia junto con el rango de potencial en el que se produce la inserción de Na y el valor de su capacidad.

Los óxidos de metales de transición con dos o más metales de transición en su formulación ($\text{Na}_{1-x}\text{M}_y\text{M}'_{1-y}\text{O}_2$) presentan una estructura más abierta, que permite la inserción de los iones Na^+ de manera más reversible. Es una estructura 3D en la que los iones Na^+ pueden difundir en el plano xyz. Una migración más rápida del Na ocurre en estructuras bidimensionales. Una de las características comunes en los óxidos presentados en la Tabla 1.9, es la morfología de la curva de descarga en la que el voltaje va descendiendo en forma de cascada. Esto es consecuencia de las múltiples transformaciones

de fase que sufre el material durante la inserción de Na. Los cambios de fase suelen ocurrir en el orden: $O3 \rightarrow O'3 \rightarrow P3 \rightarrow P'3 \rightarrow P3''$.¹⁵³

Tabla 1.9. Materiales catódicos basados en óxidos de metales de transición con dos o más metales de transición en la estructura ($Na_{1-x}M_yM'_{1-y}O_2$).

Estructura	Rango de potencial de inserción/V vs. Na ⁺ /Na	Capacidad /mA·h·g ⁻¹
P3-Na_{0.66}[Fe_{0.5}Mn_{0.5}]O₂	1.2-4.2	190
O3-Na[Fe_{0.5}Co_{0.5}]O₂	1.2-4.5	160
O3-Na[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O₂	2.2-4.5	185
P2-Na_{0.5}[Ni_{0.23}Fe_{0.13}Mn_{0.63}]O₂	1.5-4.5	200
O3-Na[Ni_{0.33}Co_{0.33}Fe_{0.33}]O₂	2.5-4.5	160

De los compuestos mostrados en la Tabla 1.9, el O3-Na[Fe_{0.5}Co_{0.5}]O₂ presenta propiedades destacables, como una polarización baja al final de cada ciclo de carga y descarga, así como capacidades gravimétricas de hasta 160 mA·h·g⁻¹ debido a que se forma una fase enriquecida en Na.¹⁵⁷ La sustitución parcial del Co por el Ni en la estructura abarata el coste en un posible escalado del producto manteniendo las mismas propiedades electroquímicas.¹⁵⁸ El compuesto O3-Na[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O₂ presenta una elevada capacidad junto con un elevado potencial para la inserción de Na,¹⁵⁹ pero una sustitución parcial de los metales Mn y Ni por Fe (P2-Na_{0.5}[Ni_{0.23}Fe_{0.13}Mn_{0.63}]O₂) presenta beneficios económicos así como una mejora de la capacidad del electrodo.^{160,161}

Otras estrategias para mejorar el rendimiento electroquímico de los cátodos, (aumento de la cinética de inserción de Na y de la conductividad eléctrica de material) se centran en la cobertura de las partículas con aditivos conductores y en la generación de materiales nanoestructurados.^{162,163} Sin embargo, a pesar de todos los estudios y mejoras realizadas en los óxidos de metales de transición, siguen presentando limitaciones en cuanto a ciclabilidad, debido a los grandes cambios de volumen que sufre la estructura en los cambios de fase que tienen lugar durante los procesos de inserción y extracción de Na.

1.6.1.2. Fluoruros metálicos.

Los fluoruros metálicos de estequiometría MF_3 , presentan una capacidad teórica de alrededor de $200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, pero su rendimiento electroquímico se ve muy afectado por la baja conductividad del fluoruro metálico. Okada y col. introdujeron varios fluoruros metálicos (donde $\text{M}=\text{Fe}$, V , Ti , Co y Mn) incluyendo compuestos sodiados (estructura perovskita NaMF_3). De todos los compuestos propuestos por Okada, el NaFeF_3 presenta una capacidad en la descarga de $128 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y la celda proporciona un voltaje de 2.7 V, el resto de compuestos como el NaNiF_3 y NaMnF_3 presentan capacidades por debajo de $40 \text{ mA}\cdot\text{h}^{-1}$.^{164,165} La principal limitación que presentan los fluoruros metálicos es su capacidad limitada, especialmente a elevadas velocidades, debido al fuerte carácter iónico del enlace M-F.

1.6.1.3. Compuestos polianiónicos.

Los compuestos polianiónicos se caracterizan por ser estables térmicamente debido a que las estructuras presentan enlaces covalentes con el oxígeno y el fósforo. Los materiales polianiónicos presentan una conductividad eléctrica menor que los óxidos de metales de transición, por lo que es común modificar la superficie del material con aditivos conductores carbonosos. La Tabla 1.10 muestra los compuestos más relevantes que se encuentran dentro de este grupo, junto con el rango de potencial de inserción y la capacidad teórica de los compuestos.

Tabla 1.10. Compuestos polianiónicos.

Estructura	Rango de potencial de inserción/V vs. Na^+/Na	Capacidad teórica/ $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$
Fosfatos y NASICON	2.0 - 4.5	124-180
Fluorofosfatos	2.0 - 4.8	≤ 120
Pirofosfatos y fosfatos mixtos	1.0 - 4.8	97-130
Sulfatos, carbonofosfatos, cianuros	1.0 - 4.6	117-250

En el grupo de los fosfatos NaFePO_4 aparecen tres polimorfos: olivina, maricita y NaFePO_4 amorfo. Estos materiales son atractivos por la economía del Fe y porque son poco contaminantes. Sin embargo, las propiedades electroquímicas de estos materiales se ven limitadas debido a las grandes pérdidas de capacidad durante el ciclado. La estrategia más común para mejorar el rendimiento de los fosfatos es el recubrimiento de las partículas de NaFePO_4 con carbón. Fang y col. sintetizaron nanoesferas de NaFePO_4 recubiertas con carbón, el material presentó una capacidad de $152 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ con un 95% de retención de la capacidad en 300 ciclos.¹⁶⁶ En los materiales catódicos basados en estas estructuras es el par del $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ el que sufre el proceso redox.

Los compuestos NASICON ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) son unos materiales prometedores como cátodos en SIBs. Presentan una estructura con grandes espacios intersticiales por donde puede difundir el Na. Un octaedro de VO_6 se une por el vértice con un tetraedro de PO_4 para formar el anión $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$ (Figura 1.26). El ion Na^+ se distingue en dos colores en la Figura 1.26 en función del hueco (octaédrico o prismático) que ocupe en la estructura. El NASICON presenta dos picos redox localizados a 3.4 V y 1.6 V característicos de los procesos redox del $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ y $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$, respectivamente. La mayor limitación de los compuestos tipo NASICON es su poca conductividad electrónica.¹⁶⁷ La optimización de la respuesta electroquímica de estos compuestos se ha llevado a cabo, principalmente, mediante el recubrimiento de las partículas con aditivos conductores como el carbón, o el encapsulamiento de las mismas en estructuras carbonosas, y también con el dopado con otros metales.¹⁶⁸⁻¹⁷² Rui y col. sintetizaron el compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}@r\text{GO}$ que experimentó hasta 10000 ciclos de carga y descarga.^{173,174}

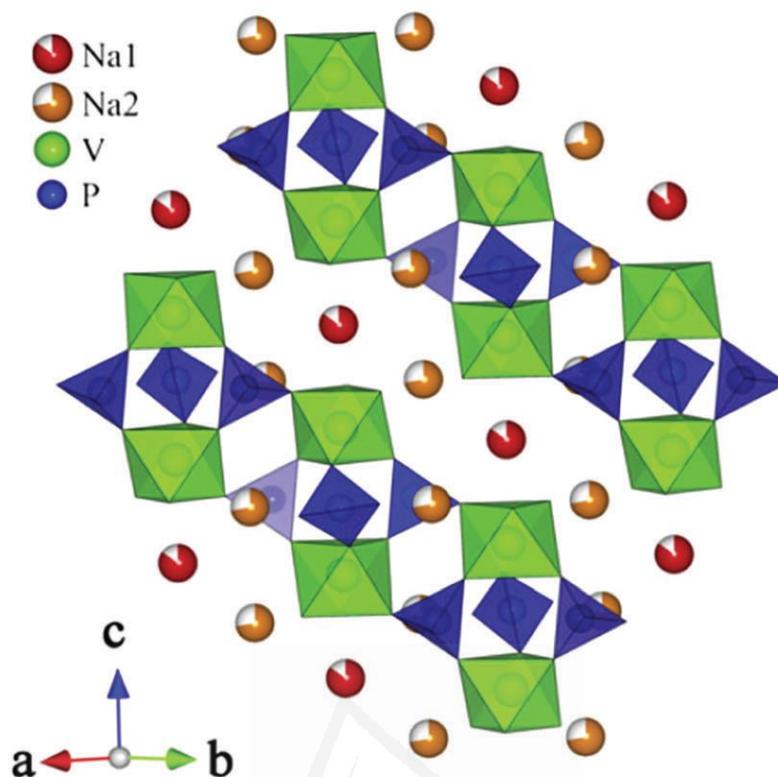


Figura 1.26. Representación esquemática de una estructura tipo NASICON. Los octaedros VO_6 y los tetraedros PO_4 se representan en verde y azul, respectivamente. La distinción entre los átomos de Na se realiza en dos colores, esferas rojas y naranjas. Con permiso de la referencia 139.

El compuesto polianiónico $Na_2FeP_2O_7$ (pirofosfato) presenta una capacidad teórica baja ($97 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), sin embargo, debido a que presenta una estructura con grandes canales por los que puede migrar el Na, se ha considerado una estructura prometedora para su aplicación en las SIBs. Una variación de la estructura del pirofosfato es el fosfato mixto $Na_4Fe_3(PO_4)_2(P_2O_7)$. Estos materiales pueden experimentar una capacidad reversible de hasta $122 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 100 ciclos.¹⁵³

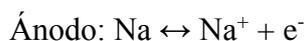
Los compuestos fluorofosfatados (Na_2FePO_4F) presentan un voltaje operacional para la inserción de Na ligeramente superior a los fosfatos. Sin embargo, la ciclabilidad de estos materiales es baja así como su capacidad. Una sustitución parcial del Fe por el Mn para formar el compuesto $Na_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4F$ mejora ligeramente la capacidad pudiendo alcanzar $110 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$.¹⁷⁵

El sulfato $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ es uno de los materiales prometedores propuestos como cátodos para SIBs,¹⁷⁶ son los que mayor ventana de potencial presentan para la inserción de Na (3.8 V) junto con una excelente ciclabilidad a 20 C. Adicionalmente, experimentan pequeños cambios de volumen durante el proceso de inserción y desinserción de Na (1.6%). No obstante, la capacidad de estos compuestos es moderada ($102 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) y son compuestos muy higroscópicos, lo que dificulta el proceso de escalado.

El azul de Prusia y sus análogos también son buenos anfitriones para el Na^+ , pero presentan menor densidad de energía que los anteriores. En un intento de aumentar el voltaje de operación, Wang y col. utilizaron el compuesto $\text{KMFe}[\text{CN}]_6$ (M= Fe o Mn) que presentan un voltaje para la descarga de 3.5 V y una capacidad de $120 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, y se han podido ciclar hasta 600 veces con una retención de la capacidad adecuada.¹³⁹

1.6.1.4. Azufre.

El azufre es un elemento muy atractivo como material catódico en las baterías de Na por las ventajas que presenta: (i) es un elemento muy abundante en la corteza terrestre, por lo que es económico, (ii) puede intercambiar hasta dos electrones en los procesos de oxidación y reducción de la batería ($2\text{Na} + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$) con un rango de potencial para la inserción de Na entre 1 y 3 V vs. Na^+/Na , (iii) presenta una elevada capacidad gravimétrica de $1673 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, y (iv) puede proporcionar dispositivos con elevada densidad de energía y potencia. Las baterías NaS comerciales operan a 300 °C y tanto el ánodo (Na) como el cátodo (S) se encuentran en estado fundido.¹⁷⁷ Este modo de operación a elevadas temperaturas supone un riesgo para la seguridad. Es por ello que en los últimos años se están haciendo numerosas investigaciones en baterías NaS a temperatura ambiente. Sin embargo, las baterías NaS a temperatura ambiente presentan varias limitaciones como un bajo aprovechamiento del material activo debido a la baja conductividad del S, junto con una baja ciclabilidad debido a la disolución de los polisulfuros (Na_2S_n) en el electrolito.



La disolución de los polisulfuros tiene como consecuencia el conocido efecto *Shuttle*, en el que son los propios polisulfuros los que sufren los procesos redox durante la carga y descarga de la batería para formar cadenas largas (en la carga) o cortas (en la descarga). La Figura 1.27 muestra esquemáticamente en qué consiste el efecto Shuttle en este caso.

Para mitigar los problemas de disolución de los polisulfuros y mejorar la conductividad del S se han propuesto diversas estrategias. Las más relevantes son: (i) cubrir la superficie del S con polímeros conductores y materiales carbonosos, (ii) introducción de partículas de S en matrices carbonosas porosas (iii) encapsulación del S en TiO_2 para formar una estructura conocida como *yolk-shell*, (iv) modificación del electrolito.¹⁷⁸⁻¹⁸¹ Recientemente, Ma y col. han reportado un cátodo de S recubierto por C y TiO_2 fabricado por electrohilado. Este material presentó una capacidad de alrededor de $400 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 1400 ciclos y manteniendo una eficiencia coulombica cercana al 100 %.¹⁸²

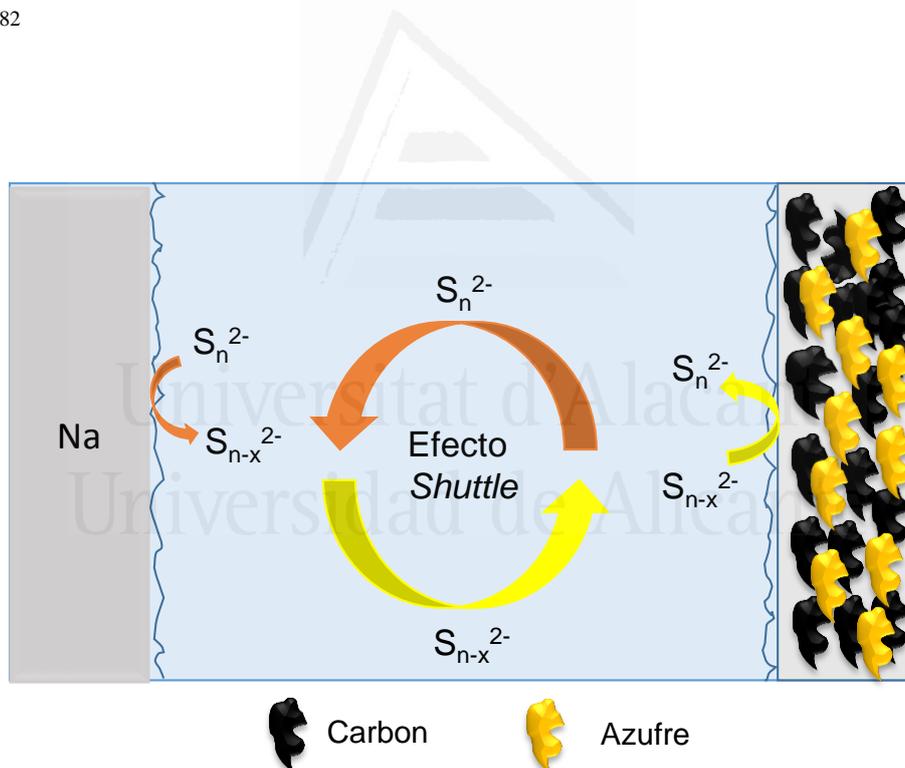


Figura 1.27. Representación esquemática del efecto Shuttle en baterías NaS. En el electrodo de Na se forman las cadenas de polisulfuro cortas, mientras que en el electrodo de S se forman las cadenas de polisulfuros largas.

1.6.1.5. Compuestos orgánicos.

Los compuestos orgánicos se caracterizan por presentar mayor diversidad estructural, flexibilidad y reacciones redox muy reversibles. Generalmente, trabajan a potenciales entre 1.5 V y 4 V con una capacidad teórica de entre 190 y 500 mA·h·g⁻¹. Al contrario que los materiales inorgánicos citados anteriormente, la mayoría de los compuestos orgánicos provienen de fuentes renovables o su síntesis no requiere de un consumo energético elevado. Recientemente, Wang y col. han descrito el comportamiento electroquímico del ácido 2,5- dihidroxitereftálico (Na₄DHTPA o Na₂C₈H₂O₆).¹⁸³ Este ácido presenta una capacidad de 180 mA·h·g⁻¹ y una excelente ciclabilidad. Otros compuestos carbonílicos tipo quinonas, carboxilatos, anhydridos e imidas han sido estudiados debido a su elevada capacidad teórica. Entre ellos, cabe destacar la benzoquinona que presenta una capacidad teórica de 496 mA·h·g⁻¹.¹⁸⁴ La principal limitación que presentan los compuestos orgánicos es su elevada solubilidad en los electrolitos comúnmente empleados en el contexto de las baterías de Na. Para mitigar este inconveniente se han desarrollado cuatro estrategias: (i) diseño molecular, (ii) anclado del material orgánico a estructuras carbonosas, (iii) polimerización del compuesto orgánico y (iv) modificación de la composición del electrolito. Entre ellas, las más comunes son la polimerización del compuesto orgánico y el anclado de éste a estructuras carbonosas. La ventaja de la polimerización es que, al aumentar el peso molecular del material activo, se palia la disolución del mismo. Los compuestos poliméricos porosos pueden proporcionar elevada capacidad. Además, el uso de polímeros conductores puede aumentar la cinética de inserción de Na. Por otro lado, la combinación de compuestos orgánicos con carbones también disminuye la disolución del compuesto orgánico y los procesos de autodescarga consiguientes. Esta última estrategia también aumenta el área de contacto entre el electrodo y el electrolito, lo que mejora la utilización del material activo así como la cinética de inserción y desinserción de Na.¹⁸⁵⁻

189

1.6.2. Ánodos para baterías de ion Na.

A lo largo de la historia de las baterías de Na se han propuesto multitud de materiales como candidatos a ánodos para las SIBs.¹⁵⁰ Una clasificación sencilla de estos materiales se basa en el mecanismo de los procesos de sodiación y desodiación del ánodo (Figura 1.28). A continuación, se describen brevemente los materiales anódicos más relevantes empleados en las SIBs.

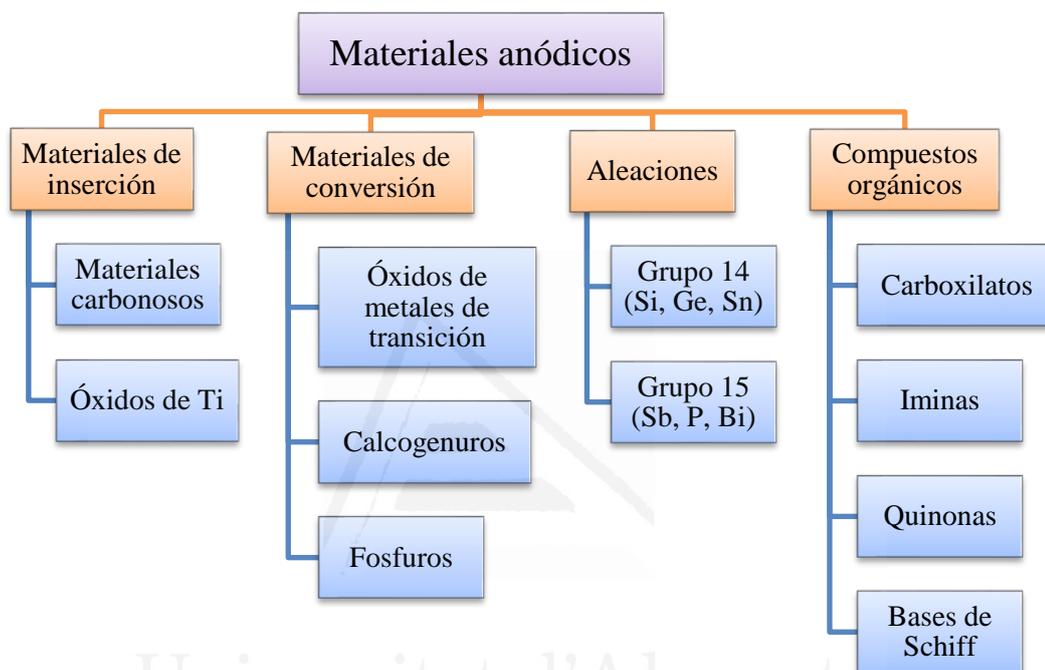


Figura 1.28. Esquema de los materiales anódicos en función del mecanismo de reacción en el proceso de sodiación-desodiación.

1.6.2.1. *Materiales de inserción como ánodos para baterías de ion Na.*

Dentro del grupo de los materiales de inserción se distinguen los materiales carbonosos y los óxidos de titanio. En lo que respecta a los materiales carbonosos se encuentra el carbón grafitico, el carbón no grafitico (negro de carbón), grafeno y carbones dopados con heteroátomos. Entre los óxidos de titanio se distingue entre el TiO_2 y el titanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).¹³⁹ A continuación, se van a describir brevemente las características principales de cada uno de los materiales citados.

El comportamiento electroquímico de los iones Na^+ en el **grafito** está siendo estudiado desde 1980 en un electrodo basado en grafito y óxido de polietileno en $\text{NaCF}_3\text{SO}_3/\text{Na}$.¹⁹⁰ Sin embargo, la inserción de Na en grafito se ve impedida por la degradación del electrolito y/o material electrodo porque en la primera fase del proceso de intercalación se forma un producto indeseado (NaC_6) que limita la capacidad del grafito.¹⁹¹⁻¹⁹⁵ Para mejorar la intercalación del Na en el grafito natural, se ha investigado este proceso en diferentes disolventes y mezclas de disolventes como EC/DEC, DME, DEGDME y TEGDME, y las sales NaPF_6 , NaClO_4 y NaCF_3SO_3 han sido las más investigadas.¹⁹⁷ El resultado más relevante del grafito natural se obtuvo en el electrolito DEGDME con la sal NaPF_6 con una capacidad de $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y una retención de la capacidad razonable tras 2500 ciclos.¹⁹⁸

El **negro de carbón** fue reportado por primera vez como material anódico en 1993 por Doeff y col. El carbón fue preparado por pirolisis del coque de petróleo.¹⁹⁹ También se han preparados electrodos de negro de carbón por carbonización de la glucosa. Estos mostraron un comportamiento reversible en la inserción de Na con una elevada capacidad específica de $300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ junto con un bajo potencial de operación cercano a 0 V. Hasta ahora, el negro de carbón es el material más utilizado como material activo en las SIBs, no obstante, son necesarias mejoras para obtener un ánodo de carbón en un dispositivo práctico, ya que la reversibilidad en la inserción de Na depende de factores como el precursor de carbón, tamaño de partícula, manufacturado, volumen del poro y área superficial.

El **grafeno** es un material carbonoso bidimensional con excelentes propiedades físicas y químicas tales como una elevada área superficial, mayor conductividad electrónica y estabilidad química.²⁰⁰ Estas propiedades hacen que el grafeno pueda brindar caminos cortos para la difusión de los iones, y exponer una gran superficie en la que se ofrecen más canales para la inserción de Na. Por otro lado, el óxido de grafeno reducido (rGO) presenta mayor conductividad eléctrica que el grafeno y mayor número de centros activos. El rGO puede proporcionar una estructura desordenada para almacenar una gran cantidad de iones Na^+ . Para el rGO se han reportado valores de capacidad de hasta $141 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a $40 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 1000 ciclos. El mayor inconveniente de este material es su baja eficiencia coulombica y que puede catalizar la reducción de Na^+ sobre su superficie.¹⁹¹ A partir de compuestos naturales como la madera también se pueden

obtener compuestos carbonosos como material anódico para las SIBs. Estos materiales resultan interesantes por su bajo coste de producción y bajo consumo energético durante su fabricación. A pesar de esto, tanto la pérdida de capacidad inicial como su bajo valor, deben ser mejorados para diseñar un ánodo práctico.

El **dopado de carbones** con heteroátomos (como N, S, B y P) es una de las estrategias más efectivas para mejorar las propiedades electroquímicas de los materiales carbonosos.²⁰¹ Tiene como finalidad la funcionalización del carbón. La estructura dopada tiende a presentar defectos que adsorben iones Na^+ mejorando la interacción electrodo-electrolito. Wang y col. propusieron una estructura tridimensional interconectada compuesta de nanofibras porosas dopadas con N. Este compuesto presentó una capacidad de $212 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ con una retención de la capacidad del 99 % después de 7000 ciclos.²⁰²

Los materiales de inserción basados en óxidos de titanio se caracterizan porque son económicos, no tóxicos, y pueden alcanzar un bajo potencial de operación, aunque se incurre en el riesgo de un depósito indeseado de Na (que puede conllevar el crecimiento de dendritas) en la superficie del ánodo. En estos compuestos el proceso redox está determinado por el par $\text{Ti}^{4+/3+}$.²⁰³⁻²⁰⁶ Se han estudiado como ánodos los polimorfos naturales del TiO_2 : anatasa,²⁰⁷ rutilo²⁰⁸ y brookita.²⁰⁹ Una de las limitaciones de estos materiales es que presentan una cinética de inserción lenta debido al gran tamaño de los iones Na^+ . Para mejorar esta desventaja, se han propuesto estrategias como la modificación de la estructura con Ti metálico y la introducción de carbón conductor en la formulación del electrodo.^{210,211} El dopado de los compuestos para reducir el estado de oxidación del Ti es otra de las estrategias para mejorar la reversibilidad en el almacenamiento de Na. Por ejemplo, Hwang y col. publicaron el uso de fluoruro como agente dopante en una estructura de nanoparículas de anatasa embebida en nanotubos de carbón.²¹² También se han reportado dopados con B y con S. El dopado con S es muy eficiente y el electrodo puede alcanzar una capacidad de $320 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a $33.55 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ con un 91% de retención de la capacidad durante 4400 ciclos. Por otro lado, el uso de nanotubos de TiO_2 amorfo también ha resultado ser una estrategia prometedora para aumentar la reversibilidad del proceso de inserción-desinserción de Na^+ . Xiong y col. fueron los primeros en describir este comportamiento.²¹³

Los materiales denominados **titanatos de sodio** ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) han sido ampliamente investigados como ánodos prometedores para las SIBs porque presentan un bajo potencial de operación.²¹⁴⁻²¹⁷ Senguttuvan y col. reportaron por primera vez que el titanato $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ puede almacenar 2 Na^+ por fórmula a un potencial de 0.3 V vs. Na^+/Na .²⁰⁴ Otros titanatos de fórmula $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ y con una morfología de nanotubos soportados sobre un sustrato de Ti pueden brindar una capacidad de hasta $258 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ con un 96% de retención de la capacidad después de 200 ciclos.²¹⁸ No obstante, la mayor limitación de este compuesto es la poca retención de la capacidad con el número de ciclos. Rudola y col. estudiaron las propiedades físicoquímicas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y describieron que el proceso de inserción de Na ocurría en dos pasos: (1) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{Na}_{3-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ y (2) $\text{Na}_{3-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$. La última fase de la descarga causa una transformación irreversible que tiene como consecuencia la pérdida de capacidad en los siguientes ciclos.²¹⁹

1.6.2.2. Materiales de conversión como ánodos en baterías de ion Na.

Los materiales de conversión son compuestos que pueden aceptar iones Na^+ mediante reacciones de conversión. Las reacciones de conversión consiste en la transformación química del compuesto original para formar un nuevo compuesto que contiene sodio. Entre estos materiales destacan los óxidos de metales de transición, sulfuros de metales de transición y fosfuros de metales de transición.^{139,153,220,221}

Entre los **óxidos de metales de transición** se deben destacar los óxidos de Fe, Co, Sn y Cu. En lo que respecta a los óxidos de Fe destaca el trabajo realizado por Hariharan y col., que describieron la descarga del Fe_3O_4 hasta 0.04 V vs. Na^+/Na con una capacidad de $643 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y una eficiencia coulombica del 57%.²²² El mecanismo de reacción implica la formación de nanopartículas de Fe en una matriz de Na_2O . Este mecanismo también fue descrito para el óxido de Co_3O_4 , con una capacidad reversible de $447 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y con una retención de la capacidad del 86% tras 50 ciclos.²²³ En lo que respecta a los óxidos de Sn, se han propuesto varias nanoestructuras (SnO y SnO_2). En la primera fase de inserción de Na, se forman nanopartículas amorfas de Na_xSn dispersas en una matriz de Na_2O . La sodiación completa conduce a la especie $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$. En el proceso de desodación se forman nanopartículas de Sn y en la estructura se forman poros, lo que conduce a una baja ciclabilidad del electrodo. Para mejorar el rendimiento electroquímico de SnO_2 (que es muy atractivo debido a su elevada capacidad de $782 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) se ha

propuesto rodear al material con nanotubos de carbón y grafeno.^{224,225} Finalmente, los óxidos de Cu han sido propuestos como ánodos en las SIBs debido a su abundancia, estabilidad química y elevada capacidad ($600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$).²²⁰ La mayor limitación que presentan los óxidos de metales de transición es el gran cambio de volumen que sufren los materiales durante los procesos de inserción y desinserción de Na, teniendo como consecuencia la pérdida de contacto eléctrico y de capacidad.

En lo que respecta a los **sulfuros de metales de transición** destacan el CoS_2 , MoS_2 , FeS_2 y los sulfuros de Sn (SnS y SnS_2). Todos estos materiales se caracterizan por una elevada capacidad teórica (por encima de $600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), una elevada eficiencia energética superior al 80% y un límite para la descarga cercano a $0 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ (en el caso del FeS_2 el potencial para la descarga puede alcanzar los $0.02 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$). Además, presentan una elevada eficiencia coulombica desde los primeros ciclos, debido a que la conversión del Na_2S es más reversible que la del Na_2O , y el enlace M-S es más débil que el M-O, lo que mejora la cinética de inserción de Na. La introducción de aditivos carbonosos como grafeno y nanotubos de carbón mejoran la respuesta electroquímica de estos materiales, porque el transporte de iones Na^+ se facilita y también hay un mejor acomodo de los cambios de volumen producidos en los procesos de inserción y desinserción de Na.^{226,227}

Los **fosfuros basados en metales de transición** son materiales que generalmente presentan elevadas capacidades específicas junto con un potencial para la inserción de Na bajo. Sin embargo, sufren una rápida pérdida de capacidad durante los procesos de sodiación-desodación debido a la pulverización de las partículas. Para mitigar este fenómeno se emplean compuestos binarios Na-M-P donde $M = \text{Ni, Fe, Co, Cu y Sn}$ que pueden formar compuestos intermedios tipo Na_xM o Na_xP ($x \geq 0$) durante los procesos de carga-descarga.^{139,228-230} Entre estos compuestos el más relevante es el Sn_4P_3 propuesto por Kim y col. Este material presenta una capacidad de $718 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, es estable durante 100 ciclos y presenta un potencial de descarga de hasta $0.3 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$.²³¹

1.6.2.3. Aleaciones como materiales anódicos para baterías de ion Na.

Ciertas aleaciones del sodio son materiales atractivos como ánodos en las SIBs debido a que pueden almacenar gran número de átomos de Na en su estructura a un potencial bajo (inferior a 1 V). Las aleaciones más comunes del Na están formadas por los elementos de los grupos 14 (Si, Ge, Sn) y 15 (Sb, P, Bi).^{232,233} El Si y el Ge presentan la misma química para formar aleaciones con el Na; pudiendo aceptar cada átomo de Si o Ge un átomo de Na. Ambas aleaciones presentan una elevada capacidad teórica. Sin embargo, la difusión del ion Na^+ en el seno del metal se ve limitada debido al gran tamaño del ion, con lo que se necesita una elevada energía de activación y, como consecuencia, la cinética del proceso es lenta. El Sn es uno de los materiales anódicos más prometedores debido a su elevada capacidad específica de $847 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ cuando se sodia por completo y forma el compuesto $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$. El diagrama de fases Na-Sn indica que la sodiación del Sn ocurre en 4 pasos: $\text{Sn} \rightarrow \text{NaSn}_5 \rightarrow \text{NaSn} \rightarrow \text{Na}_9\text{Sn}_4 \rightarrow \text{Na}_{15}\text{Sn}_4$. Sin embargo, el Sn experimenta un cambio de volumen del 420 % tras la sodiación completa.²³⁴ La gran cantidad de átomos de Na por cada átomo de Sn es el mayor obstáculo de este material, porque conduce a una pulverización de las partículas teniendo como consecuencia una pérdida de contacto eléctrico y una pérdida de capacidad durante el ciclado. Para mitigar este efecto, se han propuesto recientemente nuevas estrategias que consisten en la fabricación de estructuras jerárquicas entre Sn y carbón con objeto de crear una matriz confinada para las nanopartículas de Sn.²³⁵

Las aleaciones formadas por los elementos del grupo 15 también presentan una elevada capacidad específica y, al igual que las aleaciones del grupo 14, experimentan grandes cambios de volumen durante los procesos de inserción y extracción de Na, lo que causa una gran desestabilización de la estructura del material. Las aleaciones más comunes de este grupo son Na_3Sb , Na_3P y Na_3Bi , que presentan una capacidad específica teórica de 660, 2596 y $385 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.^{236,237} Para mitigar los cambios de volumen y mejorar la cinética de las reacciones de aleación, se han seguido varias estrategias que conllevan la nanoestructuración del material activo, así como el uso de aditivos carbonosos.^{238,239}

Recientemente, se ha propuesto el diseño de unos nuevos materiales con elevado rendimiento como material anódico en las SIBs. Son aleaciones binarias intermetálicas

centradas en la formación de compuestos M-Sb y M-Sn, donde M es un metal como Ni, Cu, Fe, Zn, Mo y Ti.^{139,240} Durante los procesos de sodiación-desodiación estos compuestos pueden almacenar Na⁺ mediante dos reacciones electroquímicas: conversión y aleación. La principal función del elemento M es mejorar la ciclabilidad del ánodo. Por ejemplo, el compuesto Ni₃Sn₂ muestra una capacidad reversible de 348 mA·h·g⁻¹ con una retención de la capacidad del 91 % después de 300 ciclos a 1C.²⁴¹ Otros compuestos binarios intermetálicos como Cu₂Sb y FeSb₂ han sido también estudiados en los últimos años.^{242,243} Al igual que en los casos anteriores, la incorporación de aditivos conductores ayuda a acomodar mejor el cambio de volumen y mejora la conductividad eléctrica de los compuestos.

1.6.2.4. Compuestos orgánicos como materiales anódicos para baterías de ion Na.

Dado los nuevos requerimientos de las baterías recargables como flexibilidad, bajo coste y compatibilidad ecológica, ciertos compuestos orgánicos han recibido un gran impulso como materiales anódicos en las SIBs. Como ya se dijo anteriormente, los compuestos orgánicos tienen múltiples ventajas como diversidad química, un potencial redox ajustable, son materiales ligeros, mecánicamente flexibles y económicos. No obstante, la utilización de los compuestos orgánicos como material anódico se enfrenta a tres principales retos:^{188,189}

- (1) Baja cinética de reacción debido a una baja conductividad electrónica de los materiales orgánicos.
- (2) Pulverización de las partículas inducida por el elevado cambio de volumen durante los procesos de sodiación/desodiación.
- (3) Disolución de los compuestos orgánicos durante el ciclado.

Estos inconvenientes pueden inducir pérdida de material activo y de capacidad durante el ciclado.

Los principales compuestos carbonílicos estudiados son los carboxilatos conjugados, imidas, quinonas y las bases de Schiff. En lo que respecta a los carboxilatos conjugados, se caracterizan por presentar un potencial para el proceso redox bajo (0.2 V-0.5 V vs. Na⁺/Na). Zhao y col. propusieron por primera vez el tereftalato de Na modificado con carbón: Na₂C₈H₄O₄ / KB (Ketjen black) (Na₂TP) que es capaz de aceptar

2 Na⁺ en el proceso de sodiación y presenta una capacidad de 250 mA·h·g⁻¹.²⁴⁴ Las propiedades térmicas y cinéticas de este compuesto pueden verse modificadas por la introducción de sustituyentes en el grupo fenilo como Br-, amino- o grupos nitrogenados. Por ejemplo, el compuesto Br-Na₂TP presenta una capacidad de 300 mA·h·g⁻¹, mientras que el compuesto NH₂-Na₂TP presenta una capacidad de 200 mA·h·g⁻¹. El empleo de sistemas π conjugados facilita una rápida inserción y desinserción de iones Na⁺ para densidades de corriente elevadas. Para mitigar la disolución de los compuestos orgánicos en los electrolitos orgánicos se han empleado diferentes estrategias, como la polimerización de los compuestos activos o la inmovilización de estos sobre el aditivo conductor. Un polímero orgánico ampliamente estudiado en el contexto de las SIBs es el PAQS (poly(anthraquinonyl)sulfide, por sus siglas en inglés). La estructura de este polímero se basa en la unión de unidades de antraquinona mediante puentes de azufre. Puede aceptar dos iones Na⁺ en los procesos de carga y descarga, y presenta una capacidad teórica de 225 mA·h·g⁻¹.^{245,246} Otro tipo de materiales orgánicos propuesto como ánodo en las SIBs son las bases de Schiff. La reacción redox se da en un centro C=N, aunque estos materiales presentan baja capacidad teórica.¹⁸⁹

1.6.3. Electrolitos y aditivos para baterías de ion Na.

La elección del electrolito adecuado para las baterías es una tarea importante en el diseño de dispositivos de alto rendimiento. Los electrolitos más comunes en las SIBs se basan en disoluciones en las que la correspondiente sal de Na es disuelta en disolventes orgánicos apróticos, bien sea el disolvente individual o una mezcla de disolventes. Las sales de sodio más utilizadas para estos electrolitos son el perclorato de Na (NaClO₄), hexafluorofosfato de sodio (NaPF₆) y bis-trifluorosulfonilimida de Na (NaTFSI). Entre los disolventes destaca el carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), dimetilcarbonato (DMC), dietilcarbonato (DEC) y el trietilenglicol dimetil éter (triglime). La Tabla 1.11 muestra las propiedades físicas más relevantes de estas sales y disolventes. No obstante, otros electrolitos de naturaleza diferente han sido empleados para las SIBs tales como electrolitos acuosos, líquidos iónicos, y electrolitos poliméricos.²⁴⁷

Tabla 1.11. Propiedades físicas de las sales de sodio y disolventes orgánicos que componen los electrolitos más comunes en las SIBs.

Sal de Na	*Conductividad específica /mS·cm ⁻¹	Disolvente	T ^a de ebullición /°C	η/cP a 25 °C	ε _r a 25 °C
NaClO ₄	6.4	EC	248	1.9/40 °C	89.78
NaPF ₆	7.9	PC	242	2.53	64.92
NaTFSI	6.2	DMC	91	0.59	3.11
		DEC	126	0.75	2.8
		EMC	110	0.65	2.96
		DME	84	0.46	7.18
		Diglime	162	1.06	7.4
		Triglime	216	3.39	7.53

* Para 1 M de NaX en PC a 25 °C.

Las características más relevantes que debe tener un electrolito adecuado para las SIBs son: (i) ser química y electroquímicamente estable para no reaccionar con los electrodos y brindar una amplia ventana de potencial, (ii) ser térmicamente estable, (iii) tener una elevada conductividad iónica y (iv) una baja toxicidad y coste. Como norma general, los electrolitos orgánicos contienen una concentración en la sal de Na de 1 M. Sin embargo, en igualdad de condiciones, la conductividad específica de una disolución depende significativamente de la naturaleza del disolvente. Por ejemplo, la conductividad específica de 1 M NaClO₄ en triglime, PC, mezclas equigravimétricas de EC:PC, EC:DEC, EC: triglime o EC:DMC varía: 3.65, 6.4, 8.3, 6.35, 7.05, 10.1 mS·cm⁻¹, respectivamente. Adicionalmente, la conductividad de los electrolitos también se ve influenciada por la temperatura.^{247,248}

Como se ha dicho anteriormente, la elección del electrolito adecuado es crucial para un buen rendimiento en las SIBs. La naturaleza y composición del electrolito influye significativamente en la respuesta electroquímica de los materiales electródicos, tanto en la capacidad como en la ciclabilidad de estos. Por ejemplo, la ciclabilidad de un electrodo basado en carbón puede variar desde 50 a 100 ciclos en función del electrolito empleado.

La estabilidad anódica del electrolito es también una propiedad relevante para un buen rendimiento de las SIBs. El electrolito debe ser estable a potenciales altos sin que

haya descomposición de éste ni formación de gases.²⁴⁹ Adicionalmente, el electrolito debe ser estable frente a los materiales electródicos, de lo contrario se forma una SEI poco conductora o aislante sobre la superficie de los electrodos que modifica las propiedades de transporte de los iones. Es por eso que, para desarrollar un electrolito funcional, es común el uso de aditivos, normalmente en una proporción menor o igual al 5 % en peso. La función de los aditivos es remediar las deficiencias del electrolito original. Pueden modificar la composición de la SEI, aumentar la mojabilidad del electrodo, actuar como protector frente a una sobrecarga e, incluso, pueden modificar la viscosidad de la disolución.^{250,251}

Komaba y col. estudiaron el efecto de los aditivos sobre el rendimiento de una batería de ion sodio basada en el electrolito 1 M NaClO₄ en PC. Como aditivos emplearon el carbonato de fluoroetileno (FEC), el carbonato de *trans*-difluoroetileno (DFEC), el sulfuro de etileno (ES) y el carbonato de vinilideno (VC). Los autores observaron que la adición de una cierta cantidad de carbonato de fluoroetileno (< 2%) daba lugar a una capa protectora sobre la superficie de los electrodos que mitigaba el fenómeno de pulverización (mitigar observado en los materiales de inserción y conversión) y además, mejoraba la cinética de migración de los iones Na⁺.²⁵²

Otros electrolitos empleados para la caracterización de las SIBs son los líquidos iónicos, electrolitos poliméricos y electrolitos en estado sólido. Los líquidos iónicos, presentan la ventaja de que no son inflamables, son poco volátiles y son térmica y electroquímicamente estables. La ventana de potencial de los líquidos iónicos es muy amplia y abarca desde los 0 V hasta los 5 V. Además pueden alcanzar temperaturas de trabajo de hasta 150 °C. Normalmente la concentración de Na en estos electrolitos es baja, por ejemplo, el líquido iónico compuesto por 0.4 M NaBF₄ en 1-etil-3-metilimidazolium tetrafluoroborato, o el líquido iónico de composición 0.1-1.0 M de NaTFSI en butilmetilpirrolidium trifluorosulfonilimida. En lo que respecta a los electrolitos poliméricos presentan algunas ventajas en cuanto a la amortiguación de los cambios de volumen que sufren los materiales electródicos durante los procesos de inserción-desinserción. Algunos electrolitos poliméricos publicados se basan en óxido de polietileno (PEO), poliacrilonitrilo, alcohol polivinílico y Nafion. En la siguiente sección se describirá con más detalles de estos nuevos electrolitos en el contexto de las baterías de Na junto con algunos electrolitos sólidos.^{247,248,250}

1.6.4. Baterías de metal Na.

En los últimos años ha crecido rápidamente el interés en el estudio del Na metálico como material anódico en baterías recargables a temperatura ambiente, ya que el Na presenta una elevada capacidad teórica de $1165 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y un bajo potencial redox de -2.71 V vs. ESH . Este elemento presenta mayor capacidad teórica que los demás compuestos presentados anteriormente (Figura 1.29).

El Na metálico como material anódico no es una novedad, dado que se comenzó a utilizar en el año 1960 en dispositivos en los que tanto el ánodo de Na como el cátodo de S operaban en estado fundido entre $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y $350 \text{ }^\circ\text{C}$.¹⁷⁷ El problema actual con un ánodo de Na metálico reside en la reactividad de éste con el electrolito a temperatura ambiente formando lo que se conoce como SEI. La formación de la SEI dificulta el paso de iones y favorece el crecimiento dendrítico de Na, lo que afecta la ciclabilidad del dispositivo. Es por ello por lo que en los últimos años se están realizando grandes esfuerzos en la búsqueda de nuevas formulaciones de electrolitos, o electrolitos comunes en los que se emplee cierta cantidad de aditivo con el objetivo de mejorar la SEI y con ello el flujo de electrones a su través.

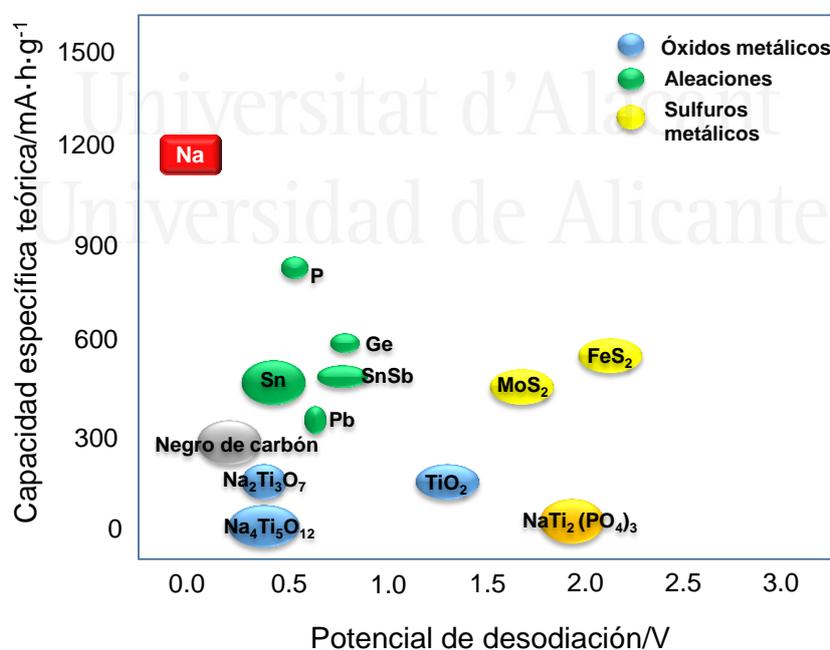


Figura 1.29. Capacidad gravimétrica teórica y potenciales de desodación para varios materiales anódicos a temperatura ambiente.

Las principales limitaciones del Na metálico como ánodo son (Figura 1.30):

- (i) El Na tiende a depositarse formando dendritas.
- (ii) Experimenta gran cambio de volumen durante el ciclado.
- (iii) Forma una SEI en su superficie debido a su reactividad con la mayoría de los electrolitos orgánicos.

A continuación, se hace una descripción de las limitaciones del Na como ánodo y, seguidamente, se describen las estrategias seguidas para mitigarlas.¹⁷⁷

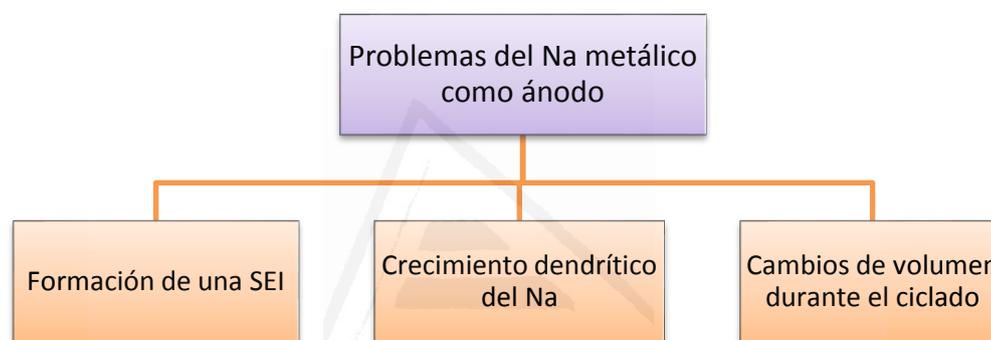


Figura 1.30. Esquema de los principales inconvenientes que presenta el Na metálico como ánodo.

En las baterías de metal Na, la **formación de una SEI** hace de barrera que aísla el Na metálico del electrolito. Aunque la formación de esta SEI no es siempre perjudicial, puede causar ciertos problemas. Por ejemplo, puede variar la conductividad en la superficie del sodio, lo que conduce a un flujo de iones Na^+ desigual, intensificándose la formación de dendritas. Adicionalmente, la formación de la SEI lleva asociada un consumo tanto de electrolito como de Na que disminuye la eficiencia culómbica del sistema y aumenta su impedancia. Para evitar que la SEI presente estos problemas, es deseable que cumpla con una serie de propiedades como: ^{90,253,254}

-
- (i) Elevada conductividad iónica para favorecer el flujo de iones Na^+ .
 - (ii) Flexibilidad para un espesor determinado para mitigar los cambios de volumen durante el ciclado.
 - (iii) Estabilidad química y electroquímica para evitar su disolución en el electrolito.

La **formación de dendritas** en el depósito de Na metálico ha sido observada tanto en celdas simétricas Na/Na como en dispositivos Na- O_2 . La tendencia del Na a depositarse formando dendritas se debe a su elevada barrera de difusión y a una débil interacción entre los adatomos de Na, lo que indica que cada adatomo de Na tiende a aislarse en lugar de aglomerarse. El crecimiento de Na en forma de dendritas se ve favorecido en sistemas en los que la conductividad iónica en la superficie del electrodo es muy baja. Adicionalmente, una superficie heterogénea en el ánodo, o una distribución desigual de los componentes de la SEI, o incluso curvaturas formadas en la SEI, puede inducir el crecimiento de Na en forma de dendritas. Esto se debe a la formación de un campo eléctrico localizado en dichas imperfecciones o a una diferencia en la difusión de los iones en la superficie.²⁵⁵ Además, el Na metálico experimenta **cambios de volumen** durante el ciclado del dispositivo, lo cual es una limitación para su aplicación práctica. Al contrario de lo que ocurre en los compuestos de intercalación en los que la inserción de Na ocurre en un espacio confinado, el depósito y disolución de Na metálico ocurre sobre la superficie del electrodo sin ningún control espacial, y dada la diferencia de tamaño en los iones Na^+ y los átomos de Na, el cambio de volumen es inevitable.¹⁴⁸

Aunque actualmente estas limitaciones todavía persisten, se han propuesto numerosas estrategias para la modificación de la SEI, para inhibir la formación de dendritas y para suprimir el cambio de volumen aparente del electrodo de Na metálico. La Figura 1.31 muestra un esquema resumen de las estrategias investigadas. Seguidamente, se dará una descripción de los avances alcanzados a día de hoy.

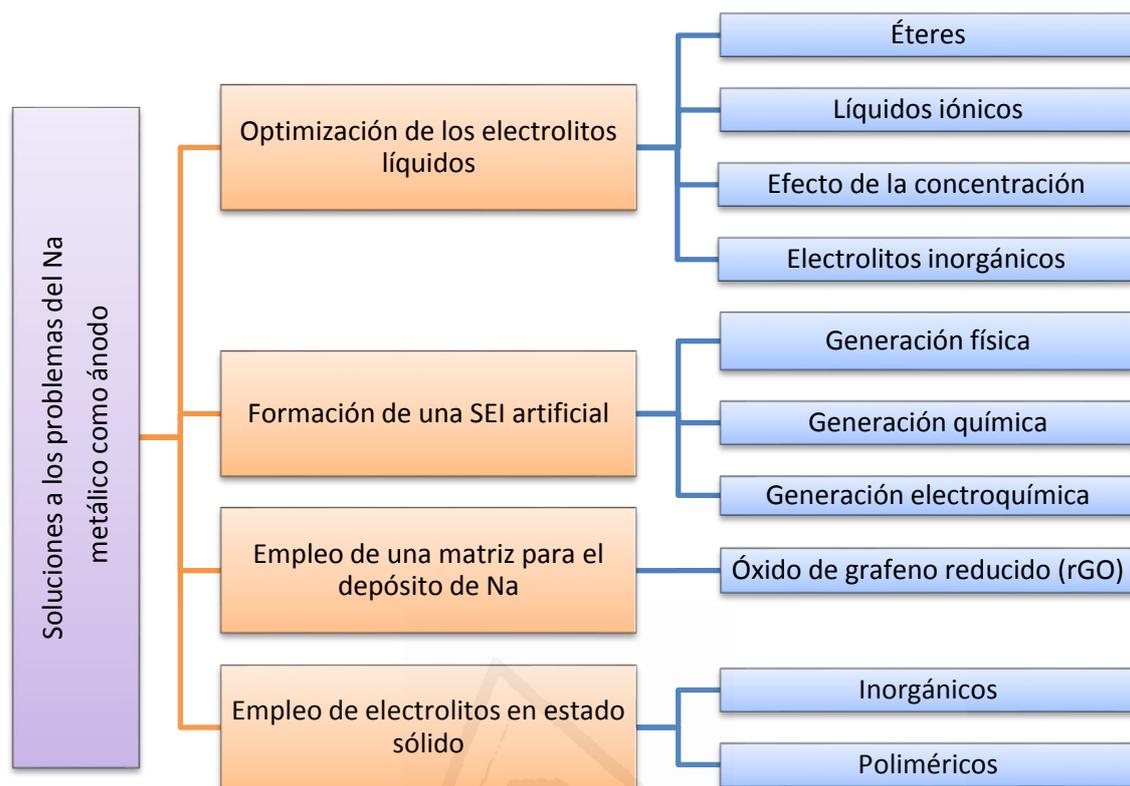


Figura 1.31. Representación esquemática de las principales estrategias desarrolladas para la mejora del rendimiento electroquímico del Na metálico como ánodo.

1.6.4.1. Optimización de los electrolitos líquidos.

La formulación del electrolito es crucial para obtener una composición en la SEI favorable para el rendimiento electroquímico del Na. En el caso de las SIBs se emplean principalmente electrolitos orgánicos apróticos (PC, EC, DMC...). Para un sistema basado en Na, ocurre la reacción del Na metal y el disolvente, y las especies HCOONa , Na_2CO_3 , $\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Na}$, $\text{R}(\text{OCO}_2\text{Na})_2$ y ROCO_2Na resultantes conforman la SEI en su superficie. Al igual que para las SIBs, una de las estrategias para optimizar la composición de la SEI en las SMBs ha sido el uso de aditivos en los electrolitos. Recientemente, se ha publicado el uso del carbonato de fluoroetileno como co-disolvente en un electrolito formado por carbonato de dietilo con objeto de formar una SEI enriquecida en NaF, pero los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, lo que pone de manifiesto que los disolventes basados en carbonatos no son adecuados para las baterías de metal sodio. Cui y col. reportaron el uso del electrolito 1 M NaPF_6 en mono-, di- y tetraglimes (éteres), que

presentaron una elevada ciclabilidad debido a la formación de una SEI compuesta por Na_2O y NaF .^{247,253,256}

La naturaleza de las sales de Na también juegan un papel importante en la composición de la SEI. Lutz y col. analizaron la composición de la SEI sobre un ánodo de Na metal empleado como disolvente el 1,2-dimetoxietano (DME) con las sales: NaPF_6 , NaTf (NaCF_3SO_3 , triflato de sodio), NaClO_4 y NaTFSI (trifluorometanosulfonimida de sodio). Tras el análisis observaron una composición orgánica sobre la superficie del Na similar en todos los casos, puesto que se utilizó el mismo disolvente, junto con una variedad de compuestos inorgánicos como NaF , NaCl y Na_2CO_3 . Entre ellos, el que dio lugar a una menor impedancia electroquímica fue el electrodo con NaF en la SEI proveniente de la sal NaPF_6 .²⁵⁷

Como ya se ha dicho anteriormente, los líquidos iónicos han comenzado a jugar un papel importante en el contexto de las baterías de Na puesto que presentan características relevantes como una baja presión de vapor, elevado punto de ebullición, son térmicamente estables y presentan una amplia ventana de potencial. Entre todos los líquidos iónicos descritos en la literatura, los que contienen el anión FSI^- son especialmente relevantes porque pueden estabilizar la superficie del metal Na. Hosokawa y col. compararon resultados experimentales sobre la estabilidad del Na en presencia de los aniones FSI^- y TFSI^- . Encontraron que el anión TFSI^- da lugar a una SEI mucho más permeable al electrolito, por lo que el Na metálico está continuamente reaccionando. Actualmente, se están realizando investigaciones acerca de otros factores que también influyen en la estabilidad del Na metálico en los líquidos iónicos como son la concentración, la temperatura y el contenido de agua. Entre ellos, el efecto de la concentración es el más estudiado.^{64,93,258,259}

Los electrolitos concentrados son menos reactivos, más estables térmicamente y presentan una mayor densidad de portadores de carga. Por contra, hay una disminución de la conductividad debido a un aumento de la viscosidad de la disolución. Adicionalmente, en electrolitos altamente concentrados el crecimiento de dendritas en el Na se ve limitado, porque no hay un agotamiento de iones en la interfase electrodo-disolución.²⁶⁰ Una elevada densidad de iones en el electrolito pospone la formación de dendritas y se mitiga la corrosión de la superficie del metal. Actualmente, encontramos en la bibliografía estudios relacionados con el efecto de la concentración tanto en líquidos

iónicos (descritos anteriormente) como en electrolitos orgánicos. Por ejemplo, Zang y col. publicaron el uso del electrolito 4 M NaFSI en THF o DME en el que el sistema Na/Cu manifestó un excelente comportamiento electroquímico con una eficiencia culómbica cercana al 100 % durante 300 ciclos.²⁶¹ Lee y col. emplearon el electrolito 5 M NaFSI en DME como disolvente y, además de la excelente estabilidad electroquímica del Na, observaron que el Al está pasivado en estas disoluciones.²⁶² No debe olvidarse en todo caso que la utilización de electrolitos altamente concentrados tiene una limitación, incluso a escala de laboratorio, asociada a su elevado precio.

Otro de los caminos que se han seguido para optimizar el comportamiento del Na consiste en el desarrollo de electrolitos inorgánicos. El solvato concentrado $\text{NaAlCl}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ fue introducido por Kim y col. en el año 2015.^{89,90} Este electrolito contiene una disolución 5.3 M de NaAlCl_4 en SO_2 como disolvente y presenta una conductividad específica de $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. La eficiencia culómbica del proceso Na^+/Na es muy elevada en este electrolito, debido principalmente, a la formación de una capa de NaCl sobre la superficie del Na, que permite una rápida difusión de los iones Na^+ . Otro electrolito inorgánico se basa en la utilización de amoníaco líquido como disolvente (amoniatos). Como ya se dijo en la sección 1.5, Badoz-Lambing y col. fueron los primeros en describir el uso de $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ en baterías primarias de sodio.¹³³ En el Capítulo 3 de esta tesis se describe con mayor detalle las propiedades físicoquímicas de algunos amoniatos líquidos como $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$, $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$ y $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$ y se muestra el comportamiento electroquímico del proceso Na^+/Na en estos líquidos.

1.6.4.2. Formación de una SEI artificial.

En la literatura se encuentran descritas diferentes estrategias para la generación de una SEI de manera artificial. Estas se clasifican en tres tipos según la manera de generarla: generación física, generación química y generación electroquímica. La generación física se refiere a métodos en los que se deposita directamente la capa protectora sobre la superficie del Na, como (i) *spin-coating*, (ii) depósito de capas atómicas (ADL), (iii) depósito de capas moleculares (MLD), (iv) *doctor blade*, etc. Entre ellas, la técnica ADL es la más efectiva, puede introducir una capa de espesor controlado a nivel atómico.²⁶³

Generalmente esta capa es de Al_2O_3 que es inicialmente sodiada en los primeros ciclos del dispositivo. Con respecto a la construcción de una SEI por un método químico, este consiste en llevar a cabo una reacción *in-situ* entre los precursores y el electrodo. Finalmente, la construcción de una SEI por el método electroquímico implica reacciones de descomposición o polimerización sobre la superficie del electrodo al aplicar una corriente.²⁶⁴

1.6.4.3. Empleo de una matriz para el depósito de Na.

Una de las estrategias seguidas para paliar el cambio de volumen del electrodo de Na durante su proceso de depósito y disolución es el uso de una matriz porosa en la que los poros actúan como anfitriones para los átomos de Na. Esta matriz porosa debe cumplir algunas propiedades como: (i) excelente afinidad con el metal, (ii) elevada área superficial para reducir la densidad de energía local, y (iii) compatibilidad con el electrodo y el electrolito para evitar reacciones. El compuesto Na@rGO (en el que la matriz es rGO) permite alcanzar un 91% de la capacidad teórica del metal Na. La morfología de la matriz puede ser fácilmente adaptada a nanofibras, monolitos o capas finas.²⁶⁵

1.6.4.4. Electrolitos en estado sólido.

Los electrolitos en estado sólido son ideales para suprimir la formación de dendritas en el Na debido a su elevado módulo de elasticidad. Además, las limitaciones de los electrolitos líquidos como la continua reacción del Na metálico, elevada inflamabilidad y posibles fugas se reducen. Los electrolitos en estado sólido se pueden clasificar en dos tipos: por un lado están los inorgánicos como la beta-alúmina ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), Na_3PS_4 , materiales tipo NASICON y NaPON (oxinitruro de fósforo y Na), que presentan elevada conductividad iónica a temperatura ambiente, amplia ventana de potencial, elevado módulo elástico, y puede inhibir mecánicamente la elongación de las dendritas. Los electrolitos inorgánicos basados en óxidos son más estables frente a la reducción del Na metálico. Por otro lado, los electrolitos en estado sólido basados en polímeros presentan una elevada flexibilidad y una buena adhesión y compatibilidad con los electrodos. Los más comunes son los basados en el óxido de polietileno (PEO), alcohol

polivinílico (PVA), poliacrilonitrilo (PAN) y polyvinil pirrolidona (PVP). Sin embargo, presentan una conductividad iónica menor que los electrolitos sólidos inorgánicos.^{72,94,266} La Tabla 1.5 muestra el rango de conductividad específica que presentan los electrolitos poliméricos y en estado sólido.

Una de las estrategias seguidas para superar las limitaciones por conductividad que presentan los electrolitos en estado sólido es la combinación del electrolito en estado sólido polimérico con el electrolito en estado sólido inorgánico y el Na metal. Por ejemplo, una membrana acrílica de polietilenglicol metil éter, se dispone entre el compuesto $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ y el Na metal.²⁶⁷ Con este diseño, la parte cerámica es la encargada de mantener la conductividad iónica, mientras que la parte polimérica mejora la afinidad interfacial, aumentando el área de contacto y mejorando el flujo de iones Na^+ . Otro ejemplo relevante es el material $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZMSP), que se encuentra embebido en una matriz polimérica de PEO. El contenido de NZMSP fue optimizado al 40 % en peso, y el electrolito presentó elevada estabilidad electroquímica y una conductividad específica de $2.4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.²⁶⁸

Tras la revisión bibliográfica realizada a lo largo de este capítulo, se puede decir que los SAE son la clave para la sostenibilidad energética en un futuro cercano para el almacenamiento de energía, tanto de la red eléctrica como desde fuentes de energía renovables. Entre los SAE descritos, destacan las baterías porque pueden proporcionar soluciones a la crisis energética a mediana y gran escala debido a su flexibilidad y bajo mantenimiento. Tras la gran evolución histórica de las baterías, las basadas en Li son las que más impacto han tenido en aplicaciones portátiles en los últimos años. Sin embargo, dada la escasez del Li, las investigaciones en baterías tanto de ion como de metal Na han recibido gran impulso en las últimas décadas. No obstante, a pesar de los esfuerzos realizados todavía no se ha diseñado un dispositivo práctico basado en Na a día de hoy.

Tomando como referencia la bibliografía, la tendencia en el desarrollo de nuevas baterías basadas en Na va hacia el empleo de materiales orgánicos como electrodos positivos debido a la elevada capacidad específica que presentan, junto con el hecho de que son materiales económicos y poco contaminantes. En lo que respecta al electrodo

negativo o ánodo, parece que los materiales de inserción son los más prometedores para una batería de ion Na que la formación de aleaciones, ya que estas últimas sufren grandes cambios de volumen durante los procesos de carga y descarga. No obstante, en los últimos años el Na metálico ha resurgido como material anódico para las baterías de metal Na dado la elevada capacidad específica que presenta este metal. Sin embargo, la utilización de este metal como ánodo no está siendo tarea fácil dado la reactividad de éste con la mayoría de los electrolitos descritos y la formación de dendritas en los procesos de depósito y disolución de Na. Como ya se ha mencionado en la última sección de este capítulo, una de las estrategias para paliar los inconvenientes del Na metálico es el empleo de disoluciones altamente concentradas. Es entonces cuando los amoniatos pueden jugar un papel relevante en este contexto, ya que son disoluciones altamente concentradas basadas en amoníaco líquido.

A lo largo de este trabajo de tesis, se va a presentar el comportamiento electroquímico del Na metálico en unos nuevos amoniatos líquidos, que también se describen a nivel fisicoquímico. Adicionalmente, en el contexto de esta tesis se ha perseguido la búsqueda de nuevos dispositivos basados en amoniatos líquidos, tanto para baterías de ion como de metal Na. En cuanto a las baterías de ion Na, nos hemos decantado por el estudio de un material de inserción económico y poco contaminante como es el TiO_2 . En lo que respecta al electrodo positivo, nos hemos centrado en materiales orgánicos basados en una estructura tipo antraquinona obtenidos a partir de una síntesis sencilla. Se trata del sulfuro de poliantraquinona (PAQS) (ya estudiado en el contexto de baterías de ion Na) y el Azul de Indantrona, un colorante común en la industria textil.

1.7. Bibliografía.

- (1) Whittingham, M. S. History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. *Proc. IEEE* **2012**, *100*, 1518–1534.
- (2) Lewis, N. S.; Crabtree, G.; Nozik, A. J.; Wasielewski, M. R.; Alivisatos, P. *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization*; 2005.
- (3) Yekini Suberu, M.; Wazir Mustafa, M.; Bashir, N. Energy Storage Systems for Renewable Energy Power Sector Integration and Mitigation of Intermittency. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *35*, 499–514.
- (4) Evans, A.; Strezov, V.; Evans, T. J. Assessment of Utility Energy Storage Options for Increased Renewable Energy Penetration. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 4141–4147.
- (5) Chen, H.; Cong, T. N.; Yang, W.; Tan, C.; Li, Y.; Ding, Y. Progress in Electrical Energy Storage System: A Critical Review. *Prog. Nat. Sci.* **2009**, *19*, 291–312.
- (6) Baker, J. N.; Collison, A. Electrical Energy Storage at the Turn of the Millenium. *Power Eng. J.* **1999**, *13*, 107–112.
- (7) Niaz, S.; Manzoor, T.; Pandith, A. H. Hydrogen Storage: Materials, Methods and Perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *50*, 457–469.
- (8) Abdalla, A. M.; Hossain, S.; Nisfindy, O. B.; Azad, A. T.; Dawood, M.; Azad, A. K. Hydrogen Production, Storage, Transportation and Key Challengues with Applications: A Review. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *165*, 602–627.
- (9) Gao, Y.; Jiang, J.; Meng, Y.; Yau, F.; Aihenaiti, A. A Review in Recent Developments in Hydrogen Production via Biogas Dry Reforming. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *171*, 133–155.
- (10) Lototsky, M.; Yartys, V. A. Comparative Analysis of the Efficiencies of Hydrogen Storage Systems Utilising Solid State H Storage Materials. *J. Alloys Compd.* **2015**, *645*, S365–S373.
- (11) Ould Amrouche, S.; Rekioua, D.; Rekioua, T.; Bacha, S. Overview of Energy Storage in Renewable Energy Systems. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 20914–20927.
- (12) Guney, M. S.; Tepe, Y. Classification and Assessment of Energy Storage Systems. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *75*, 1187–1197.
- (13) Kopyscinski, J.; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M. A. Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Dry Biomass – A Technology Review from 1950 to 2009. *Fuel* **2010**, *89*, 1763–1783.
- (14) Chandel, M.; Williams, E. *Synthetic Natural Gas (SNG): Technology, Environmental Implications, and Economics*; 2009.
- (15) Chen, L.; Nolan, R.; Avadhany, S.; Ghoniem, A. F. *Thermodynamic Analysis of Coal to Synthetic Natural Gas Process*; 2009.
- (16) Saidur, R.; Abdelaziz, E. .; Demirbas, A.; Hossain, M. .; Mekhilef, S. A Review on Biomass as a Fuel for Boiler. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2011**, *15*, 2262–2289.
- (17) Guney, M. S. Utilization of Hazelnut Husk as Biomass. *Sustain. Energy Technol. Assessments* **2013**, *4*, 72–77.
- (18) Zakeri, B.; Syri, S. Electrical Energy Storage Systems: A Comparative Life Cycle Cost Analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *42*, 569–596.
- (19) H. A. Kiehne. *Battery Technology Handbook*, Second edi.; Kiehne, H. A., Ed.; New York, Basel: Marcel Dekker Inc.: New York, 2003.
- (20) Wagner, L. *Overview of Energy Storage Methods*; 2007.
- (21) N. Koshizuka, F. Ishikawa, H. Nasu, M. Murakami, K. Matsunaga, S. Saito, O. Saito, Y. Nakamura, H. Yamamoto, R. Takahata, Y. Itoh, H. Ikezawa, M. T. Progress of Superconducting Bearing Technologies for Flywheel Energy Storage Systems. *Phys. C Supercond. its Appl.* **2003**, *386*, 444–450.
- (22) Ioannis, H.; Poullikkas, A. Overview of Current and Future Energy Storage Technologies for Electric Power Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 1513–1522.
- (23) Venkataramani, G.; Parankusam, P.; Ramalingam, V.; Wang, J. A Review on Compressed Air Energy Storage – A Pathway for Smart Grid and Polygeneration. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *62*, 895–907.
- (24) Díaz-González, A. F.; Sumper, B. A.; Gomis-Bellmunt, C. O.; Bianchi, F. D Energy Management of Flywheel-Based Energy Storage Device for Wind Power Smoothing. *Appl. Energy* **2013**, *110*, 207–219.
- (25) Mousavi G, S. M.; Faraji, F.; Majazi, A.; Al-Haddad, K. A Comprehensive Review of Flywheel Energy Storage Systemtechnology. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *67*, 477–490.

-
- (26) Dincer, I. *Thermal Energy Storage: System and Applications*, second edi.; Wiley, 2010.
- (27) Gracia, A. A.; Cabeza, L. F. Phase Change Materials and Thermal Energy Storage for Buildings. *Energy Build.* **2015**, *103*, 414–419.
- (28) Daniel, C. *Handbook of Battery Materials*, Second, Co.; Daniel, C., Besenhard, J. O., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- (29) Rahim, A. H. A.; Tijani, A. S.; Kamarudin, S. K.; Hanapi, S. An Overview of Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzer for Hydrogen Production: Modeling and Mass Transport. *J. Power Sources* **2016**, *309*, 56–65.
- (30) Millet, P. Hydrogen Production by Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis. In *Compendium of Hydrogen Energy*; 2015; 255–286.
- (31) Linden, D.; Reddy, T. B. *Linden's Handbook of Batteries*, Fourth Edi.; McGraw-Hill: New York, 2011.
- (32) García, J. F. *Acumuladores Electroquímicos Fundamentos, Nuevos Desarrollos y Aplicaciones*; Antonio García Brage, Ed.; McGraw-Hill/INTERAMERICANA DE ESPAÑA: España, 1994.
- (33) Díaz-González, F.; Sumper, A.; Gomis-Bellmunt, O.; Villafáfila-Robles, R. A Review of Energy Storage Technologies for Wind Power Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 2154–2171.
- (34) Goswami, D. Y.; Kreith, F. *Energy Conversion*, second edi.; CRC Press, 2017.
- (35) Hall, P. J.; Bain, E. J. Energy-Storage Technologies and Electricity Generation. *Energy Policy* **2008**, *36*, 4352–4355.
- (36) Soloveichik, G. L. Metal-Free Energy Storage. *Nature* **2014**, *505*, 163–165.
- (37) ECS The electrochemical society <https://www.electrochem.org/birth-of-electrochemistry>.
- (38) Moore, T.; Douglas, J. Energy Storage Big Opportunities on a Smaller Scale. *J. EPRI SPRING* **2006**, 16–23.
- (39) McDowall, J. Integrating Energy Storage with Wind Power in Weak Electricity Grids. *J. Power Sources* **2006**, *162*, 959–964.
- (40) Hu, Y.; Yang, J.; Hu, J.; Wang, J.; Liang, S.; Hou, H.; Wu, X.; Liu, B.; Yu, W.; He, X.; Kumar, R. V. Synthesis of Nanostructured PbO@C Composite Derived from Spent Lead-Acid Battery for Next-Generation Lead-Carbon Battery. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705294.
- (41) Moseley, P. T.; Rand, D. A. J.; Monahov, B. Designing Lead-Acid Batteries to Meet Energy and Power Requirements of Future Automobiles. *J. Power Sources* **2012**, *219*, 75–79.
- (42) Pavlov, D.; Petkova, G.; Rogachev, T. Influence of H₂SO₄ Concentration on the Performance of Lead-Acid Battery Negative Plates. *J. Power Sources* **2008**, *175*, 586–594.
- (43) Dawes, C. L. *Electricidad Industrial*, Parte 1.; Editorial Reverte, 1978.
- (44) Baker, J. New Technology and Possible Advances in Energy Storage. *Energy Policy* **2008**, *36*, 4368–4373.
- (45) Joseph, A.; Shahidehpour, M. Battery Storage Systems in Electric Power Systems. In *IEEE Power Engineering Society General Meeting*; 2006; p 8.
- (46) Dell, R. M.; Rand, D. A. J. Energy Storage a Key Technology for Global Energy Sustainability. *J. Power Sources* **2001**, *100*, 2–17.
- (47) Fowler, R. J. *Electricidad; Principios y Aplicaciones*, edición 1.; Reverté: España, 1994.
- (48) Duracell <https://www.duracell.es/somos-duracell/>.
- (49) Dunlop, J.; Giner, J.; Ommering, G. van; Stockel, J. Nickel-Hydrogen Cell. United States, No. US3867199A, 1975.
- (50) Wakihara, M. Recent Developments in Lithium Ion Batteries. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2001**, *33*, 109–134.
- (51) Energizer http://data.energizer.com/pdfs/nickelmetalhydride_appman.pdf.
- (52) Bruce, P. G. Energy Storage beyond the Horizon: Rechargeable Lithium Batteries. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 752–760.
- (53) Zaghbi, K.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Charest, P.; Rodrigues, I.; Mauger, A.; Julien, C. M. Safe and Fast-Charging Li-Ion Battery with Long Shelf Life for Power Applications. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3949–3954.
- (54) Adachi, K.; Tajima, H.; Hashimoto, T.; Kobayashi, K. Development of 16 kWh Power Storage System Applying Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 897–901.
- (55) Rauh, R. D.; Abraham, K. M.; Pearson, G. F.; Surprenant, J. K.; Brummer, S. B.; Corporation, E. I. C. A Lithium / Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 523–527.
- (56) Peled, E.; Gorenshstein, A.; Segal, M.; Sternberg, Y. Rechargeable Lithium-Sulfur Battery (Extended Abstract). *J. Power Sources* **1989**, *26*, 269–271.
- (57) Shim, J.; Striebel, K. A.; Cairns, E. J. The Lithium/Sulfur Rechargeable Cell. *J. Electrochem. Soc.*
-

- 2002**, 149, A1321.
- (58) Mical, L. C.; Abraham, K. M.; Goldman, J. L.; Dempsey, M. D.; Laboratories, E. I. C. Rechargeable Lithium / Vanadium Oxide Cells Utilizing 2Me-THF / LiAsF₆. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 2493.
- (59) Rupich, M. W.; Abraham, K. M. Characterization of Reactions and Products of the Discharge and Forced Overdischarge of Li/SO₂ Cells. *Electrochem. Sci. Technol.* **1982**, 129, 1857–1861.
- (60) Holleck, G. L.; Nguyen, W. T.; Norton. Electrochemical Cell. 4,911,996, 1990.
- (61) Stiles, J. A. R. A New Rechargeable Lithium Battery. *J. Power Sources* **1989**, 26, 233–242.
- (62) Dan, P.; Mengeritski, E.; Geronov, Y.; Aurbach, D.; Weisman, I. Performances and Safety Behaviour of Rechargeable AA-Size Li/LixMnO₂ Cell. *J. Power Sources* **1995**, 54, 143–145.
- (63) Singh, S. K.; Shalu; Balo, L.; Gupta, H.; Singh, V. K.; Tripathi, A. K.; Verma, Y. L.; Singh, R. K. Improved Electrochemical Performance of EMIMFSI Ionic Liquid Based Gel Polymer Electrolyte with Temperature for Rechargeable Lithium Battery. *Energy* **2018**, 150, 890–900.
- (64) Giffin, G. A. Ionic Liquid-Based Electrolytes for “Beyond Lithium” Battery Technologies. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 13378–13389.
- (65) Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Duclot, M. *Fast Ion Conduction in Solids*; Vashista, P., Mundy, J. N., Shenoy, G. K., Eds.; Elsevier: New York, 1979.
- (66) Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Duclot, M. *Extended Abstract of the Second International Meeting on Solind Electrolytes*; St Andrews, Scotland, 1978.
- (67) Yu, X.; Bates, J. B.; Jellison, G. E.; Hart, F. X. A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 524.
- (68) Yue, L.; Ma, J.; Zhang, J.; Zhao, J.; Dong, S.; Liu, Z.; Cui, G.; Chen, L. All Solid-State Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium Ion Batteries. *Energy Storage Mater.* **2016**, 5, 139–164.
- (69) Zhao, Y.; Wu, C.; Peng, G.; Chen, X.; Yao, X.; Bai, Y.; Wu, F.; Chen, S.; Xu, X. A New Solid Polymer Electrolyte Incorporating Li₁₀GeP₂Sa₁₂ into a Polyethylene Oxide Matrix for All-Solid-State Lithium Batteries. *J. Power Sources* **2016**, 301, 47–53.
- (70) Duan, H.; Yin, Y. X.; Zeng, X. X.; Li, J. Y.; Shi, J. L.; Shi, Y.; Wen, R.; Guo, Y. G.; Wan, L. J. In-Situ Plasticized Polymer Electrolyte with Double-Network for Flexible Solid-State Lithium-Metal Batteries. *Energy Storage Mater.* **2018**, 10, 85–91.
- (71) Chen, T.; Kong, W.; Zhang, Z.; Wang, L.; Hu, Y.; Zhu, G.; Chen, R.; Ma, L.; Yan, W.; Wang, Y.; Liu, J.; Jin, Z. Ionic Liquid-Immobilized Polymer Gel Electrolyte with Self-Healing Capability, High Ionic Conductivity and Heat Resistance for Dendrite-Free Lithium Metal Batteries. *Nano Energy* **2018**, 54, 17–25.
- (72) Shi, J.; Xiong, H.; Yang, Y.; Shao, H. Nano-Sized Oxide Filled Composite PEO/PMMA/P(VDF-HFP) Gel Polymer Electrolyte for Rechargeable Lithium and Sodium Batteries. *Solid State Ionics* **2018**, 326, 136–144.
- (73) Fan, W.; Li, N. W.; Zhang, X.; Zhao, S.; Cao, R.; Yin, Y.; Xing, Y.; Wang, J.; Guo, Y. G.; Li, C. A Dual-Salt Gel Polymer Electrolyte with 3D Cross-Linked Polymer Network for Dendrite-Free Lithium Metal Batteries. *Adv. Sci.* **2018**, 5, 1800559.
- (74) Huang, Y.; Huang, Y.; Liu, B.; Cao, H.; Zhao, L.; Song, A.; Lin, Y.; Wang, M.; Li, X.; Zhang, Z. Gel Polymer Electrolyte Based on p(Acrylonitrile-Maleic Anhydride) for Lithium Ion Battery. *Electrochim. Acta* **2018**, 286, 242–251.
- (75) Guo, Q.; Han, Y.; Wang, H.; Sun, W.; Jiang, H.; Zhu, Y.; Zheng, C.; Xie, K. Thermo and Electrochemical-Stable Composite Gel Polymer Electrolytes Derived from Core-Shell Silica Nanoparticles and Ionic Liquid for Rechargeable Lithium Metal Batteries. *Electrochim. Acta* **2018**, 288, 101–107.
- (76) Zuo, T.-T.; Shi, Y.; Wu, X.-W.; Wang, P.-F.; Wang, S.-H.; Yin, Y.-X.; Wang, W.-P.; Ma, Q.; Zeng, X.-X.; Ye, H.; Wen, R.; Guo, Y.-G. Constructing a Stable Lithium Metal–Gel Electrolyte Interface for Quasi-Solid-State Lithium Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 30065–30070.
- (77) Energy Storage Association <http://energystorage.org/energy-storage/technologies/sodium-sulfurnas-batteries>.
- (78) Zheng, X.; Bommier, C.; Luo, W.; Jiang, L.; Hao, Y.; Huang, Y. Sodium Metal Anodes for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries: Applications, Challenges and Solutions. *Energy Storage Mater.* **2019**, 16, 6-23.
- (79) Okuyama, R.; Nomura, E. Relationship between the Total Energy Efficiency of a Sodium-Sulfur Battery System and the Heat Dissipation of the Battery Case. *J. Power Sources* **1999**, 77, 164–169.
- (80) Doeff, M. M.; Visco, S. J.; Yanping, M.; Peng, M.; Lei, D.; De Jonghe, L. C. Thin Film Solid State Sodium Batteries for Electric Vehicles. *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 2205–2210.

-
- (81) Ohi, J. M. *Environmental, Health, and Safety Issues of Sodium-Sulfur Batteries for Electric and Hybrid Vehicles Volume I: Cell and Battery Safety*; 1992.
- (82) Oshima, T.; Kajita, M.; Okuno, A. Development of Sodium-Sulfur Batteries. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2005**, *1*, 269–276.
- (83) Cleaver, B.; Cleaver, D. J.; Littlewood, L.; Demott, D. S. Reversible and Irreversible Heat Effects in ZEBRA Cells. *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 1128–1132.
- (84) Van Zyl, A. Review of the Zebra Battery System Development. *Solid State Ionics*. 1996, pp 883–889.
- (85) Cord-H. Dustmann. Advances in ZEBRA Batteries. *J. Power Sources* **2004**, *127*, 85–92.
- (86) Park, C. W.; Ahn, J. H.; Ryu, H. S.; Kim, K. W. Room Temperature Solid-State Sodium/Sulfur Battery. *Electrochem. Solid State Lett.* **2006**, *9*, A123–A125.
- (87) Yu, X.; Manthiram, A. Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries with Liquid-Phase Sodium Polysulfide Catholytes and Binder-Free Multiwall Carbon Nanotube Fabric Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22952–22959.
- (88) Hartmann, P.; Bender, C. L.; Vračar, M.; Dürr, A. K.; Garsuch, A.; Janek, J.; Adelhelm, P. A Rechargeable Room-Temperature Sodium Superoxide (NaO₂) Battery. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 228–232.
- (89) Jeong, G.; Kim, H.; Sug Lee, H.; Han, Y. K.; Hwan Park, J.; Hwan Jeon, J.; Song, J.; Lee, K.; Yim, T.; Jae Kim, K.; Lee, H.; Kim, Y. J.; Sohn, H. J. A Room Temperature Sodium Rechargeable Battery Using an SO₂-Based Nonflammable Inorganic Liquid Catholyte. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12827.
- (90) Song, J.; Jeong, G.; Lee, A. J.; Park, J. H.; Kim, H.; Kim, Y. J. Dendrite-Free Polygonal Sodium Deposition with Excellent Interfacial Stability in a NaAlCl₄-2SO₂ Inorganic Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 27206–27214.
- (91) Chen, C. Y.; Kiko, T.; Hosokawa, T.; Matsumoto, K.; Nohira, T.; Hagiwara, R. Ionic Liquid Electrolytes with High Sodium Ion Fraction for High-Rate and Long-Life Sodium Secondary Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *332*, 51–59.
- (92) Basile, A.; Ferdousi, S. A.; Makhlooghiazad, F.; Yunis, R.; Hilder, M.; Forsyth, M.; Howlett, P. C. Beneficial Effect of Added Water on Sodium Metal Cycling in Super Concentrated Ionic Liquid Sodium Electrolytes. *J. Power Sources* **2018**, *379*, 344–349.
- (93) Hilder, M.; Howlett, P.; Saurel, D.; Gonzalo, E.; Basile, A.; Armand, M.; Rojo, T.; Kar, M.; R. MacFarlane, D.; Forsyth, M. The Effect of Cation Chemistry on Physicochemical Behaviour of Superconcentrated NaFSI Based Ionic Liquid Electrolytes and the Implications for Na Battery Performance. *Electrochim. Acta* **2018**, *268*, 94–100.
- (94) Song, S.; Dong, Z.; Fernandez, C.; Wen, Z.; Hu, N.; Lu, L. Nanoporous Ceramic-Poly(Ethylene Oxide) Composite Electrolyte for Sodium Metal Battery. *Mater. Lett.* **2019**, *236*, 13–15.
- (95) Rao, M. C.; Koutavarapu, R.; Kumar, K. V. Structural and Electrochemical Properties of ZrO₂ Doped PVP-Na⁺ Based Nanocomposite Polymer Films. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2019**, *89*, 41–50.
- (96) Kim, J. II; Chung, K. Y.; Park, J. H. Design of a Porous Gel Polymer Electrolyte for Sodium Ion Batteries. *J. Memb. Sci.* **2018**, *566*, 122–128.
- (97) Rusca, J. B.; Delgado, J. N. *Química Física II*, 1^o edición.; Editorial Ariel S.A.: España, 2002.
- (98) Battery university <https://batteryuniversity.com/learn/>.
- (99) Jorgensen, W. L.; Ibrahim, M. Structure and Properties of Liquid Ammonia. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3309–3315.
- (100) Lagowski, J. J. Solution Phenomena in Liquid Ammonia. In *Pure and Applied Chemistry*; 1971; Vol. 25, 429–456.
- (101) Sriksirin, P.; Aphornratana, S.; Chungpaibulpatana, S. A Review of Absorption Refrigeration Technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2000**, *5*, 343–372.
- (102) YM, P. Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures: A Generalized Equation of State Approach. *ASHRAE J.* **1990**, *96*, 150–159.
- (103) Barkhordarian, O.; Behbahaninia, A.; Bahrampoury, R. A Novel Ammonia-Water Combined Power and Refrigeration Cycle with Two Different Cooling Temperature Levels. *Energy* **2017**, *120*, 816–826.
- (104) Lee, T. S.; Liu, C. H.; Chen, T. W. Thermodynamic Analysis of Optimal Condensing Temperature of Cascade-Condenser in CO₂/NH₃ Cascade Refrigeration Systems. *Int. J. Refrig.* **2006**, *29*, 1100–1108.
- (105) Person, A. New Developments in Industrial Refrigeration. *ISHRAE J.* **2001**, *43*, 54–58.
- (106) Rolfman, L. *Plant Design Consideration for Cascade Plants. International Congress of Refrigeration, IIR*; Washington DC, 2003.
- (107) Yabusita, T.; T. Kitaura. *CO₂/NH₃ Cascade Refrigeration System*; 2005.
-

- (108) Kim, S. G.; Kim, M. S. Experiment and Simulation on the Performance of an Autocascade Refrigeration System Using Carbon Dioxide as a Refrigerant. *Int. J. Refrig.* **2002**, *25*, 1093–1101.
- (109) Alberto Dopazo, J.; Fernández-Seara, J.; Sieres, J.; Uhía, F. J. Theoretical Analysis of a CO₂-NH₃Cascade Refrigeration System for Cooling Applications at Low Temperatures. *Appl. Therm. Eng.* **2009**, *29*, 1577–1583.
- (110) Fan, Y.; Luo, L.; Souyri, B. Review of Solar Sorption Refrigeration Technologies: Development and Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 1758–1775.
- (111) Kordesch, K.; Hacker, V.; Gsellmann, J.; Cifrain, M.; Faleschini, G.; Enzinger, P.; Fankhauser, R.; Ortner, M.; Muhr, M.; Aronson, R. R. Alkaline Fuel Cells Applications. *J. Power Sources* **2000**, *86*, 162–165.
- (112) Little, D. J.; Smith, III, M. R.; Hamann, T. W. Electrolysis of Liquid Ammonia for Hydrogen Generation. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2775–2781.
- (113) Abd Ali, Z. D.; Allami, S.; Jwad, B. H. *Ammonia as Hydrogen Storage Media, Sustainable Method to Hydrogen Evolution*; 2018.
- (114) Welchman, E.; Thonhauser, T. Decomposition Mechanisms in Metal Borohydrides and Their Ammoniates. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 4084–4092.
- (115) Zamfirescu, C.; Dincer, I. Using Ammonia as a Sustainable Fuel. *J. Power Sources* **2008**, *185*, 459–465.
- (116) Wang, M.; Ouyang, L.; Peng, C.; Zhu, X.; Zhu, W.; Shao, H.; Zhu, M. Synthesis and Hydrolysis of NaZn(BH₄)₃ and Its Ammoniates. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 17012–17020.
- (117) Vitse, F.; Cooper, M.; Botte, G. G. On the Use of Ammonia Electrolysis for Hydrogen Production. *J. Power Sources* **2005**, *142*, 18–26.
- (118) Hanada, N.; Hino, S.; Ichikawa, T.; Suzuki, H.; Takai, K.; Kojima, Y. Hydrogen Generation by Electrolysis of Liquid Ammonia. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7775–7777.
- (119) Modisha, P.; Bessarabov, D. Electrocatalytic Process for Ammonia Electrolysis: A Remediation Technique with Hydrogen Co-Generation. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11*, 6627–6635.
- (120) Lagowski, J. J. The Chemistry of Liquid Ammonia. *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 752.
- (121) Xu, M.; Zhang, Y.; Que, W.; Song, X.; Zhou, C.; Yang, S. Reduction of Manganese Dioxide by Dissolved Lithium in Liquid Ammonia for Li–Mn–O Spinel. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 3438–3442.
- (122) Tu, J.; Wang, W.; Jiao, S.; Hou, J.; Huang, K.; Zhu, H. Electrochemical Performance of Si@TiN Composite Anode Synthesized in a Liquid Ammonia for Lithium-Ion Batteries. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 863–867.
- (123) Bernard, L.; Demortier, A.; Lelieur, J. P.; Lepoutre, G.; Roodenbeke, F. t'Kint de. Applications of Metal-Ammonia Solutions to Secondary Batteries. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3833–3837.
- (124) Blytas, G. C.; Kertesz, D. J.; Daniels, F. Concentrated Solutions in Liquid Ammonia: Solubility of NaNO₃ and KBr and Other Salts; Vapor Pressures of LiNO₃-NH₃ Solutions. 1961.
- (125) Herlem, M.; Székely, M.; Sutter, E.; Mathieu, C.; Gonçalves, A. M.; Caillot, E.; Herlem, G.; Fahys, B. Liquid Ammoniates: Nonaqueous Electrolytes for Electrochromism. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2967–2973.
- (126) Rockenfeller, U. System for Low Temperature Refrigeration and Chill Storage Using Ammoniated Complex Compound. CA1332597 C, 1994.
- (127) Martínez-Tejeda, F.; Pilatowsky, I.; Best, R.; Meza-Cruz, O.; Gómez, V. H.; Cadenas, E.; Romero, R. J. Experimental Barium Chloride-Ammonia Cooling Cycle Study at Low Generation Temperatures. *Appl. Therm. Eng.* **2018**, *141*, 751–761.
- (128) Garousi Farshi, L.; Asadi, S. Ammonia Lithium Nitrate and Ammonia Sodium Thiocyanate Double Effect Absorption Refrigeration Systems: Thermodynamic Analysis. *Appl. Therm. Eng.* **2018**, *138*, 374–385.
- (129) Jain, I. P.; Jain, P.; Jain, A. Novel Hydrogen Storage Materials: A Review of Lightweight Complex Hydrides. *J. Alloys Compd.* **2010**, *503*, 303–339.
- (130) Yan, Y.; Remhof, A.; Rentsch, D.; Lee, Y. S.; Whan Cho, Y.; Züttel, A. Is Y₂(B₁₂H₁₂)₃ the Main Intermediate in the Decomposition Process of Y(BH₄)₃? *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5234–5236.
- (131) Huang, J.; Ouyang, L.; Gu, Q.; Yu, X.; Zhu, M. Metal-Borohydride-Modified Zr(BH₄)₄•8NH₃: Lower Temperature Dehydrogenation Yielding Highly Pure Hydrogen. *Chem. A Eur. J.* **2015**, *21*, 14931–14936.
- (132) Huang, J.; Tan, Y.; Gu, Q.; Ouyang, L.; Yu, X.; Zhu, M. Ammonia Borane Modified Zirconium Borohydride Octaammoniate with Enhanced Dehydrogenation Properties. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5299–5304.
- (133) Badoz-Lambling, J.; Bardin, M.; Bernard, C.; Fahys, B.; Herlem, M.; Thiebault, A.; Robert, G. New Battery Electrolytes for Low and High Temperatures: Liquid and Solid Ammoniates for High

- Energy Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 587–591.
- (134) Fahys, B.; Herlem, M. Lithium Nitrate and Lithium Trifluoromethanesulfonate Ammoniates for Electrolytes in Lithium Batteries. *J. Power Sources* **1991**, *34*, 183–188.
- (135) Goncalves, A. M.; Tran-Van, P.; Herlem, G.; Kwa, E.; Fahys, B.; Herlem, M. New Potential Candidates for Redox Battery Using Liquid Ammoniates: Na^+/Na and Ag^+/Ag . *Port. Electrochim. Acta* **2006**, *26*, 117–127.
- (136) Zhang, T.; Wang, Y.; Song, T.; Miyaoka, H.; Shinzato, K.; Miyaoka, H.; Ichikawa, T.; Shi, S.; Zhang, X.; Isobe, S.; Hashimoto, N.; Kojima, Y. Ammonia, a Switch for Controlling High Ionic Conductivity in Lithium Borohydride Ammoniates. *Joule* **2018**, *2*, 1522–1533.
- (137) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011**, *334*, 928–935.
- (138) Pan, H.; Hu, Y.-S.; Chen, L. Room-Temperature Stationary Sodium-Ion Batteries for Large-Scale Electric Energy Storage. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2338–2360.
- (139) Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3529–3614.
- (140) Nishi, Y. Lithium Ion Secondary Batteries; Past 10 Years and the Future. *J. Power Sources* **2001**, *100*, 101–106.
- (141) Zu, C. X.; Li, H. Thermodynamic Analysis on Energy Densities of Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2614–2624.
- (142) S. M. Kimball. *USGS Mineral Commodities Summaries*; 2016.
- (143) Nayak, P. K.; Yang, L.; Brehm, W.; Adelhelm, P. From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 102–120.
- (144) Slater, M. D.; Kim, D.; Lee, E.; Johnson, C. S. Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 947–958.
- (145) Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Phys. B+C* **1980**, *99*, 81–85.
- (146) Nagelberg, A. S.; Worrell, W. L. A Thermodynamic Study of Sodium-Intercalated TaS_2 and TiS_2 . *J. Solid State Chem.* **1979**, *29*, 345–354.
- (147) Parant, J.-P.; Olazcuaga, R.; Devalette, M.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Sur Quelques Nouvelles Phases de Formule Na_xMnO_2 ($x \leq 1$). *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 1–11.
- (148) Adelhelm, P.; Hartmann, P.; Bender, C. L.; Busche, M.; Eufinger, C.; Janek, J. From Lithium to Sodium: Cell Chemistry of Room Temperature Sodium–air and Sodium–sulfur Batteries. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1016–1055.
- (149) Wang, T.; Su, D.; Shanmukaraj, D.; Rojo, T.; Armand, M.; Wang, G. Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries: Considerations on Crystal Structures and Sodium Storage Mechanisms. *Electrochem. Energy Rev.* **2018**, *1*, 200–237.
- (150) Muñoz-Márquez, M. Á.; Saurel, D.; Gómez-Cámer, J. L.; Casas-Cabanas, M.; Castillo-Martínez, E.; Rojo, T. Na-Ion Batteries for Large Scale Applications: A Review on Anode Materials and Solid Electrolyte Interphase Formation. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700463.
- (151) Delmas, C.; Braconnier, J.-J.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Electrochemical Intercalation of Sodium in Na_xCoO_2 Bronzes. *Solid State Ionics* **1981**, *3–4*, 165–169.
- (152) Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11636–11682.
- (153) Chayambuka, K.; Mulder, G.; Danilov, D. L.; Notten, P. H. L. Sodium-Ion Battery Materials and Electrochemical Properties Reviewed. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1800079.
- (154) Ma, X.; Chen, H.; Gerbrand Ceder. Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO_2 . *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1307–A1312.
- (155) Kumakura, S.; Tahara, Y.; Kubota, K.; Chihara, K.; Komaba, S. Sodium and Manganese Stoichiometry of P2-Type $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 12760–12763.
- (156) Zhan, P.; Wang, S.; Yuan, Y.; Jiao, K.; Jiao, S. Facile Synthesis of Nanorod-like Single Crystalline $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ for High Performance Sodium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1028–A1032.
- (157) Yoshida, H.; Yabuuchi, N.; Komaba, S. $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ as High Energy and Power Positive Electrode for Na-Ion Batteries. *Electrochem. commun.* **2013**, *34*, 60–63.
- (158) Vassilaras, P.; Toumar, A. J.; Ceder, G. Electrochemical Properties of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ as a Cathode Material for Na-Ion Batteries. *Electrochem. commun.* **2014**, *38*, 79–81.
- (159) Komaba, S.; Yabuuchi, N.; Nakayama, T.; Ogata, A.; Ishikawa, T.; Nakai, I. Study on the Reversible Electrode Reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a Rechargeable Sodium-Ion Battery. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6211–6220.
- (160) Hasa, I.; Buchholz, D.; Passerini, S.; Scrosati, B.; Hassoun, J. High Performance

- $\text{Na}_{0.5}[\text{Ni}_{0.23}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.63}]\text{O}_2$ Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400083.
- (161) Aragón, M. J.; Lavela, P.; Ortiz, G.; Alcántara, R.; Tirado, J. L. Nanometric $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ with Controlled Morphology as Cathode for Sodium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2017**, *724*, 465–473.
- (162) Sauvage, F.; Laffont, L.; Tarascon, J.-M.; Baudrin, E. Study of the Insertion/Deinsertion Mechanism of Sodium into $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3289–3294.
- (163) Cao, Y.; Xiao, L.; Wang, W.; Choi, D.; Nie, Z.; Yu, J.; Saraf, L. V.; Yang, Z.; Liu, J. Reversible Sodium Ion Insertion in Single Crystalline Manganese Oxide Nanowires with Long Cycle Life. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3155–3160.
- (164) Arai, H.; Okada, S.; Sakurai, Y.; Yamaki, J. I. Cathode Performance and Voltage Estimation of Metal Trihalides. *J. Power Sources* **1997**, *68*, 716–719.
- (165) Yamada, Y.; Doi, T.; Tanaka, I.; Okada, S.; Yamaki, J. Liquid-Phase Synthesis of Highly Dispersed NaFeF_3 Particles and Their Electrochemical Properties for Sodium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4837–4841.
- (166) Fang, Y.; Xiao, L.; Qian, J.; Ai, X.; Yang, H.; Cao, Y. Mesoporous Amorphous FePO_4 Nanospheres as High-Performance Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3539–3543.
- (167) Mao, J.; Luo, C.; Gao, T.; Fan, X.; Wang, C. Scalable Synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Porous Hollow Spheres as a Cathode for Na-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10378–10385.
- (168) Saravanan, K.; Mason, C. W.; Rudola, A.; Wong, K. H.; Balaya, P. The First Report on Excellent Cycling Stability and Superior Rate Capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for Sodium Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 444–450.
- (169) Duan, W.; Zhu, Z.; Li, H.; Hu, Z.; Zhang, K.; Cheng, F.; Chen, J. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Core-Shell Nanocomposites for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8668–8675.
- (170) Feng, P.; Wang, W.; Wang, K.; Cheng, S.; Jiang, K. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Synthesized by a Facile Solid-Phase Method Assisted with Agarose as a High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10261–10268.
- (171) Aragón, M. J.; Lavela, P.; Alcántara, R.; Tirado, J. L. Effect of Aluminum Doping on Carbon Loaded $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, *180*, 824–830.
- (172) Klee, R.; Lavela, P.; Aragón, M. J.; Alcántara, R.; Tirado, J. L. Enhanced High-Rate Performance of Manganese Substituted $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ as Cathode for Sodium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *313*, 73–80.
- (173) Rui, X.; Sun, W.; Wu, C.; Yu, Y.; Yan, Q. An Advanced Sodium-Ion Battery Composed of Carbon Coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ in a Porous Graphene Network. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6670–6676.
- (174) Barpanda, P.; Lander, L.; Nishimura, S. I.; Yamada, A. Polyanionic Insertion Materials for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703055.
- (175) Recham, N.; Chotard, J.-N.; Dupont, L.; Djellab, K.; Armand, M.; Tarascon, J.-M. Ionothermal Synthesis of Sodium Based Fluorophosphate Cathode Materials. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A993–A999.
- (176) Barpanda, P.; Oyama, G.; Nishimura, S.; Chung, S.-C.; Yamada, A. A 3.8-V Earth-Abundant Sodium Battery Electrode. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4358.
- (177) Zheng, X.; Bommier, C.; Luo, W.; Jiang, L.; Hao, Y.; Huang, Y. Sodium Metal Anodes for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries: Applications, Challenges and Solutions. *Energy Storage Mater.* **2019**, *16*, 6–23.
- (178) Wei Seh, Z.; Li, W.; Cha, J. J.; Zheng, G.; Yang, Y.; McDowell, M. T.; Hsu, P.-C.; Cui, Y. Sulphur– TiO_2 Yolk–shell Nanoarchitecture with Internal Void Space for Long-Cycle Lithium–sulphur Batteries. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1331.
- (179) Wang, J.; Yang, J.; Nuli, Y.; Holze, R. Room Temperature Na/S Batteries with Sulfur Composite Cathode Materials. *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 31–34.
- (180) Zhu, J.; Zou, J.; Cheng, H.; Gu, Y.; Lu, Z. High Energy Batteries Based on Sulfur Cathode. *Green Energy Environ.* **2018**, doi.org/10.1016/j.gee.2018.07.001, 1–15.
- (181) Xu, X.; Zhou, D.; Qin, X.; Lin, K.; Kang, F.; Li, B.; Shanmukaraj, D.; Rojo, T.; Armand, M.; Wang, G. A Room-Temperature Sodium–sulfur Battery with High Capacity and Stable Cycling Performance. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3870.
- (182) Ma, D.; Li, Y.; Yang, J.; Mi, H.; Luo, S.; Deng, L.; Yan, C.; Rauf, M.; Zhang, P.; Sun, X.; Ren, X.; Li, J.; Zhang, H. New Strategy for Polysulfide Protection Based on Atomic Layer Deposition of TiO_2 onto Ferroelectric-Encapsulated Cathode: Toward Ultrastable Free-Standing Room Temperature Sodium–Sulfur Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 14–16.

-
- (183) Wang, S.; Wang, L.; Zhu, Z.; Hu, Z.; Zhao, Q.; Chen, J. All Organic Sodium-Ion Batteries with $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 5892–5896.
- (184) Zhu, Z.; Hong, M.; Guo, D.; Shi, J.; Tao, Z.; Chen, J. All-Solid-State Lithium Organic Battery with Composite Polymer Electrolyte and Pillar[5]Quinone Cathode. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16461–16464.
- (185) Luo, Z.; Liu, L.; Zhao, Q.; Li, F.; Chen, J. An Insoluble Benzoquinone-Based Organic Cathode for Use in Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 12561–12565.
- (186) Wu, Y.; Zeng, R.; Nan, J.; Shu, D.; Qiu, Y.; Chou, S. L. Quinone Electrode Materials for Rechargeable Lithium/Sodium Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700278.
- (187) Luo, W.; Allen, M.; Raju, V.; Ji, X. An Organic Pigment as a High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400554.
- (188) Häupler, B.; Wild, A.; Schubert, U. S. Carbonyls: Powerful Organic Materials for Secondary Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1402034.
- (189) Zhao, Q.; Lu, Y.; Chen, J. Advanced Organic Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601792.
- (190) Ge, P.; Foulletier, M. Electrochemical Intercalation of Sodium in Graphite. *Solid State Ionics* **1988**, *28–30*, 1172–1175.
- (191) Raccichini, R.; Varzi, A.; Passerini, S.; Scrosati, B. The Role of Graphene for Electrochemical Energy Storage. *Nat. Mater.* **2014**, *14*, 271.
- (192) Jache, B.; Adelhelm, P. Use of Graphite as a Highly Reversible Electrode with Superior Cycle Life for Sodium-Ion Batteries by Making Use of Co-Intercalation Phenomena. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 10169–10173.
- (193) Stevens, D. A.; Dahn, J. R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1271–1273.
- (194) Stevens, D. A.; Dahn, J. R. The Mechanism of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A803–A811.
- (195) Cabello, M.; Bai, X.; Chyrka, T.; Ortiz, G. F.; Lavela, P.; Alcántara, R.; Tirado, J. L. On the Reliability of Sodium Co-Intercalation in Expanded Graphite Prepared by Different Methods as Anodes for Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A3804–A3813.
- (196) Xiao, B.; Rojo, T.; Li, X. Hard Carbon as Sodium-Ion Battery Anodes: Progress and Challenges. *ChemSusChem* **2018**, *11*, DOI:10.1002/cssc.201801879 (1-13).
- (197) Kim, H.; Hong, J.; Yoon, G.; Kim, H.; Park, K. Y.; Park, M. S.; Yoon, W. S.; Kang, K. Sodium Intercalation Chemistry in Graphite. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2963–2969.
- (198) Wen, Y.; He, K.; Zhu, Y.; Han, F.; Xu, Y.; Matsuda, I.; Ishii, Y.; Cumings, J.; Wang, C. Expanded Graphite as Superior Anode for Sodium-Ion Batteries. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4033.
- (199) Nobuhara, K.; Nakayama, H.; Nose, M.; Nakanishi, S.; Iba, H. First-Principles Study of Alkali Metal-Graphite Intercalation Compounds. *J. Power Sources* **2013**, *243*, 585–587.
- (200) Graphene, E.; Mayou, D.; Li, T.; Hass, J.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; Heer, W. A. De. *Electronic Confinement And*; 2006; Vol. 312.
- (201) Balogun, M. S.; Luo, Y.; Qiu, W.; Liu, P.; Tong, Y. A Review of Carbon Materials and Their Composites with Alloy Metals for Sodium Ion Battery Anodes. *Carbon N. Y.* **2016**, *98*, 162–178.
- (202) Wang, S.; Xia, L.; Yu, L.; Zhang, L.; Wang, H.; Lou, X. W. (David). Free-Standing Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber Films: Integrated Electrodes for Sodium-Ion Batteries with Ultralong Cycle Life and Superior Rate Capability. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *6*, 1502217.
- (203) Guo, S.; Yi, J.; Sun, Y.; Zhou, H. Recent Advances in Titanium-Based Electrode Materials for Stationary Sodium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2978–3006.
- (204) Senguttuvan, P.; Rouse, G.; Seznec, V.; Tarascon, J.-M.; Palacín, M. R. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4109–4111.
- (205) González, J. R.; Alcántara, R.; Nacimiento, F.; Tirado, J. L. Improving the Electrochemistry of Anatase for Sodium Ion Batteries by Using Self-Organized TiO_2 Nanotubes Prepared by Anodization under Variable Voltage. *ECS Trans. Electrochem. Soc.* **2014**, *62*, 45–56.
- (206) González, J. R.; Alcántara, R.; Nacimiento, F.; Ortiz, G. F.; Tirado, J. L.; Zhecheva, E.; Stoyanova, R. Long-Length Titania Nanotubes Obtained by High-Voltage Anodization and High-Intensity Ultrasonication for Superior Capacity Electrode. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20182–20190.
- (207) Yan, D.; Pan, L. A New Sodium Storage Mechanism of TiO_2 for Sodium Ion Batteries. *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 464–468.
- (208) Liu, Y.; Zhao, F.; Li, J.; Li, Y.; McLeod, J. A.; Liu, L. Influence of Crystal Phase on TiO_2 Nanowire Anodes in Sodium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 20005–20013.
- (209) Bella, F.; Muñoz-García, A. B.; Meligrana, G.; Lambertini, A.; Destro, M.; Pavone, M.; Gerbaldi, C.
-

- Unveiling the Controversial Mechanism of Reversible Na Storage in TiO₂ Nanotube Arrays: Amorphous versus Anatase TiO₂. *Nano Res.* **2017**, *10*, 2891–2903.
- (210) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- (211) Song, W.; Zhao, H.; Wang, L.; Liu, S.; Li, Z. Co-Doping Nitrogen/Sulfur through a Solid-State Reaction to Enhance the Electrochemical Performance of Anatase TiO₂ Nanoparticles as a Sodium-Ion Battery Anode. *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 316–321.
- (212) Hwang, J. Y.; Myung, S. T.; Lee, J. H.; Abouimrane, A.; Belharouak, I.; Sun, Y. K. Ultrafast Sodium Storage in Anatase TiO₂ Nanoparticles Embedded on Carbon Nanotubes. *Nano Energy* **2015**, *16*, 218–226.
- (213) Xiong, H.; Slater, M. D.; Balasubramanian, M.; Johnson, C. S.; Rajh, T. Amorphous TiO₂ Nanotube Anode for Rechargeable Sodium Ion Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2560–2565.
- (214) Tsiamtsouri, M. A.; Allan, P. K.; Pell, A. J.; Stratford, J. M.; Kim, G.; Kerber, R. N.; Magusin, P. C. M. M.; Jefferson, D. A.; Grey, C. P. Exfoliation of Layered Na-Ion Anode Material Na₂Ti₃O₇ for Enhanced Capacity and Cyclability. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 1505–1516.
- (215) Muñoz-Márquez, M. A.; Zarrabeitia, M.; Castillo-Martínez, E.; Eguía-Barrio, A.; Rojo, T.; Casas-Cabanas, M. Composition and Evolution of the Solid-Electrolyte Interphase in Na₂Ti₃O₇ Electrodes for Na-Ion Batteries: XPS and Auger Parameter Analysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 7801–7808.
- (216) Xu, J.; Ma, C.; Balasubramanian, M.; Meng, Y. S. Understanding Na₂Ti₃O₇ as an Ultra-Low Voltage Anode Material for a Na-Ion Battery. *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 12564.
- (217) Zarrabeitia, M.; Nobili, F.; Muñoz-Márquez, M. A.; Rojo, T.; Casas-Cabanas, M. Direct Observation of Electronic Conductivity Transitions and Solid Electrolyte Interphase Stability of Na₂Ti₃O₇ electrodes for Na-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *330*, 78–83.
- (218) Li, H.; Fei, H.; Liu, X.; Yang, J.; Wei, M. In Situ Synthesis of Na₂Ti₇O₁₅ Nanotubes on a Ti Net Substrate as a High Performance Anode for Na-Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9298–9300.
- (219) Rudola, A.; Saravanan, K.; Mason, C. W.; Balaya, P. Na₂Ti₃O₇: An Intercalation Based Anode for Sodium-Ion Battery Applications. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2653–2662.
- (220) Klein, F.; Jache, B.; Bhide, A.; Adelhalm, P. Conversion Reactions for Sodium-Ion Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15876–15887.
- (221) López, M. C.; Aragón, M. J.; Ortiz, G. F.; Lavela, P.; Alcántara, R.; Tirado, J. L. High Performance Full Sodium-Ion Cell Based on a Nanostructured Transition Metal Oxide as Negative Electrode. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 14879–14885.
- (222) Hariharan, S.; Saravanan, K.; Ramar, V.; Balaya, P. A Rationally Designed Dual Role Anode Material for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries: Case Study of Eco-Friendly Fe₃O₄. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2945–2953.
- (223) Rahman, M. M.; Glushenkov, A. M.; Ramireddy, T.; Chen, Y. Electrochemical Investigation of Sodium Reactivity with Nanostructured Co₃O₄ for Sodium-Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5057–5060.
- (224) Lu, Y. C.; Ma, C.; Alvarado, J.; Kidera, T.; Dimov, N.; Meng, Y. S.; Okada, S. Electrochemical Properties of Tin Oxide Anodes for Sodium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *284*, 287–295.
- (225) Wang, Y. X.; Lim, Y. G.; Park, M. S.; Chou, S. L.; Kim, J. H.; Liu, H. K.; Dou, S. X.; Kim, Y. J. Ultrafine SnO₂ Nanoparticle Loading onto Reduced Graphene Oxide as Anodes for Sodium-Ion Batteries with Superior Rate and Cycling Performances. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 529–534.
- (226) Douglas, A.; Carter, R.; Oakes, L.; Share, K.; Cohn, A. P.; Pint, C. L. Ultrafine Iron Pyrite (FeS₂) Nanocrystals Improve Sodium-Sulfur and Lithium-Sulfur Conversion Reactions for Efficient Batteries. *ACS Nano* **2015**, *9*, 11156–11165.
- (227) Jiang, Y.; Feng, Y.; Xi, B.; Kai, S.; Mi, K.; Feng, J.; Zhang, J.; Xiong, S. Ultrasmall SnS₂ nanoparticles Anchored on Well-Distributed Nitrogen-Doped Graphene Sheets for Li-Ion and Na-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10719–10726.
- (228) Kim, S. O.; Manthiram, A. The Facile Synthesis and Enhanced Sodium-Storage Performance of a Chemically Bonded CuP₂/C Hybrid Anode. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4337–4340.
- (229) Mao, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C. Building Self-Healing Alloy Architecture for Stable Sodium-Ion Battery Anodes: A Case Study of Tin Anode Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 7147–7155.
- (230) Zhang, W.; Dahbi, M.; Amagasa, S.; Yamada, Y.; Komaba, S. Iron Phosphide as Negative Electrode Material for Na-Ion Batteries. *Electrochem. commun.* **2016**, *69*, 11–14.
- (231) Kim, Y.; Kim, Y.; Choi, A.; Woo, S.; Mok, D.; Choi, N.-S.; Jung, Y. S.; Ryu, J. H.; Oh, S. M.; Lee,

-
- K. T. Tin Phosphide as a Promising Anode Material for Na-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4139–4144.
- (232) Qian, J.; Chen, Y.; Wu, L.; Cao, Y.; Ai, X.; Yang, H. High Capacity Na-Storage and Superior Cyclability of Nanocomposite Sb/C Anode for Na-Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2012**, *4*, 7070–7072.
- (233) Luo, W.; Bommier, C.; Jian, Z.; Li, X.; Carter, R.; Vail, S.; Lu, Y.; Lee, J.-J.; Ji, X. Low-Surface-Area Hard Carbon Anode for Na-Ion Batteries via Graphene Oxide as a Dehydration Agent. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 2626–2631.
- (234) Wang, J. W.; Liu, X. H.; Mao, S. X.; Huang, J. Y. Microstructural Evolution of Tin Nanoparticles during in Situ Sodium Insertion and Extraction. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5897–5902.
- (235) Li, Z.; Ding, J.; Mitlin, D. Tin and Tin Compounds for Sodium Ion Battery Anodes: Phase Transformations and Performance. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1657–1665.
- (236) Qian, J.; Wu, X.; Cao, Y.; Ai, X.; Yang, H. High Capacity and Rate Capability of Amorphous Phosphorus for Sodium Ion Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 4633–4636.
- (237) Kim, Y.; Park, Y.; Choi, A.; Choi, N. S.; Kim, J.; Lee, J.; Ryu, J. H.; Oh, S. M.; Lee, K. T. An Amorphous Red Phosphorus/Carbon Composite as a Promising Anode Material for Sodium Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3045–3049.
- (238) Hu, L.; Zhu, X.; Du, Y.; Li, Y.; Zhou, X.; Bao, J. A Chemically Coupled Antimony/Multilayer Graphene Hybrid as a High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8138–8145.
- (239) Zhao, Y.; Manthiram, A. High-Capacity, High-Rate Bi–Sb Alloy Anodes for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3096–3101.
- (240) Arnaiz, M.; Gómez-Cámer, J. L.; Ajuria, J.; Bonilla, F.; Acebedo, B.; Jáuregui, M.; Goikolea, E.; Galceran, M.; Rojo, T. High Performance Titanium Antimonide TiSb₂ Alloy for Na-Ion Batteries and Capacitors. *Chem. Mater.* **2018**, DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02639.
- (241) Liu, J.; Wen, Y.; van Aken, P. A.; Maier, J.; Yu, Y. Facile Synthesis of Highly Porous Ni–Sn Intermetallic Microcages with Excellent Electrochemical Performance for Lithium and Sodium Storage. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6387–6392.
- (242) Baggetto, L.; Carroll, K. J.; Hah, H.-Y.; Johnson, C. E.; Mullins, D. R.; Unocic, R. R.; Johnson, J. A.; Meng, Y. S.; Veith, G. M. Probing the Mechanism of Sodium Ion Insertion into Copper Antimony Cu₂Sb Anodes. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7856–7864.
- (243) Baggetto, L.; Hah, H. Y.; Johnson, C. E.; Bridges, C. A.; Johnson, J. A.; Veith, G. M. The Reaction Mechanism of FeSb₂ as Anode for Sodium-Ion Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9538–9545.
- (244) Zhao, L.; Zhao, J.; Hu, Y.-S.; Zhou, Z.; Armand, M.; Chen, L. Disodium Terephthalate (Na₂C₈H₄O₄) as High Performance Anode Material for Low-Cost Room Temperature Sodium-Ion Battery. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 962–965.
- (245) Gomez, I.; Leonet, O.; Alberto Blazquez, J.; Grande, H. J.; Mecerreyes, D. Poly(Anthraquinonyl Sulfides): High Capacity Redox Polymers for Energy Storage. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 419–424.
- (246) Deng, W.; Liang, X.; Wu, X.; Qian, J.; Cao, Y.; Ai, X.; Feng, J.; Yang, H. A Low Cost, All-Organic Na-Ion Battery Based on Polymeric Cathode and Anode. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2671.
- (247) Bommier, C.; Ji, X. Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes. *Small* **2018**, *14*, 1703576.
- (248) Skundin, A. M.; Kulova, T. L.; Yaroslavtsev, A. B. Sodium-Ion Batteries (a Review). *Russ. J. Electrochem.* **2018**, *54*, 113–152.
- (249) Kajita, T.; Itoh, T. Ether-Based Solvents Significantly Improved Electrochemical Performance for Na-Ion Batteries with Amorphous GeOxanodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 1003–1009.
- (250) Ponrouch, A.; Monti, D.; Boschini, A.; Steen, B.; Johansson, P.; Palacín, M. R. Non-Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 22–42.
- (251) Eshetu, G. G.; Martínez-Ibañez, M.; Sánchez-Diez, E.; Gracia, I.; Li, C.; Rodríguez-Martínez, L. M.; Rojo, T.; Zhang, H.; Armand, M. Electrolyte Additives for Room-Temperature, Sodium-Based, Rechargeable Batteries. *Chem. - An Asian J.* **2018**, *13*, 2770–2780.
- (252) Komaba, S.; Ishikawa, T.; Yabuuchi, N.; Murata, W.; Ito, A.; Ohsawa, Y. Fluorinated Ethylene Carbonate as Electrolyte Additive for Rechargeable Na Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4165–4168.
- (253) Iermakova, D. I.; Dugas, R.; Palacín, M. R.; Ponrouch, A. On the Comparative Stability of Li and Na Metal Anode Interfaces in Conventional Alkyl Carbonate Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A7060–A7066.
- (254) Cheng, X. B.; Zhang, Q. Dendrite-Free Lithium Metal Anodes: Stable Solid Electrolyte Interphases for High-Efficiency Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 7207–7209.
-

- (255) Jäckle, M.; Groß, A. Microscopic Properties of Lithium, Sodium, and Magnesium Battery Anode Materials Related to Possible Dendrite Growth. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 174710.
- (256) Bommier, C.; Leonard, D.; Jian, Z.; Stickle, W. F.; Greaney, P. A.; Ji, X. New Paradigms on the Nature of Solid Electrolyte Interphase Formation and Capacity Fading of Hard Carbon Anodes in Na-Ion Batteries. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1600449.
- (257) Service, R. F. The Battery Builder. *Science*. **2016**, *352*, 1046–1049.
- (258) Monti, D.; Ponrouch, A.; Palacín, M. R.; Johansson, P. Towards Safer Sodium-Ion Batteries via Organic Solvent/Ionic Liquid Based Hybrid Electrolytes. *J. Power Sources* **2016**, *324*, 712–721.
- (259) Vélez, J. F.; Álvarez, L. V.; del Río, C.; Herradón, B.; Mann, E.; Morales, E. Imidazolium-Based Mono and Dicationic Ionic Liquid Sodium Polymer Gel Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2017**, *241*, 517–525.
- (260) Brissot, C.; Rosso, M.; Chazalviel, J.-N.; Lascaud, S. Dendritic Growth Mechanisms in Lithium/Polymer Cells. *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 925–929.
- (261) Cao, R.; Mishra, K.; Li, X.; Qian, J.; Engelhard, M. H.; Bowden, M. E.; Han, K. S.; Mueller, K. T.; Henderson, W. A.; Zhang, J. G. Enabling Room Temperature Sodium Metal Batteries. *Nano Energy* **2016**, *30*, 825–830.
- (262) Lee, J.; Lee, Y.; Lee, J.; Lee, S. M.; Choi, J. H.; Kim, H.; Kwon, M. S.; Kang, K.; Lee, K. T.; Choi, N. S. Ultraconcentrated Sodium Bis(Fluorosulfonyl)Imide-Based Electrolytes for High Performance Sodium Metal Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 3723–3732.
- (263) Zhao, Y.; Goncharova, L. V.; Andrew, L.; Qian, S.; Hossein, Y.; Biqiong, W.; Wei, X.; Ruying, L.; Xueliang, S. Superior Stable and Long Life Sodium Metal Anodes Achieved by Atomic Layer Deposition. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606663.
- (264) Wei, S.; Choudhury, S.; Xu, J.; Nath, P.; Tu, Z.; Archer, L. A. Highly Stable Sodium Batteries Enabled by Functional Ionic Polymer Membranes. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605512.
- (265) Wang, A.; Hu, X.; Tang, H.; Zhang, C.; Liu, S.; Yang, Y. W.; Yang, Q. H.; Luo, J. Processable and Moldable Sodium-Metal Anodes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 11921–11926.
- (266) Hou, W.; Guo, X.; Shen, X.; Amine, K.; Yu, H.; Lu, J. Solid Electrolytes and Interfaces in All-Solid-State Sodium Batteries: Progress and Perspective. *Nano Energy* **2018**, *52*, 279–291.
- (267) Zhou, W.; Li, Y.; Xin, S.; Goodenough, J. B. Rechargeable Sodium All-Solid-State Battery. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 52–57.
- (268) Zhang, Z.; Zhang, Q.; Ren, C.; Luo, F.; Ma, Q.; Hu, Y. S.; Zhou, Z.; Li, H.; Huang, X.; Chen, L. A Ceramic/Polymer Composite Solid Electrolyte for Sodium Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15823–15828.

Capítulo 2. Desarrollo Experimental



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.1. Síntesis de los electrolitos.....	121
2.1.1. Síntesis de electrolitos inorgánicos	122
2.1.2. Síntesis de electrolitos orgánicos. Uso de aditivos	124
2.2. Preparación del electrodo de sodio.....	125
2.3. Preparación del electrodo de trabajo	127
2.3.1. Preparación del cátodo orgánico	128
2.3.1.1. Preparación de los electrodos basados en sulfuro de poliantraquinona: PAQS	133
2.3.1.2. Preparación de los electrodos basados en azul de indantrona: IB	137
2.3.2. Preparación y síntesis del cátodo inorgánico: nanoestructuras de TiO ₂	139
2.4. Celdas electroquímicas y trabajo en atmósfera inerte	144
2.5. Técnicas de caracterización electroquímicas.....	148
2.5.1. Voltametría cíclica.....	150
2.5.2. Cronoamperometría potenciostática	154
2.5.3. Cronopotenciometría galvanostática: Carga-descarga	155
2.5.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica	157
2.6. Técnicas de caracterización espectroscópicas	161
2.6.1. Difracción de Rayos X.....	161
2.6.2. Espectroscopía Raman.....	163
2.7. Técnicas de caracterización microscópicas	166
2.7.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	168
2.7.2. Espectroscopía de dispersión de energía de Rayos X (EDX).....	170
2.7.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	172
2.8. Otras técnicas de caracterización	174
2.8.1. Ángulo de contacto	174
2.8.2. Viscosidad	176
2.8.3. Densidad.....	178
2.8.4. Conductividad	179
2.8.5. Temperatura de ebullición	180
2.9. Bibliografía.....	181

2.1. Síntesis de los electrolitos

El electrolito es una parte fundamental en un sistema electroquímico puesto que permite la transferencia de carga electrónica durante los procesos de oxidación y reducción del material activo así como el transporte de carga entre el ánodo y el cátodo. En el contexto de las baterías de sodio metálico, la composición del electrolito es crucial para una larga ciclabilidad del dispositivo, ya que en muchos casos reacciona el sodio metálico, formando sobre él una capa poco conductora o incluso aislante que dificulta el transporte de carga. En el desarrollo de esta tesis se han abordado diferentes estrategias con objeto de conseguir un electrolito donde el sodio metálico sea químicamente estable y con un crecimiento no dendrítico. Para ello se han sintetizado nuevos electrolitos inorgánicos basados en amoníaco líquido (amoniatos)¹⁻³ o en SO₂ líquido (NaAlCl₄·4SO₂),⁴⁻⁶ al igual que también se han empleado electrolitos orgánicos comunes dentro del contexto de las baterías de Na a los que se les ha añadido un aditivo azufrado (SO₂ líquido o sulfolano) con objeto de mejorar el depósito de Na metálico. La Figura 2.1 muestra un diagrama de los diferentes electrolitos empleados. Seguidamente se describe la preparación de cada uno de los ellos.

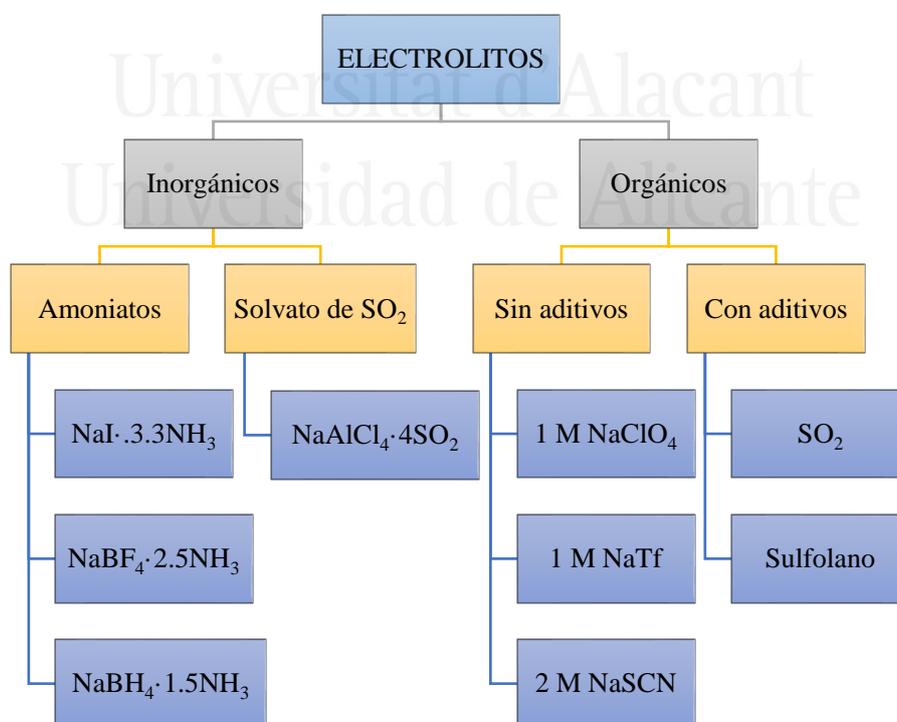


Figura 2.1. Diagrama de los electrolitos empleados en esta tesis.

2.1.1. Síntesis de electrolitos inorgánicos.

Síntesis de los electrolitos basados en amoníaco líquido: amoniatos.

La síntesis de los electrolitos basados en amoníaco líquido se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito por Herlem y colaboradores.² Las sales de sodio se secaron en una estufa a vacío a 120 °C durante 24 horas antes de su uso. Después, un exceso de amoníaco (100-130 mL, Air Liquid, 99.9%) fue condensado sobre las sales de sodio NaI, NaBH₄ o NaBF₄ a -50 °C. Para 100 g de amoniato se pesaron 72.77 g de NaI (99.6 %, Prolabo), 72.09 g de NaBF₄ (98 %, Sigma Aldrich) o 59.73 g de NaBH₄ (98 %, Sigma Aldrich) en un balón de reacción limpio y seco de 250 mL y se creó una atmósfera inerte de nitrógeno. Se mantuvo la disolución bajo agitación magnética hasta que toda la sal de sodio se disolvió a una temperatura de -50 °C. La disolución resultante es incolora. El proceso de purificación se llevó a cabo mediante la adición de una pieza de sodio metálico (aproximadamente un cubo de 0.5 cm de arista) (Sigma Aldrich, 99.95 % almacenado en queroseno). El sodio se disolvió en el exceso de amoníaco líquido generando una disolución de electrones solvatados de un característico color azul intenso, reduciéndose impurezas como el agua y el oxígeno. Finalmente, se dejó que la disolución (incolora) alcanzara poco a poco la temperatura ambiente o de ebullición de los amoniatos. La composición de cada uno de los electrolitos se determinó mediante pesada y se obtuvieron las siguientes fórmulas: NaI·3.3NH₃, NaBF₄·2.5NH₃ y NaBH₄·1.5NH₃.⁷ La Figura 2.2 muestra una secuencia de imágenes del procedimiento para la síntesis de los amoniatos. Las propiedades físico-químicas de estos electrolitos vienen detalladas en el Capítulo 3.

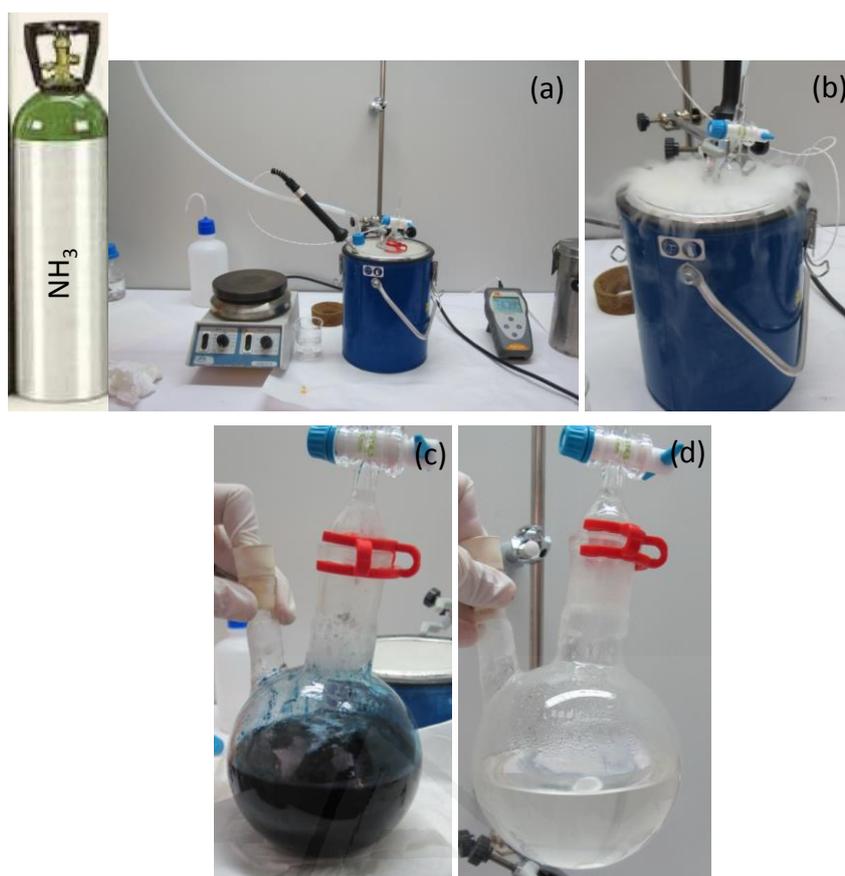


Figura 2.2. Procedimiento experimental para la síntesis de los amoniatos: (a, b) fases iniciales de la síntesis, enfriamiento del sistema y condensación del amoníaco, (c) formación de los electrones solvatados, (d) aspecto final de los electrolitos.

Síntesis del electrolito basado en SO_2 líquido: $NaAlCl_4 \cdot 4SO_2$.

La síntesis del solvato de SO_2 se realizó siguiendo un procedimiento similar al descrito para los amoniatos. Para preparar 10 mL de este electrolito, se condensaron inicialmente 45 mL de SO_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ en un balón de reacción limpio, seco y en atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadieron 2.61 g de NaCl (previamente secado en estufa a vacío a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h) y seguidamente, se añadieron 6 g de $AlCl_3$ (99.99 %, Sigma Aldrich) en fracciones de 1 g cada media hora. La disolución se mantuvo bajo agitación magnética durante dos horas a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ hasta que todas las sales se disolvieron por completo. Finalmente, se dejó que el electrolito alcanzara temperatura ambiente lentamente. La composición final del solvato se determinó mediante pesada obteniendo un líquido de composición: $NaAlCl_4 \cdot 4SO_2$. La Figura 2.3 muestra el aspecto final del solvato de SO_2 . Los detalles acerca de la electroquímica de este electrolito aparecen en el Capítulo 4.

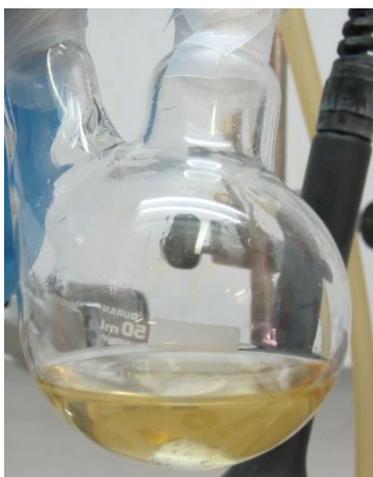


Figura 2.3. Aspecto final del electrolito $\text{NaAlCl}_4 \cdot 4\text{SO}_2$

2.1.2. Síntesis de electrolitos orgánicos. Uso de aditivos.

A pesar de que los electrolitos inorgánicos presentados son mucho más económicos que los electrolitos orgánicos convencionales, presentan el inconveniente de que tienen una elevada presión de vapor a temperatura ambiente, lo que limita su aplicabilidad. Por esta razón, en el contexto de esta tesis se han realizado diferentes formulaciones basadas en electrolitos orgánicos incluyendo el uso de aditivos para la mejora del depósito de Na metálico. Como sales de sodio se han empleado tanto sales inorgánicas como orgánicas, y como aditivos se han empleado pequeñas fracciones molares de SO_2 líquido y de sulfolano.

La preparación de los electrolitos orgánicos sin aditivos se llevó a cabo mediante la disolución de la cantidad correspondiente de la sal de sodio en el volumen apropiado del disolvente orgánico bajo agitación magnética a temperatura ambiente durante una noche en el interior de una caja de guantes ($[\text{O}_2] < 0.5\text{ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}] < 0.5\text{ ppm}$). El SO_2 y el sulfolano se añadieron como aditivo en pequeñas fracciones molares que oscilan entre 0.02 y 0.20. Ambos se añadieron al electrolito orgánico una vez éste se había formado. El SO_2 se añadió con una micropipeta previa condensación a $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez añadido el aditivo, se agitó la disolución durante una hora a temperatura ambiente. Se observó que la disolución adquiría cierta coloración amarillenta tras la adición del aditivo.

Todas las sales de sodio se secaron en una estufa a vacío a 120 °C durante al menos 24 horas antes de su uso. A los disolventes orgánicos se les colocó una cantidad del 10 % en peso de tamiz molecular durante una noche antes de su uso. El tamiz molecular se activó previamente a 200 °C a vacío durante 72 horas y fue almacenado en atmósfera inerte en el interior de una caja de guantes hasta su uso. La tabla 2.1 muestra las especificaciones de cada uno de los reactivos empleados.

Tabla 2.1. Especificaciones de los reactivos empleados.

Reactivo	Especificaciones
Tamiz molecular	0.3 nm, Sigma Aldrich
NaI	99.6 %, Prolabo
NaFSI	99.7 %, Solvionic
NaSCN	≥ 98%, Fluka
NaClO ₄	98%, Sigma Aldrich
NaCF ₃ SO ₃	98 %, TCI
DOL	99.8 % (anhidro), Sigma Aldrich
DME	99.8 % (anhidro), Sigma Aldrich
PC	99.8 % (anhidro), Sigma Aldrich
SO ₂	99 %, Air Liquid
Sulfolano	99 %, Sigma Aldrich

2.2. Preparación del electrodo de sodio.

Todos los materiales propuestos en esta tesis han sido caracterizados empleando como contraelectrodo sodio metálico. Este contraelectrodo bien ha podido ser una lámina de sodio metálico comercial, o bien se ha generado por electrodeposito sobre un sustrato metálico a partir de los electrolitos previamente descritos.

La preparación del contraelectrodo o ánodo de Na metálico comercial es sencilla y consiste en moldear manualmente un trozo de este metal. Cuando el contraelectrodo se va a emplear en una celda de tres electrodos, (sección 2.4) el Na, que viene en forma de lingotes, se corta en forma de prisma de 0.3 x 0.3 x 2.5 cm, aproximadamente. En el caso de que se vaya a emplear para la celda de dos electrodos *Split cell* (sección 2.4), el lingote de sodio se corta en láminas y se extiende hasta conseguir un espesor de 1-1.5 mm aproximadamente.

Después se corta en discos de 1 cm de diámetro con la ayuda de un sacabocados. Finalmente, si el contraelectrodo de Na se genera por medio de un electrodeposito, es necesario el uso de un sustrato que actúe como colector metálico. En el desarrollo de esta tesis se han estudiado diferentes sustratos con objeto de encontrar el que fuera más favorable para permitir un depósito de sodio homogéneo, uniforme y libre de dendritas, lo que viene determinado por su afinidad para tener interacciones favorables con el sodio. La Tabla 2.2 muestra los sustratos empleados.

Tabla 2.2. Sustratos empleados y sus especificaciones.

Sustrato	Especificaciones
Al recubierto con carbón de 80 μm (Al/C grueso)	99.9 %, MTI Battery
Al recubierto con carbón de 1 μm (Al/C delgado o Al/C)	99.9 %, MTI Battery
Lámina de grafito 130 μm	99.8 %, Alfa Aesar
Sn	98.8%, 0.2mm, Goodfellow
Cu	99%, 0.1mm, Goodfellow
Ni	99%, 0.1mm, Goodfellow
Acero inoxidable	MTI Battery

El Sn es un elemento que se ha estudiado en repetidas ocasiones como ánodo para una batería de ion Na ya que es capaz de formar una aleación con el Na (Na-Sn).⁸⁻¹⁰ El Cu es un metal susceptible de ser oxidado a potenciales positivos, pero dado que se va a emplear como soporte para el ánodo, esto no resulta ser un inconveniente, además, se han descrito interacciones favorables; entre el Na y el Cu.¹¹ El Ni, el acero y el Al/C son materiales que se emplean con frecuencia en el contexto de las baterías y, a pesar de que no hay muchas referencias acerca de las interacciones entre el sodio y estos sustratos, se han probado también como soporte para el proceso de electrodeposito de sodio metálico.^{12,13}

Antes de llevar a cabo los experimentos electroquímicos, los sustratos metálicos se limpiaron a nivel de superficie en un baño de ultrasonidos a intervalos de 15 minutos, empleando acetona y etanol como disolventes y después de dejaron secar al aire. El Al/C se utilizó sin ningún tratamiento previo. La superficie del Cu metálico fue tratada adicionalmente con papel de lija de grano 600 y aclarada con agua en un baño de

ultrasonidos. Finalmente, se introdujo el cobre en una disolución 1 M de HCl durante 15 minutos y se volvió a aclarar en un baño de ultrasonidos empleando agua y acetona, también a intervalos de 15 minutos. A continuación, el Cu se secó bajo una corriente de N₂ y se guardó en una caja de guantes con una concentración de O₂ y H₂O menor a 1 ppm.

En un estudio preliminar de cada uno de los sustratos, el electrodepósito de Na se realizó mediante cronoamperometría, aplicando un potencial de -0.1 V vs. Na⁺/Na durante 100 s en una celda electroquímica de tres electrodos, empleando sodio metal como electrodo de referencia y contraelectrodo. Un estudio más profundo del depósito de Na sobre Cu se realizó en la *Split cell* empleando una lámina de Na como contraelectrodo. Las especificaciones de cada una de las celdas se detallan en la sección 2.4 de este capítulo. Las técnicas electroquímicas empleadas para el desarrollo de la tesis aparecen en la sección 2.5 de este capítulo.

2.3. Preparación del electrodo de trabajo.

En el desarrollo de esta tesis se han empleado dos tipos de materiales activos en el cátodo: materiales de naturaleza orgánica y materiales de naturaleza inorgánica. En cuanto a los materiales orgánicos, se ha estudiado el sulfuro de poliantraquinona (PAQS por sus siglas en inglés, *polyantraquinonyl sulfide*) y el azul de indantrona (IB por sus siglas en inglés, *Indanthrone Blue*). Como material inorgánico se ha estudiado el TiO₂. El método de preparación del electrodo de trabajo varía en función de la naturaleza del mismo. A continuación, se detallan las técnicas empleadas para la preparación de los electrodos. La Figura 2.4 muestra un diagrama donde se representan las técnicas empleadas para la preparación de los electrodos en función de su naturaleza.

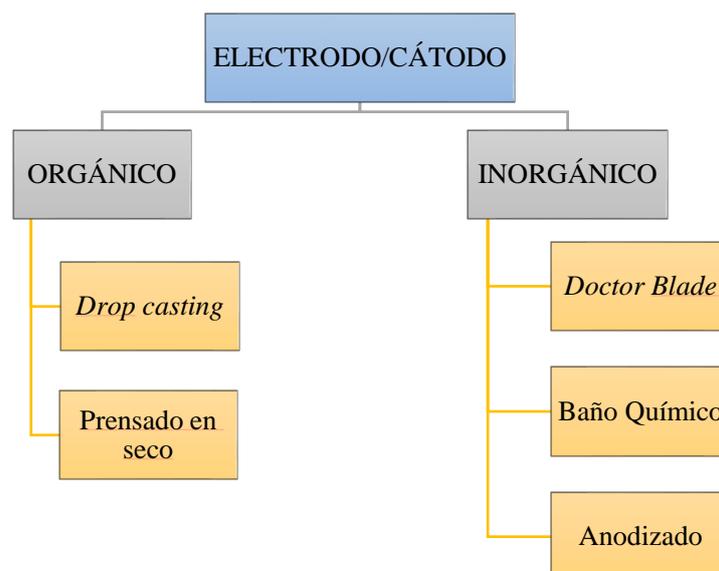


Figura 2.4. Técnicas empleadas para la elaboración del electrodo de trabajo en función de la naturaleza del material activo (relacionado con el punto 2 de la Figura 2.5).

A continuación, se describen las técnicas empleadas para la preparación de los electrodos tanto orgánicos como inorgánicos, junto con la formulación de cada uno de los electrodos.

2.3.1. Preparación del cátodo orgánico.

Generalmente, los cátodos desarrollados dentro del contexto de las baterías secundarias de sodio están constituidos por tres componentes: material activo, aditivo conductor y aglomerante. El material activo es el que sufre el proceso redox en el sistema y le confiere capacidad al dispositivo, el aditivo conductor aporta conductividad a la mezcla con el material activo, creando además canales por donde los iones pueden ser transportados, (generalmente es carbón conductor) y, finalmente, el aglomerante tiene la función de sinterizar los otros dos componentes y facilitar su adhesión al sustrato conductor o colector de corriente, influye en la estabilidad mecánica del electrodo de trabajo, y suele ser un polímero orgánico.^{14,15,16} En la mayoría de los casos la proporción de cada uno de los componentes en el cátodo sigue la tendencia: material activo > aditivo conductor > aglomerante. Es importante que exista una distribución homogénea de estas partículas para que exista una buena interacción entre todos los componentes el cátodo.

Por esta razón el modo de preparación del electrodo de trabajo juega un papel importante en su respuesta electroquímica.

En el contexto de esta tesis, se han empleado diferentes técnicas y metodologías tanto para mejorar la distribución de las partículas que componen el cátodo, como para la síntesis del mismo. La Figura 2.5 muestra un esquema resumen con los tres pasos que se han seguido para la elaboración de los electrodos orgánicos, junto con las técnicas empleadas en cada caso. Seguidamente se da una descripción de cada una de ellas.

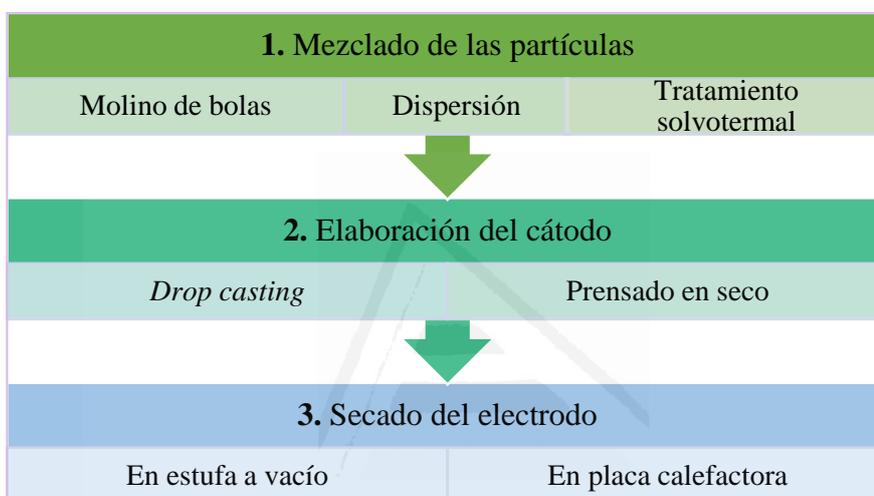


Figura 2.5. Esquema los tres pasos seguidos para la preparación del cátodo junto con las técnicas empleadas en cada caso.

(1). Mezclado de las partículas/componentes: este proceso se ha realizado mediante un mezclado físico de los componentes en un molino planetario de bolas (Figura 2.6) mediante la dispersión de las partículas en un disolvente, generalmente orgánico, o bien mediante un tratamiento solvotermal de las partículas, del material activo y del aditivo conductor.

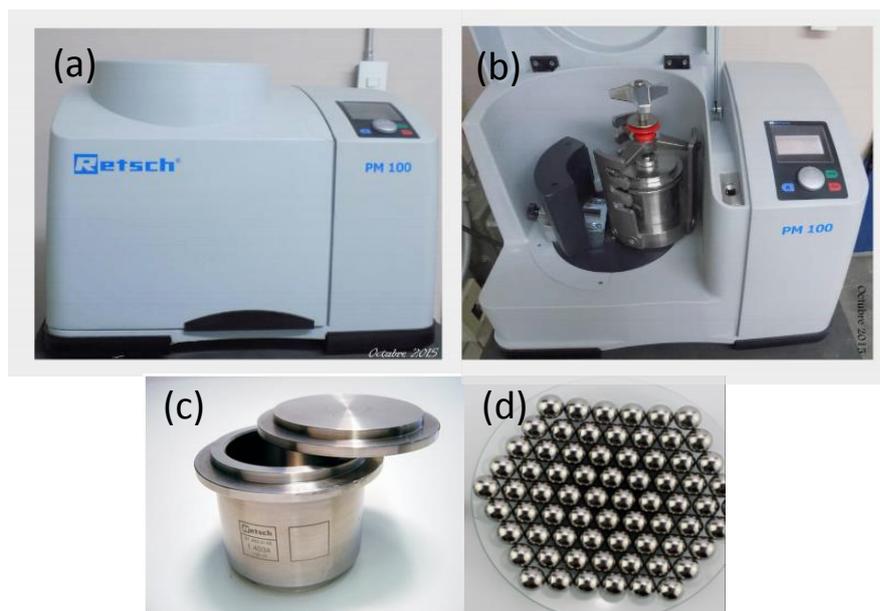


Figura 2.6. Molino planetario Retsch PM 100 (a) apariencia cerrado, (b) apariencia abierto, (c) jarra de molienda y (d) bolas para la molienda.

El molino planetario de bolas permite llevar a cabo procesos de trituración y mezcla de partículas para conseguir muestras homogéneas de tamaño de grano fino. Dependiendo de las condiciones de trabajo, es decir, velocidad en rpm y tiempo de mezclado, se obtendrá una morfología y tamaño de partícula determinado y una homogeneidad en la muestra en función de su naturaleza. El molino planetario Retsch PM 100 permite hacer moliendas desde 100 hasta 500 rpm con tiempos desde 00:00:01 hasta 99:59:59. Además, permite invertir el giro de la molienda, lo cual permite que las partículas no queden aglomeradas en una parte del recipiente (más información en www.retsch.es). En el desarrollo de esta tesis se han utilizado diferentes condiciones con objeto de conseguir una mezcla homogénea; se han utilizado velocidades de 100, 350 y 500 rpm con tiempos de mezclado que varían desde 1 a 5 horas. El volumen de la vasija para la molienda es de 50 mL (Figura 2.6(c)) y se llena hasta un tercio de su volumen con las bolas de acero mostradas en la Figura 2.6(d) para realizar la molienda. Dado que el tamaño de partícula de los componentes cuando se va a realizar la mezcla ya es pequeño, es suficiente emplear 350 rpm durante 1h (con inversión de giro de 20 segundos) para conseguir una mezcla homogénea para una cantidad total de masa de 200 mg.

El mezclado de las partículas por dispersión consiste en homogeneizar éstas empleando un disolvente orgánico. En el desarrollo de esta tesis se ha utilizado N-metil-

2-pirrolidona (NMP) como disolvente para el azul de indantrona como material activo, y etanol para el sulfuro de poliantraquinona. En ambos casos, la concentración fue de 100 mg de mezcla sólida por cada 3 mL de disolvente. Para generar la dispersión de partículas, la mezcla se mantuvo bajo agitación magnética durante al menos 4 h a temperatura ambiente hasta que se alcanzó un alto grado de homogeneidad. En todos los casos la viscosidad de la dispersión aumentó considerablemente.

Finalmente, la unión de material activo y aditivo conductor también se llevó a cabo por un tratamiento solvotermal, con objeto de formar una estructura estable entre el material activo y el aditivo conductor, y mejorar con ello tanto la estabilidad química como electroquímica del material activo mediante la formación de interacciones favorables entre ambos compuestos.¹⁷ El tratamiento solvotermal se llevó a cabo mediante la mezcla física (en un mortero de ágata) de 0.64 g de material activo y 0.46 g de aditivo conductor para un ratio 7/5 o bien, de 0.5 g de material activo y 0.5 g de aditivo conductor para un ratio 5/5. Una vez obtenida la mezcla íntima de partículas, se añadió a la mezcla 10 mL de NMP, y se agitó la muestra durante 4 h a temperatura ambiente. Seguidamente, se trasvasó la mezcla a un autoclave de 50 mL y se calentó a 180 °C durante una noche (12 horas). El producto resultante fue extremadamente viscoso. Éste se filtró y se lavó con abundante agua destilada y acetona hasta que las aguas de filtrado fueron incoloras. El producto final se secó en una estufa a vacío a 100 °C durante 12 h.

(2). Preparación del electrodo de trabajo: para la elaboración del electrodo de trabajo se han empleado dos técnicas: *drop casting* y prensado en seco.

La técnica *drop casting* consiste en depositar un cierto volumen de una dispersión precursora sobre el sustrato en un área delimitada.¹⁸ Esta es una técnica sencilla con la que se puede controlar el espesor del electrodo a partir de la concentración de la dispersión. A partir de disoluciones diluidas se pueden obtener capas finas de depósito y viceversa. También es posible generar un electrodo grueso mediante el depósito de capas sucesivas sobre el mismo sustrato. La Figura 2.7(a) muestra el procedimiento para hacer un electrodo por la técnica *drop casting*.

La técnica de prensado en seco consiste en depositar una cierta cantidad del polvo seco sobre el sustrato conductor y, seguidamente, ejercer sobre él una cierta presión empleando para ello una prensa hidráulica. Esta técnica permite crear electrodos de

manera rápida y sencilla evitando en uso de disolventes, sin embargo, el espesor del depósito podría no ser homogéneo en toda la superficie del electrodo. La Figura 2.7(b) muestra el proceso de elaboración de un electrodo por la técnica de prensado en seco. La Figura 2.7(c) muestra una imagen de la prensa hidráulica empleada junto con el molde que contiene el electrodo de trabajo durante el prensado. La prensa es de Unicraft WPP 10 TE y puede aplicar presiones en un rango comprendido entre 0.5 ton y 18 ton (ton son toneladas métricas). Generalmente, en esta tesis se han aplicado presiones sobre 1 cm² de área, que es el área general de los electrodos.

(3). Secado del electrodo de trabajo: el último paso para la elaboración del electrodo del trabajo es el secado del mismo; todos los electrodos se sometieron a un tratamiento térmico suave para eliminar restos de disolvente y/o humedad. Este proceso de secado se llevó a cabo a 60 °C en una placa calefactora en el interior de la caja de guantes para los electrodos preparados por *drop casting*. Cuando los electrodos se prepararon por la técnica de prensado en seco, los electrodos se secaron en una estufa a vacío a 80 °C. En ambos casos el tratamiento térmico se realizó durante una noche (aproximadamente 12 horas).

En el contexto de las baterías, podemos encontrar una gran variedad de procedimientos de preparación de cátodos. Algunos de estos cátodos son lo suficientemente autoconsistentes como para no necesitar un colector de corriente o sustrato. Sin embargo, los materiales empleados en esta tesis no cumplen ese requisito y es necesario el uso de un sustrato que sostenga al material catódico. Los sustratos empleados en esta tesis para la elaboración del cátodo han sido: lámina de aluminio recubierta con 1 μm de carbón (Al/C delgado), lámina de aluminio recubierta con 80 μm de carbón (Al/C grueso) y lámina de grafito (ver Tabla 2.2). A continuación, se dan detalles más específicos acerca de cómo se han preparado los electrodos de PAQS e IB y la composición específica de cada uno de ellos.

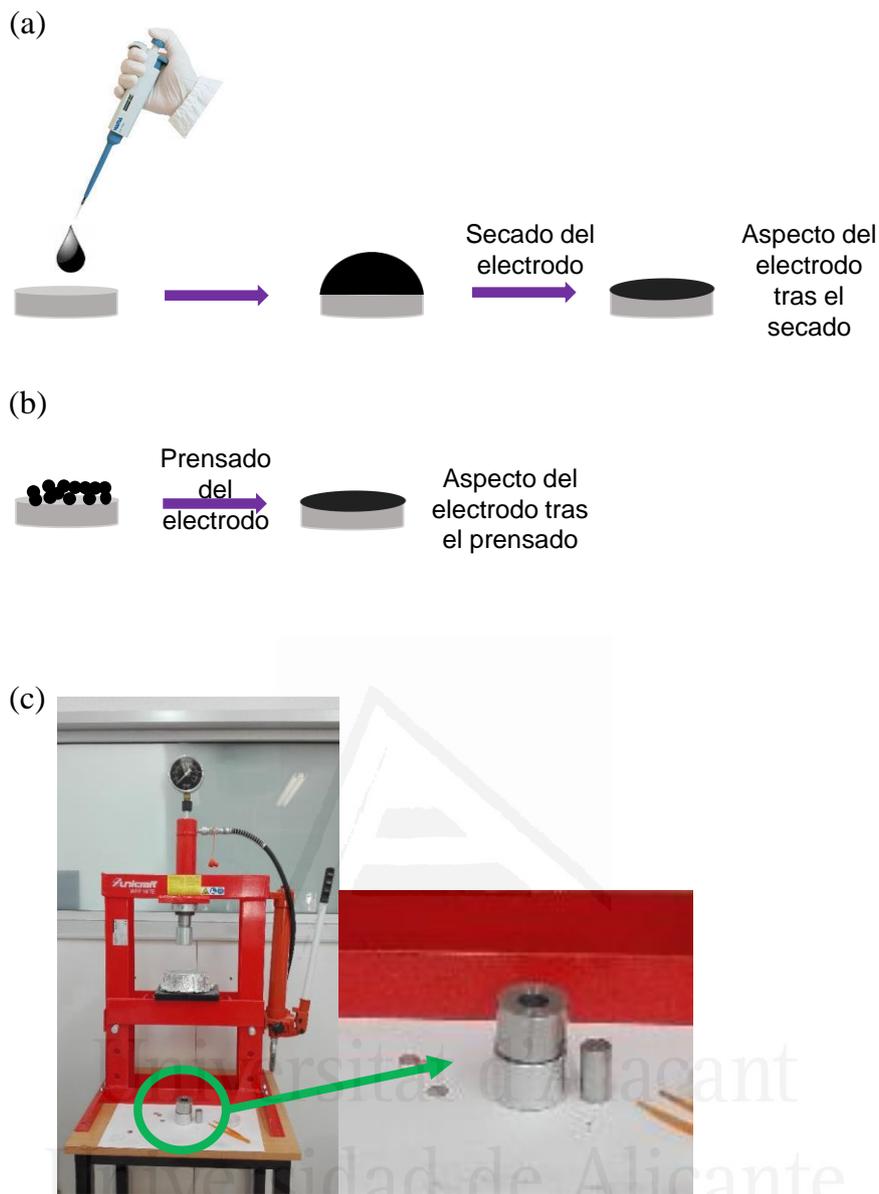


Figura 2.7. (a) Preparación del electrodo por la técnica drop casting; (b) preparación del electrodo por la técnica de prensado en seco; (c) Prensa hidráulica Unicraft WPP 10 TE; la imagen de la derecha corresponde al molde que contiene al electrodo de trabajo durante el proceso de prensado.

2.3.1.1. Preparación de los electrodos basados en sulfuro de poliantraquinona: PAQS.

Los polímeros orgánicos con capacidad redox constituyen una opción como materiales activos en las baterías de ion o metal sodio: presentan diversidad estructural y pueden acomodar grandes cantidades de iones sodio. A continuación, se describe el

procedimiento experimental para la síntesis del PAQS y cómo se han preparado los electrodos basados en este material.

La síntesis del PAQS se llevó a cabo mediante una reacción de condensación polimérica entre Na_2S anhidro y 1,5-dicloroantraquinona.¹⁹ En primer lugar, el $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($7 < x < 9$, Sigma Aldrich) fue deshidratado en un horno a vacío en cuatro pasos sucesivos: (1) 4 h a 50 °C; (2) 4 h a 80 °C; (3) 2 h a 120 °C; (4) 2 h a 160 °C. A continuación, una cantidad estequiométrica de 1,5-dicloroantraquinona (96 %, Sigma Aldrich) se añadió junto con 20 mL de NMP. La mezcla reactiva se mantuvo bajo agitación magnética durante 10 h a 150 °C en un baño de aceite. La Figura 2.8 muestra las imágenes del proceso de síntesis del PAQS. Una vez finalizado el tiempo de reacción, el producto se filtró y se lavó con agua destilada hasta que en las aguas de filtrado no quedaron restos de iones Cl^- (para ello se empleó AgNO_3 como indicador). Finalmente, el producto se lavó con acetona y se secó a 120 °C en un horno a vacío durante una noche (aproximadamente 12 h). La imagen del aspecto del PAQS seco se muestra en la Figura 2.9.

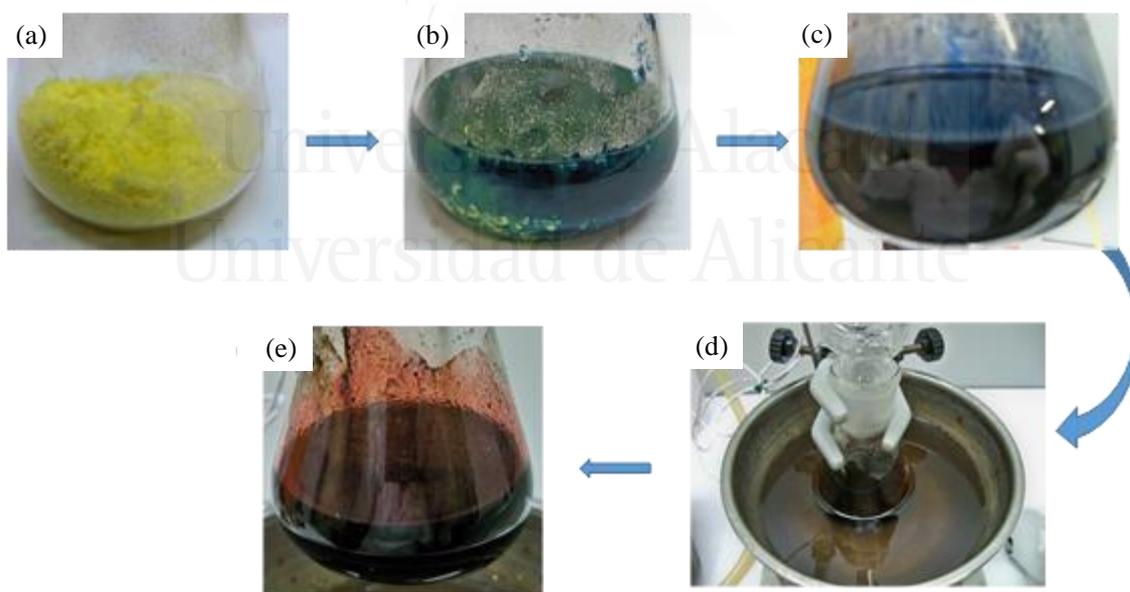


Figura 2.8. Proceso para la síntesis de PAQS: (a) Mezclado físico de Na_2S y 1,5-dicloroantraquinona; (b y c) adición de NMP y agitación durante unos minutos; (d) calentamiento de la disolución en un baño de aceite; (e) Aspecto de la disolución tras el tiempo de reacción.



Figura 2.9. Aspecto final de PAQS después del proceso de secado a 120 °C a vacío durante una noche.

Una vez sintetizado el compuesto PAQS se procedió a su molienda para la reducción del tamaño de partícula. Primero se molió la muestra en un mortero de ágata manualmente durante unos minutos. Después, se introdujo en el molino planetario de bolas bajo las condiciones de 100 rpm durante 3 h con inversión de giro cada 10 segundos. Seguidamente se prepararon los electrodos basados en PAQS siguiendo tres procedimientos que vienen resumidos en la Tabla 2.3. En la columna “descripción” se citan las técnicas empleadas para el mezclado de las partículas junto con la técnica empleada para la elaboración del electrodo. En la columna “secado” se indica el tratamiento térmico realizado sobre el electrodo.

Tabla 2.3. Procedimientos empleados para la preparación de los cátodos orgánicos.

Procedimiento	Descripción	Secado
(1)	Molino de bolas + prensado en seco	80 °C en estufa a vacío durante 12 h
(2)	Molino de bolas + <i>drop casting</i>	60 °C en placa calefactora durante 12 h
(3)	Tratamiento solvotermal + prensado en seco	80 °C en estufa a vacío durante 12 h

Preparación de los electrodos de PAQS siguiendo el procedimiento (1):

Con este método, el PAQS, el carbón conductor y el aglomerante se mezclaron en el molino de bolas a 350 rpm durante 1 h con inversión de giro cada 20 segundos. Con una prensa hidráulica se ejerce una cierta presión sobre el electrodo de trabajo durante la elaboración del mismo (8 mg de mezcla de partículas sobre 1 cm² de sustrato). Esta

presión ejercida trae como consecuencia una disminución de la porosidad en la superficie del electrodo, de tal modo que a mayor presión ejercida menor será la porosidad. Este efecto dificulta la mojabilidad, provocando en muchos casos el agrietamiento de la superficie del electrodo cuando éste entra en contacto con el electrolito. En algunos casos, incluso puede llegar a producirse una desestructuración total del electrodo. Por este motivo, es necesario conocer cuál es la presión mínima requerida para obtener un electrodo mecánicamente estable pero lo suficientemente poroso como para permitir una buena mojabilidad.

En el desarrollo de esta tesis se han realizado múltiples combinaciones variando el aditivo conductor y el aglomerante, e incluso la proporción de cada uno de los componentes en el electrodo de PAQS, con objeto de optimizar la respuesta electroquímica del mismo. También se realizó un estudio acerca de la presión óptima que requiere el electrodo de PAQS con la técnica de prensado en seco. Por otro lado, también se realizó un estudio acerca del efecto que tiene la naturaleza del aditivo conductor y del aglomerante en la respuesta electroquímica del PAQS. En el Capítulo 5 de esta tesis se muestran las combinaciones realizadas junto con la respuesta electroquímica de los electrodos preparados por este procedimiento.

Preparación de los electrodos de PAQS siguiendo el procedimiento (2):

Con esta metodología los componentes del cátodo **PAQS**, **NTs** y **PTFE** se mezclaron en una proporción **60 : 30 : 10** en el molino de bolas a 350 rpm durante 1 h. A continuación, 100 mg de la mezcla se añadieron sobre 3 mL de etanol y se agitó la mezcla durante 4 h. El electrodo de trabajo se preparó depositando 0.12 mL de esta dispersión sobre un sustrato colector de Al/C de 1 cm² por la técnica *drop casting*. El electrodo de trabajo se secó en una placa calefactora a 60 °C durante 12 h. En este caso, tanto la preparación de la dispersión, como de los electrodos así como su secado se llevaron a cabo en el interior de la caja de guantes para una concentración de O₂ y H₂O < 0.5 ppm. La caracterización electroquímica de cada uno de ellos se da con detalle en el Capítulo 5.

Preparación de los electrodos de PAQS siguiendo el procedimiento (3):

Con esta metodología se abordó primero un tratamiento solvotermal del material activo y del aditivo conductor que en este caso fueron nanotubos de carbón (NTs) (NTs, multi-walled, O.D.* L 6-9 nm * 5 μ , > 95%, Sigma Aldrich) en una proporción 7/5, y se procedió como se describe en la sección 2.3.1 para el tratamiento solvotermal. Una vez el producto estuvo seco, se mezcló con el aglomerante generando una dispersión en NMP. La dispersión se mantuvo bajo agitación magnética durante 4 h. Por cada 100 mg de mezcla se añadieron 3 mL de disolvente. Los electrodos se prepararon mediante la técnica *drop casting*, depositando 0.12 mL de la dispersión sobre el sustrato Al/C de 1 cm². Finalmente, el electrodo se secó en la placa calefactora a 60 °C durante 12 h antes de su uso. La composición del electrodo de PAQS fue **PAQS/NTs (7/5) : PVDF 90 : 10**. La caracterización electroquímica de estos electrodos de PAQS se muestra con detalle en el Capítulo 5.

2.3.1.2. Preparación de los electrodos basados en azul de indantrona: IB.

El colorante azul de indantrona fue adquirido en Proquimac PFC (Barcelona-España), y se ha empleado en esta tesis como material activo en el cátodo para baterías recargables de sodio. El IB se utilizó en la preparación de los cátodos sin tratamiento previo.

En la elaboración de los electrodos basados en IB se han empleado las técnicas y metodologías descritas anteriormente. Los pasos seguidos para la preparación de los electrodos vienen representados por la Figura 2.5, y al igual que para los electrodos de PAQS, se han empleado tres procedimientos, de acuerdo a lo indicado en la Tabla 2.3.

- Preparación de los electrodos de IB siguiendo el procedimiento (1):

El procedimiento para la elaboración de los electrodos de IB no dista de la que se ha descrito previamente para el PAQS. A los electrodos de IB se les aplicó una presión de 1.5 ton·cm² durante 2 min con la prensa hidráulica. La Tabla 2.4 muestra las formulaciones de los electrodos de IB preparados por esta técnica. En el Capítulo 6 de esta tesis se muestra la caracterización electroquímica de estos electrodos.

Tabla 2.4. Electrodo de IB preparados por el procedimiento (1).

Electrodo	Proporción entre los componentes
IB : NTs : PTFE	60 : 30 : 10
IB : NTs : PTFE	40 : 40 : 20

Preparación de los electrodos de IB siguiendo el procedimiento (2):

El procedimiento empleado es similar al del PAQS. La diferencia reside en el disolvente empleado para preparar la dispersión de las partículas, empleándose en este caso NMP. Se prepararon electrodos con 0.12 mL de dispersión sobre 1 cm² de sustrato colector. La tabla 2.5 muestra las formulaciones de los electrodos preparados por este procedimiento. La caracterización electroquímica de cada uno de ellos se detalla en el Capítulo 6.

Tabla 2.5. Electrodo de IB preparados por el procedimiento (2).

Electrodo	Proporción entre los componentes
IB : NTs : PVDF	60 : 30 : 10
IB : C Super P : PVDF	60 : 30 : 10
IB : NTs : Na-CMC	60 : 30 : 10
IB : NTs : PVDF	40 : 40 : 20

Preparación de los electrodos de IB siguiendo el procedimiento (3):

Con esta metodología se abordó primero un tratamiento solvotermal del material activo y del aditivo conductor en las proporciones 7/5 y 5/5. A continuación, se procedió tal y como se describe en la sección 2.3.1 para el tratamiento solvotermal. Los electrodos se prepararon con 0.12 mL y otros con 0.08 mL de una dispersión del producto solvotermal y el aglomerante en NMP. La Tabla 2.6 muestra la formulación los electrodos preparados con este procedimiento.

Tabla 2.6. Electrodo de IB preparados por el procedimiento (3).

Electrodo	Proporción entre los componentes
IB/NTs (7/5) : PVDF	90 : 10
IB/NTs (5/5) : PVDF	90 : 10
IB/NTs (7/5) : PTFE	90 : 10
IB/C Super P (7/5) : PVDF	90 : 10

* La barra oblicua localizada entre el material activo y el aditivo conductor indica que esos dos compuestos han sido sometidos a tratamiento solvotermal. Entre paréntesis se indica la proporción entre ellos.

2.3.2. Preparación y Síntesis del cátodo inorgánico: nanoestructuras de TiO₂.

La capacidad que puede proporcionar un electrodo basado en nanoestructuras de TiO₂ depende de sus propiedades físicas tales como la morfología, la cristalinidad y el área superficial, entre otras. Estos factores están fuertemente ligados al método de preparación del electrodo de trabajo. En la literatura podemos encontrar multitud de procedimientos para sintetizar nanoestructuras de este óxido.^{20,21} En esta tesis se han empleado algunas de ellas, Figura 2.10. Para fabricar el electrodo, las nanoestructuras deben estar soportadas sobre un sustrato conductor; en este caso se ha empleado una lámina de Titanio (99.6 %, 0.1 mm espesor, Goodfellow).

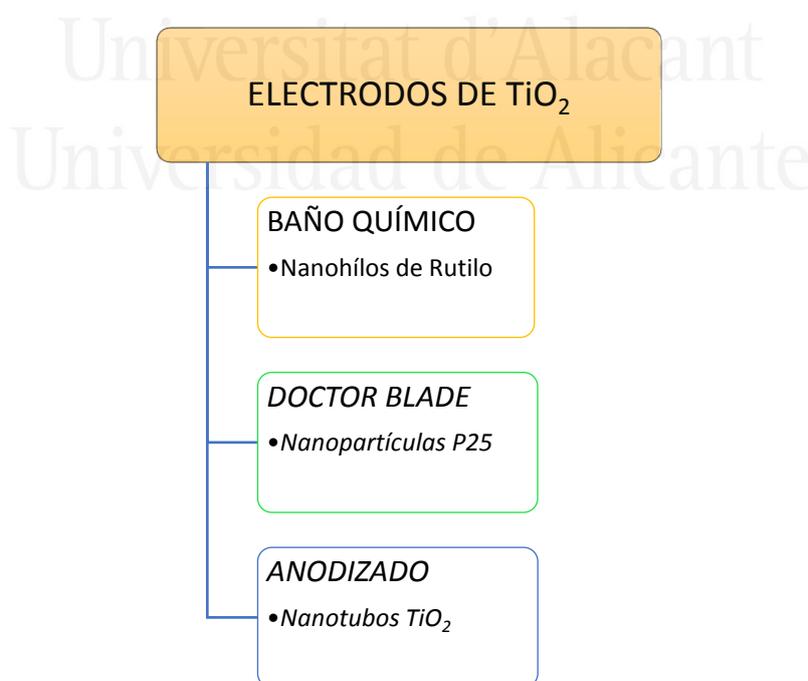


Figura 2.10. Métodos empleados para la síntesis de las nanoestructuras de TiO₂.

Además del Ti se pueden emplear sustratos como el Al/C, Ni, acero inoxidable o Al (Tabla 2.2. de la sección 2.1.), aunque algunos son susceptibles de ser oxidados cuando se les hace un tratamiento térmico a 450 °C durante una hora en de aire. La capa de óxido formada puede ser poco conductora o aislante. Además, las nanoestructuras de TiO₂ generadas por baño químico o depositadas por *doctor blade* muestran mejor adherencia sobre el Ti como sustrato. A continuación, se describen los métodos empleados para la generación de las diversas nanoestructuras de TiO₂ empleadas en el contexto de esta tesis (mostradas en la Figura 2.10).

La preparación de los electrodos basados en nanopartículas comerciales de TiO₂ (NPs-TiO₂) se realiza mediante su dispersión en medio acuoso o en otro disolvente seguido del depósito de las mismas sobre el sustrato mediante la técnica *doctor blade*.²² Esta técnica fue descubierta en el año 1940 para la construcción de materiales piezoeléctricos y capacitores. Es una de las técnicas más empleadas para preparar capas finas de TiO₂ y se basa en la preparación de una suspensión concentrada de NPs-TiO₂ seguido de su aplicación sobre el sustrato conductor, Figura 2.11. Esta suspensión (también conocida como pasta) se puede obtener a partir de partículas comerciales o sintetizadas en el laboratorio. Normalmente, la generación de esta pasta conlleva el uso de algunos aditivos como Triton X-100, que se emplea como surfactante,²³ y acetilacetona, que se emplea para la disgregación de los aglomerados de las nanopartículas.²⁴ La película se forma mediante la adición de un cierto volumen de la pasta sobre el sustrato, que ha sido previamente limpiado en un baño de ultrasonidos de manera sucesiva con agua destilada, acetona y etanol en intervalos de 15 minutos. El volumen de pasta se aplica sobre un área limitada del sustrato, normalmente de 1 cm². Para limitar esta área se emplean cintas adhesivas (Cinta adhesiva Scotch 3M). Entonces, el volumen de pasta se reparte homogéneamente sobre la superficie limitada del sustrato con la ayuda de una varilla de vidrio. El depósito de NPs-TiO₂ se deja secar al aire antes del tratamiento térmico. Este tratamiento térmico es necesario para preparar este tipo de electrodos ya que facilita el sinterizado de las partículas entre sí y mejora la adhesión con el sustrato. Además, con el tratamiento térmico se eliminan restos carbonosos que provienen de los aditivos empleados en la fabricación de la pasta.

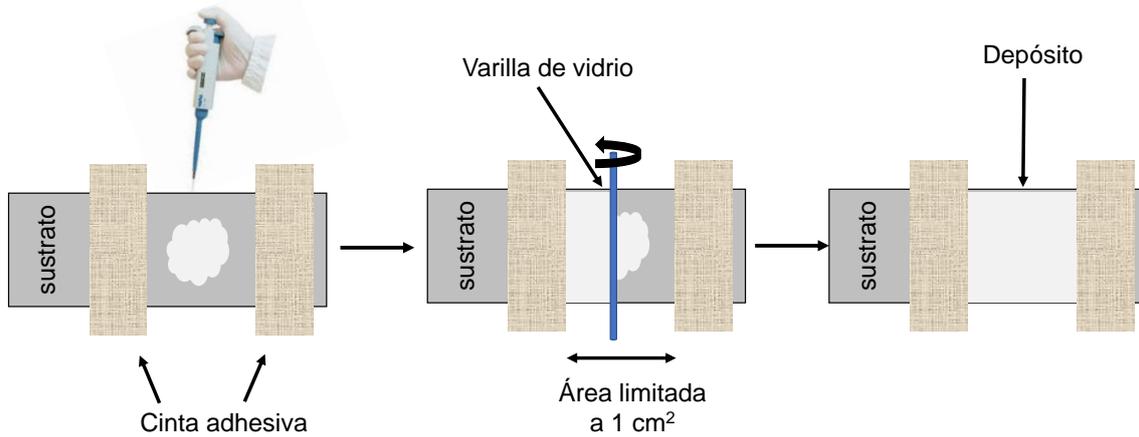


Figura 2.11. Representación esquemática de la preparación de electrodos por la técnica *doctor blade*.

En esta tesis, la pasta para la preparación de los electrodos basados en nanopartículas de TiO_2 comercial se obtuvo moliendo en un mortero 1 g de TiO_2 (anatasa : rutilo 4 : 1, tamaño de partícula de 20 nm, Degussa P25) en 2 mL de agua destilada y 0.03 mL de acetilacetona durante 10 minutos. A continuación, se añaden 0.03 mL de Triton X-100 a la suspensión manteniendo la molienda durante unos minutos más. Finalmente, la mezcla se transvasó a un vial y se sonicó en un baño de ultrasonidos durante 45 minutos. El depósito de NPs- TiO_2 se realizó aplicando 0.03 mL de pasta sobre el sustrato. El tratamiento térmico del electrodo fue a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora en atmósfera de aire.

Una alternativa para generar nanoestructuras de TiO_2 es mediante depósito en un Baño Químico (BQ). Este método es sencillo, económico y, además, tiene capacidad para cubrir grandes áreas. El método BQ emplea diferentes precursores de Ti como son cloruro de titanio (III) (TiCl_3), cloruro de titanio (IV) (TiCl_4), tetrafluoruro de titanio (TiF_4), sulfato de titanio ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$), etc. La hidrólisis de los precursores resulta en la generación de TiO_2 en el baño químico, que se deposita sobre un sustrato inmerso en el baño (generando un film) (Figura 2.12). En función de las condiciones de depósito se obtendrán diferentes nanoestructuras de TiO_2 con diferentes tamaños de grano y morfología.²⁵

En lo que respecta a esta tesis, hemos empleado el método BQ para generar nanohilos de TiO_2 (NWs- TiO_2) cuasi-unidimensionales crecidos directamente sobre el sustrato.²⁶ Nanohilos de rutilo y anatasa pueden ser sintetizados utilizando la misma ruta

de síntesis pero cambiando el precursor. En nuestro caso, hemos empleado el precursor TiCl_3 para generar nanohilos de rutilo de 5 nm de diámetro.²⁷⁻²⁹ Hemos empleado como sustrato una lámina de Ti previamente limpiada en un baño de ultrasonidos con agua destilada, acetona y etanol en intervalos de 15 minutos. Como muestra la Figura 2.12, una parte del sustrato se cubre con Teflón y no se depositan las partículas de TiO_2 . En esa zona se realizará posteriormente la conexión eléctrica. Se debe procurar que el sustrato quede en una posición vertical para favorecer un depósito lo más homogéneo posible por toda la superficie, Figura 2.12.

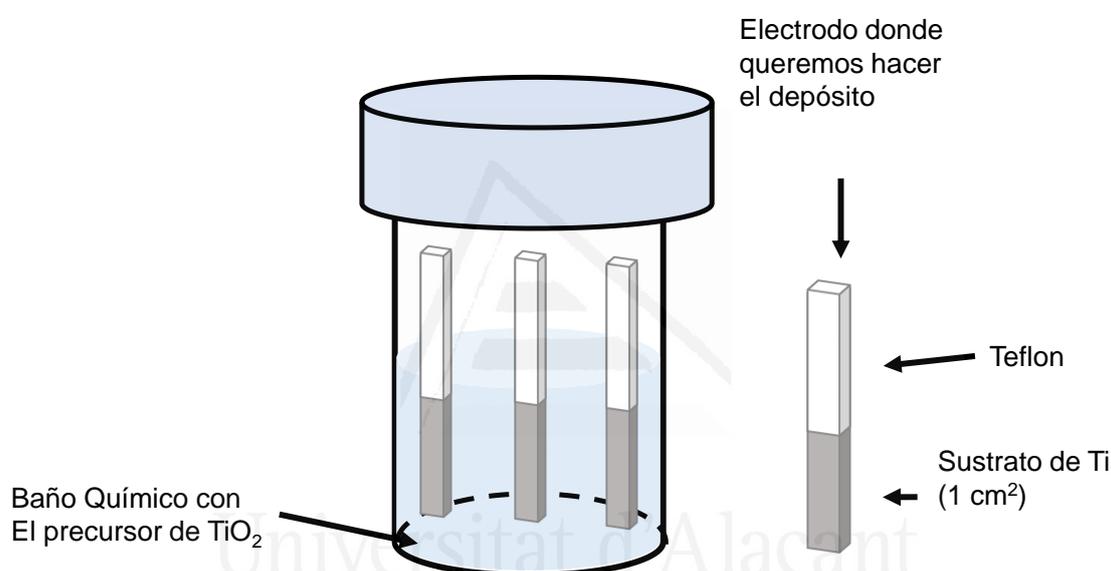


Figura 2.12. Representación esquemática del procedimiento de depósito por baño químico.

La disolución precursora de los nanohilos de rutilo contiene 0.1 M de TiCl_3 (~ 10 wt% sol. en 20-30 wt% en HCl, Sigma Aldrich) en una disolución acuosa conteniendo 3 M de NaCl. En este caso, la hidrólisis se llevó a cabo a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Una vez que el proceso BQ terminó, los electrodos fueron lavados con agua destilada y sumergidos en una disolución 0.1 M NaOH durante 20 horas. Este tratamiento se llevó a cabo con objeto de eliminar restos de Cl y F provenientes de la disolución precursora. La caracterización estructural y morfológica se da con detalle en el capítulo 7.

Finalmente, otra metodología abordada en esta tesis para la generación de nanoestructuras de TiO_2 es el anodizado. La técnica de anodizado de Ti es de las más

simples, económicas y sencillas para obtener nanoestructuras ordenadas de TiO_2 . El proceso se lleva a cabo en una celda electroquímica de dos electrodos aplicando una diferencia de potencial constante a temperatura ambiente (Figura 2.13). La preparación de estructuras organizadas de TiO_2 mediante anodizado de una lámina de Ti fue reportada por primera vez en 1999 por Zwilling y colaboradores, empleando un electrolito que contenía HF .^{30,31} En los últimos años el proceso de anodizado ha ganado popularidad ya que permite generar estructuras empaquetadas y verticalmente alineadas de nanotubos de TiO_2 (NTs- TiO_2). Particularmente, los grupos Grimes^{32,33} y Schmuki³⁴ han contribuido en gran medida a la optimización de este proceso de crecimiento unidimensional.

Las capas de NTs- TiO_2 fabricadas por anodizado son estructuras con un alto grado de ordenación, donde las paredes del TiO_2 son perpendiculares al sustrato. La formación de nanotubos a partir de disoluciones electrolíticas que contienen fluoruros es el resultado de la interacción de tres procesos que ocurren de manera simultánea: (1) oxidación del Ti metálico, (2) formación de poros y disolución química del TiO_2 y el $\text{Ti}(\text{OH})_4$ debido a los iones fluoruro y (3) crecimiento de las nanoestructuras.³⁵

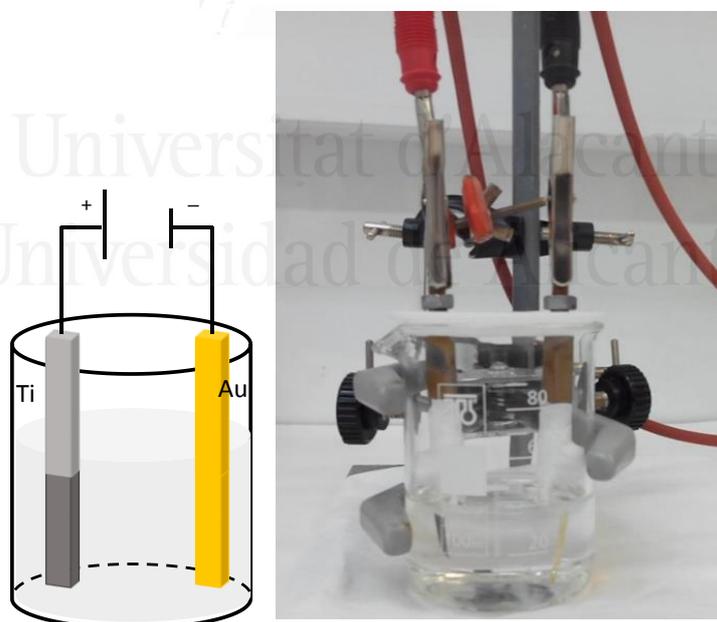


Figura 2.13. Representación esquemática del proceso de anodizado de una lámina de Ti.

Para el desarrollo de esta tesis, los electrodos basados en NTs- TiO_2 se prepararon por un simple proceso de anodizado de una lámina de titanio (99.6 %, Goodfellow) en

una celda electroquímica de dos electrodos empleando una lámina de oro como cátodo (Figura 2.13). El proceso de anodizado se llevó a cabo a temperatura ambiente en una disolución formada por un 80 vol.% de etilenglicol anhidro (99.8 %, Sigma Aldrich), 10 vol.% de dimetilsulfóxido (99.9 %, Sigma Aldrich), 10 vol.% de agua destilada y una concentración de NH_4F (98 %, Sigma Aldrich) de entre 0.15 y 0.50 M.^{36,37} Para el proceso de anodizado se emplearon potenciales de 20, 40 y 60 V y tiempos de anodizado de 1, 3 y 5 horas. Después del anodizado, la lámina de titanio se transfirió a un vial con etanol y se sonicó durante 10 segundos con objeto de eliminar restos de oxihidróxidos de titanio derivados de la síntesis que quedan taponando las bocas de los nanotubos. Finalmente, el electrodo se dejó secar al aire durante 4 h antes de su uso. Para convertir el TiO_2 amorfo en anatasa, el electrodo fue sometido a tratamiento térmico a 500 °C durante una hora en aire. En el Capítulo 7 aparecen más detalles acerca del comportamiento electroquímico de estos electrodos.

Teniendo en cuenta los antecedentes del grupo de investigación en el estudio de diversas nanoestructuras de TiO_2 incluyendo estructuras jerárquicas, se llevó a cabo un estudio preliminar de la respuesta electroquímica de un electrodo basado en una estructura jerárquica. En concreto, sobre un electrodo basado en nanotubos de TiO_2 se llevó a cabo un depósito por baño químico de nanohilos de rutilo (tiempos de depósito de 45 y 90 min) empleando la disolución descrita. La respuesta electroquímica de estos electrodos se muestra en el Capítulo 7.

2.4. Celdas electroquímicas y trabajo en atmósfera inerte.

En el desarrollo de esta tesis doctoral se han empleado dos tipos de celdas para la caracterización electroquímica de los materiales: celda de tres electrodos y celda de dos electrodos conocida como *Split cell*. En la celda de tres electrodos se ha llevado a cabo la caracterización preliminar de cada uno de los sistemas que se van a describir en los capítulos posteriores. En nuestro caso, dada la particularidad de los electrolitos empleados (elevada presión de vapor), la celda electroquímica se basó en un vial de 13 mL y un septum. Los electrodos fueron colocados en el septum haciendo pasar un hilo de Cu a su

través (Figura 2.14). El electrodo de trabajo se unió al hilo de Cu empleando una resina epoxi con un alto contenido en plata (Electron Microscopy Science). La resina se cubrió con cinta de teflón para evitar un eventual contacto con el electrolito durante las medidas. El electrodo de referencia y el contraelectrodo se prepararon mediante unión física entre el hilo de Cu y la pieza de sodio.

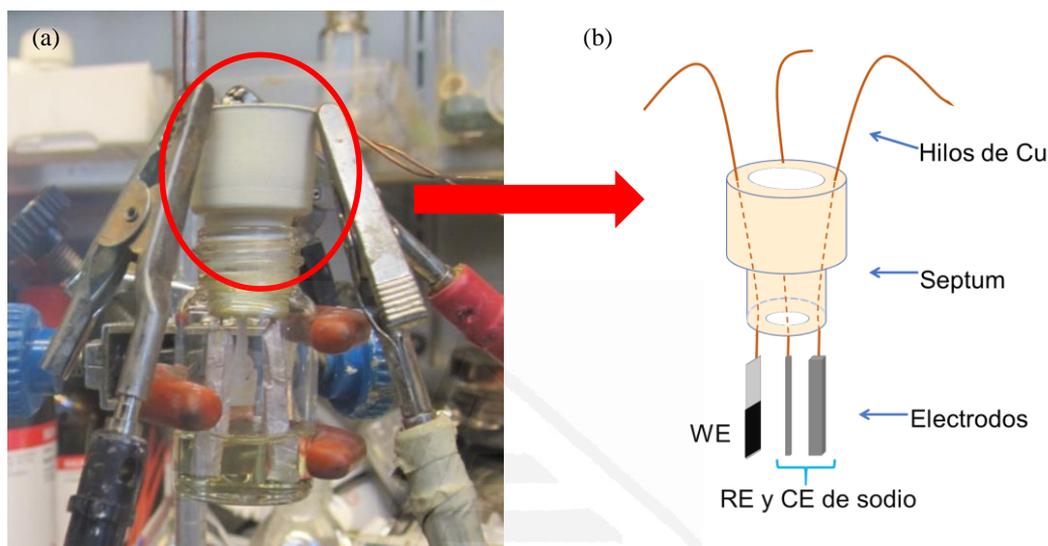


Figura 2.14. (a) Celda electroquímica de tres electrodos; (b) representación esquemática de cómo han sido colocados los electrodos en el septum, siendo WE el electrodo de trabajo, RE el electrodo de referencia y CE el contraelectrodo.

Por otro lado, la celda electroquímica de dos electrodos *Split cell* se empleó para hacer un estudio más detallado de algunos sistemas, ya que proporciona una configuración más próxima a lo que sería un dispositivo real. La Figura 2.15 muestra una imagen de esta celda (a) cerrada junto con sus dimensiones y (b) separada en cada uno de sus componentes. La celda está formada por dos piezas metálicas de acero (superior e inferior) a través de las cuales se realizan las conexiones al potenciostato, en el hueco interior se encuentra un espaciador de Nylon y en su interior es el lugar donde realmente se ensambla el dispositivo electroquímico; cátodo, electrolito y ánodo. A continuación, se coloca el espaciador metálico encargado de hacer la conexión eléctrica con la parte superior de la celda y, finalmente, se ajusta la presión de contacto con el tornillo de ajuste colocado en la parte superior. Con esta configuración el volumen de electrolito queda reducido considerablemente ya que se limita al volumen que puede contenerse en el papel

separador. En el ámbito de las baterías se encuentran multitud de separadores con diversas características. En el desarrollo de esta tesis se ha empleado fibra de vidrio como papel separador del tipo Whatmann 934-AH. Este papel se corta en discos de 1 cm^2 que son impregnados en el electrolito antes de ensamblar la *Split cell*. Para esta configuración, el electrodo de trabajo y el contraelectrodo se cortan en discos de 1 cm^2 .

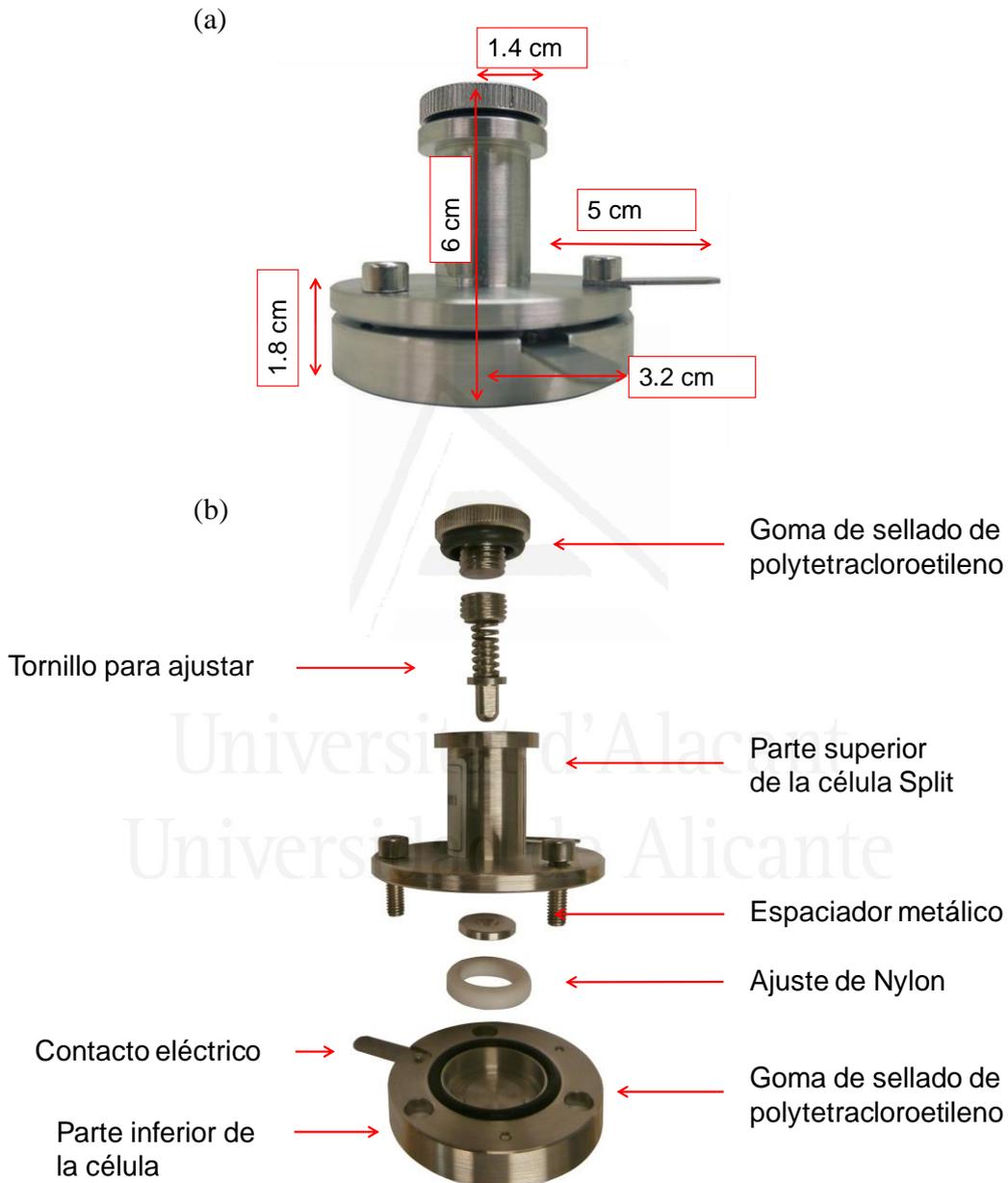


Figura 2.15. *Split cell* (a) cerrada junto con sus dimensiones, (b) componentes de la *Split cell*. Imágenes tomadas de la casa comercial MTI batteries (<http://www.mtixtl.com/SplitFlatCellforRandDBattery-15mmDiameterCell-STC.aspx>).

Ambas celdas fueron ensambladas en el interior de una caja de guantes manteniendo una concentración de oxígeno y de agua inferior a 0.5 ppm para evitar la oxidación e hidratación de los electrodos. La figura 2.16 muestra una imagen de la caja de guantes empleada.

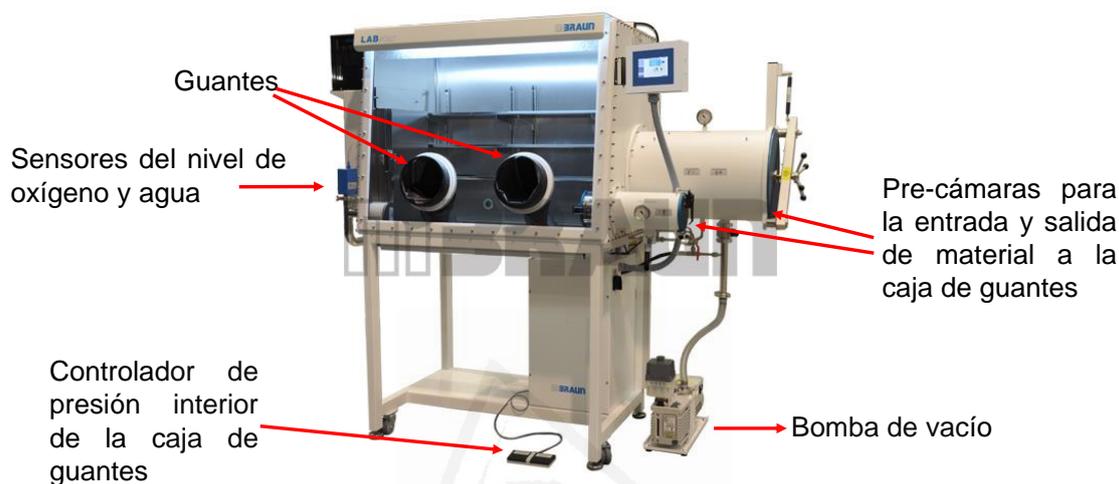


Figura 2.16. Caja de guantes mBraun. Imagen adquirida de la página oficial mBraun (<http://www.mbraun.com/products/glovebox-workstations/labstar-glovebox>).

La caja de guantes mostrada en la Figura 2.16 es una caja de pie dedicada a investigación y desarrollo en atmósfera controlada. En la parte derecha de la imagen se encuentran dos precámaras de diferente tamaño dedicadas a la introducción y extracción de material/reactivos en la caja de guantes. Normalmente, por la precámara de mayor tamaño se introducen botellas de disolvente, placas calefactoras, agitadores magnéticos y material de laboratorio de mayor tamaño. La precámara pequeña se utiliza para introducir material de laboratorio de menor tamaño como espátulas, moscas agitadoras, viales, septum, electrodos, celdas electroquímicas, etc. Esta precámara es la más utilizada en el día a día. Para introducir material en la caja de guantes por cualquiera de las precámaras, es necesario generar una atmósfera inerte en dichos lugares para evitar la contaminación de la atmósfera que hay en el interior de la caja de guantes. Para ello la caja de guantes tiene vinculada a una bomba de vacío y una bala de gas (en nuestro caso el gas es N_2 , por lo que la atmósfera de la caja de guantes es de N_2). El procedimiento consiste en evacuar la precámara haciendo vacío y luego llenarla con N_2 , este procedimiento se repite al

menos tres veces para asegurar que la concentración de oxígeno y agua en las precámaras es muy baja. Por otro lado, hay que procurar que los reactivos sólidos que se introducen en la caja de guantes estén libres de humedad, por lo que todos son secados previamente en una estufa a vacío a 100 °C durante una noche. También el papel de filtro (común de laboratorio) se calienta en la estufa a 80 °C durante un día antes de introducirlo en la caja de guantes. Para controlar el nivel de oxígeno y humedad que hay en el interior de la caja de guantes, ésta consta de dos sensores uno para el oxígeno y otro para el agua (sensores del nivel de oxígeno y agua marcados en la Figura 2.16). Adicionalmente, la presión en el interior de la caja de guantes se controla con unos pedales colocados en el suelo (controlador de presión interior de la caja de guantes en la Figura 2.16). La presión en el interior de la caja puede variar desde -15 mbar hasta +15 mbar, generalmente, la presión de trabajo es alrededor de +2 mbar. Los cambios de presión en la caja de guantes se suelen producir durante la evacuación/llenado de las precámaras y al introducir las manos en los guantes. A través de los guantes es por donde el operario va a realizar las funciones en el interior de la caja de guantes (preparar disoluciones, electrodos...).

2.5. Técnicas de caracterización electroquímicas

Las técnicas de caracterización electroquímicas son un pilar fundamental en el análisis rutinario de un sistema electroquímico y permiten explicar fenómenos químicos mediante la medición de parámetros eléctricos. Para que se lleve a cabo una reacción electroquímica en un sistema inicialmente en reposo, es necesario que se provoque una perturbación en el sistema y en función del tipo de la perturbación que se imponga, obtendremos una respuesta electroquímica determinada que nos proporciona información acerca de los procesos electródicos. Es decir, si al sistema se le impone una diferencia de potencial se obtendrá como respuesta una corriente, si por el contrario al sistema se le impone una corriente constante, se obtendrá como respuesta una variación del potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia.³⁸ La Figura 2.17 muestra un esquema de las diferentes técnicas electroquímicas empleadas en esta tesis.

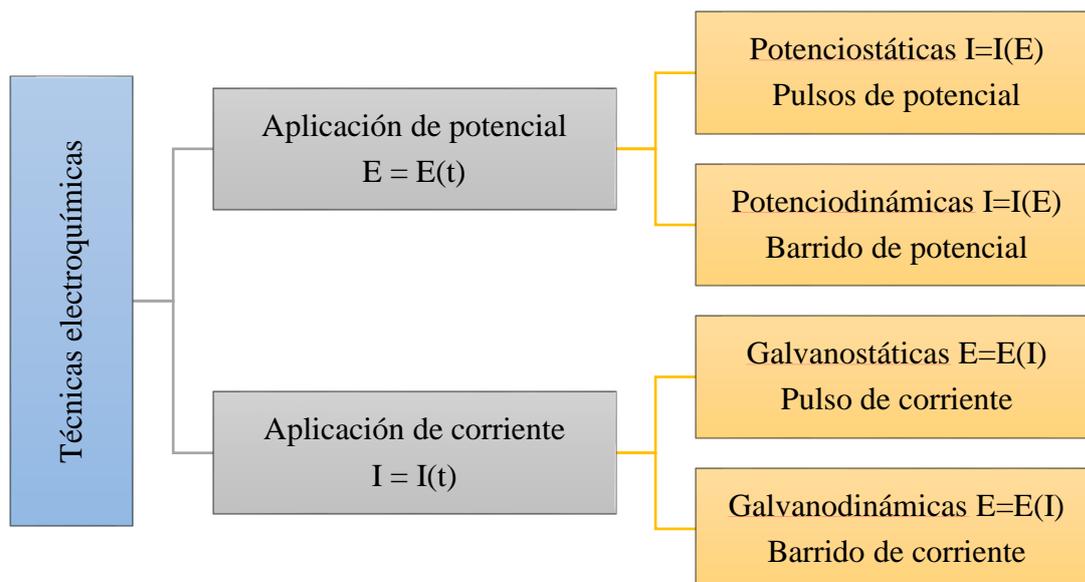


Figura 2.17. Clasificación de las técnicas electroquímicas empleadas en esta tesis.

El potencial aplicado a la celda electroquímica es controlado por un potenciostato.³⁹ Éste fija el potencial entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (RE) y mide la corriente que circula entre el WE y el contraelectrodo (CE). Cabe decir que el RE tiene que tener un potencial de electrodo estable y bien conocido para poder determinar el potencial del WE con exactitud durante las medidas. La Figura 2.18 muestra cómo estaría conectada una celda de tres electrodos a un potenciostato. Para el desarrollo de esta tesis se ha utilizado un potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30 equipado con módulo de impedancias y un potenciostato-galvanostato ORIGINALYS OGF-500 también con módulo de impedancias.

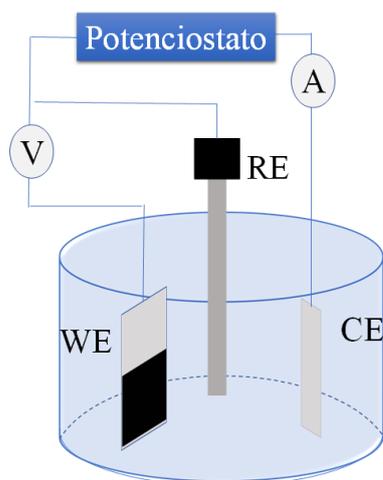


Figura 2.18. Esquema de una celda de tres electrodos y su conexión con el potenciostato.

De entre todos los métodos electroquímicos descritos en la literatura, se va a prestar especial atención a métodos electroquímicos como la voltametría cíclica (CV), la cronoamperometría (CA), la cronopotenciometría (CP) y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Decir que todos los potenciales en los capítulos de resultados (3, 4, 5, 6, y 7), el electrodo de referencia fue el par Na^+/Na .

2.5.1. Voltametría cíclica.

La voltametría cíclica (CV) es quizás la técnica electroquímica más versátil para el estudio preliminar de un sistema electroquímico concreto. Esta técnica no solo permite una localización rápida de los potenciales redox de las especies involucradas en la reacción electroquímica, sino que también proporciona información sobre la termodinámica de los procesos redox, la cinética de la reacción de transferencia electrónica, información sobre posibles reacciones químicas acopladas e incluso, sobre procesos de adsorción.^{40,41} El fundamento de la técnica CV consiste en la aplicación de un potencial al electrodo de trabajo que varía con el tiempo de manera lineal a una cierta velocidad (velocidad de barrido v , $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) entre dos límites de potencial E_1 y E_2 . La elección de los potenciales límite dependerá de dónde se localicen los potenciales redox del sistema objeto de estudio. La corriente que resulta del potencial aplicado es registrada mediante un potenciostato-galvanostato. La representación gráfica de la corriente obtenida frente al potencial es lo que se conoce como voltograma cíclico. La corriente se

normaliza a menudo dividiendo por el área geométrica del electrodo, magnitud que se conoce como densidad de corriente (j).

La corriente medida durante los barridos voltamétricos tiene tanto contribuciones farádicas como no farádicas. Un proceso farádico ocurre cuando un electrón se transfiere a través de la interfase electrodo-disolución y está asociado a una reacción redox tipo: $O + ne^- \leftrightarrow R$, que está gobernada por la ley de Faraday (ec. 2.1):

$$|j_F| = \left| \frac{dQ}{dt} \right| = n_e F \left| \frac{dn}{dt} \right| = n_e F |v| \quad (\text{ec. 2.1})$$

donde j_F es la densidad de corriente farádica, Q es la carga involucrada en el proceso farádico, n_e es el número de electrones intercambiados por mol de reactivo o de producto, n es el número de moles que han reaccionado o se han producido y v es la velocidad de reacción por unidad de área geométrica. Para procesos puramente farádicos, se puede relacionar directamente la corriente con la velocidad del proceso redox.

En los procesos no farádicos no hay transferencia electrónica a través de la interfase electrodo-disolución, sino que la acumulación de carga ocurre en la doble capa electroquímica. En estos procesos la corriente es proporcional a la velocidad de barrido (v)(ec. 2.2):

$$|j_c| = C \frac{dE}{dt} = C \cdot v \quad (\text{ec. 2.2})$$

Entre las corrientes no farádicas se pueden distinguir: (i) las corrientes puramente capacitivas, que se rigen por la acumulación de carga electrostática en regiones interfaciales del electrodo y están asociadas exclusivamente al proceso de carga y descarga de la doble capa, y (ii) las corrientes pseudocapacitivas en las que los procesos redox están ligados a procesos de adsorción y ocurren en un amplio intervalo de potencial (al contrario de lo que ocurre en los procesos farádicos que se dan a un potencial determinado). Esto se asocia a la heterogeneidad de los centros de reacción de los electrodos involucrados, en los que hay varios sitios en los que los átomos pueden ser reducidos u oxidados. La densidad de carga acumulada en las regiones interfaciales se puede obtener a partir de la expresión (ec. 2.3):

$$Q = \int_{E_1}^{E_2} \frac{I(E)}{v} dE \quad (\text{ec. 2.3})$$

Cuando la corriente está limitada por la difusión de las especies presentes en disolución, la densidad de corriente es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y se cumple la ecuación de Randles-Sevcik (ec. 2.4):⁴²

$$j_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} D^{1/2} c v^{1/2} \quad (\text{ec. 2.4})$$

donde j_p es la intensidad de corriente de pico (A), D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y c es la concentración de la especie electroactiva ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Para un sistema reversible, la representación gráfica de $j_p = f(v^{1/2})$ es una línea recta cuya pendiente nos permite conocer el número de electrones intercambiados o el valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva. Cuanto mayor sea la velocidad de barrido mayor será la corriente de pico mientras el sistema sea reversible. Para identificar el grado de reversibilidad de un sistema, debe cumplirse que el cociente entre j_p anódico y j_p catódico sea próximo a 1.

Una reacción reversible controlada por difusión presenta pares de picos de oxidación y reducción aproximadamente simétricos. El voltaje de separación de esos picos viene dado por la ecuación (ec. 2.5):

$$\Delta E = \frac{2.3RT}{nF} \quad (\text{ec. 2.5})$$

Este valor es independiente de la velocidad de barrido.

En el caso de procesos reversibles que ocurren en especies adsorbidas o inmovilizadas en el electrodo, el valor de ΔE es muy bajo, idealmente 0. La Figura 2.19 muestra la respuesta que se obtendría para el caso de un sistema redox reversible.

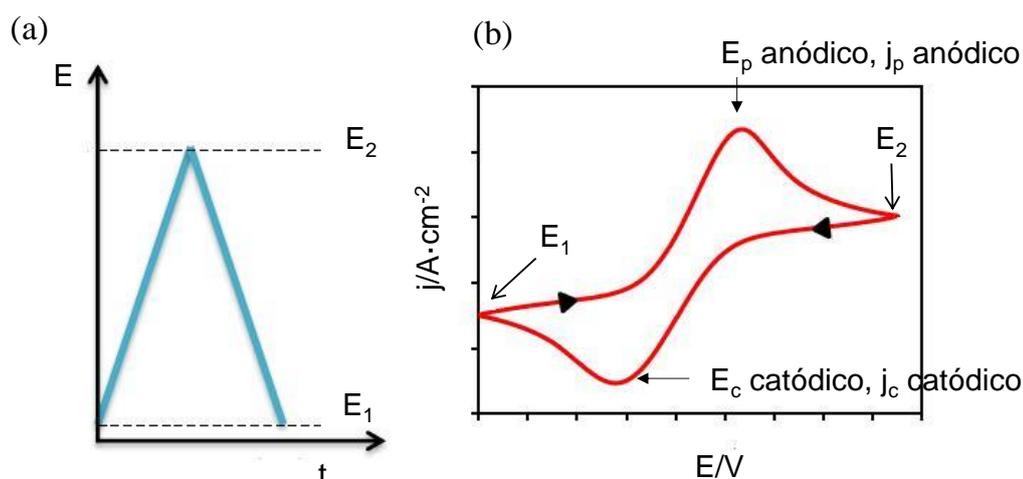


Figura 2.19. (a) Variación del potencial aplicado al electrodo de trabajo con el tiempo; (b) voltagrama cíclico para un proceso reversible, variación de la densidad de corriente con el potencial.

En general, la voltametría tiene tanto contribuciones farádicas como capacitivas, y el potencial del sistema viene descrito por la ecuación (ec. 2.6):

$$E = E_i - vt + R(I_f + I_c) \quad (\text{ec. 2.6})$$

donde E es el potencial del sistema (V), E_i es el potencial inicial (V), v la velocidad de barrido ($V \cdot s^{-1}$), t es el tiempo (s), I_f es la corriente debida al proceso farádico (A) y I_c es la corriente debida al proceso capacitivo (A). Para velocidades de barrido lentas, la corriente debida al proceso capacitivo es muy pequeña y puede ser despreciada.

En baterías, los procesos farádicos se deben a reacciones de oxidación y reducción del material activo (sólido). En esta tesis se van a presentar compuestos con grupos cetonas que son susceptibles de ser reducidos de manera reversible al correspondiente alcóxido, en este caso a alcóxidos de sodio. En cuanto a los procesos no farádicos se dan principalmente en materiales carbonosos que sirven de base para la fabricación de supercondensadores. Los procesos de intercalación son pseudocapacitivos, como ocurre con el TiO_2 , RuO_2 y MnO_2 .

En esta tesis se ha empleado la CV para la caracterización preliminar de todos los sistemas objeto de estudio. Al ser una técnica sencilla y versátil proporciona información

rápida acerca de los procesos que ocurren en el sistema y de sus potenciales redox. Esta técnica va a aparecer en todos los capítulos posteriores.

2.5.2. Cronoamperometría potenciostática.

La cronoamperometría es una técnica de corriente transitoria basada en la aplicación de un pulso de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. El potencial del electrodo cambia desde E_1 , que es normalmente el potencial de equilibrio (o reposo) en el que no ocurren procesos farádicos, a E_2 y la corriente registrada se mide en función del tiempo. Al imponer un potencial E_2 en el que la especie es susceptible de ser oxidada o reducida, su concentración disminuye en la superficie del electrodo y en la región interfacial. La Figura 2.20 muestra la representación gráfica de un salto de potencial, la variación de la corriente con el tiempo y la variación de la concentración de la especie electroactiva en el electrolito.

La expresión que relaciona la variación de la corriente con el tiempo es la ecuación de Cottrell (ec. 2.7):

$$|I(t)| = \frac{nFAD_0^{1/2}c_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{ec. 2.7})$$

donde D_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) es el coeficiente de transferencia de masa, t (s) el tiempo de aplicación del pulso de potencial, A (cm^2) área del electrodo y F la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$). Esta ecuación queda limitada a procesos controlados por la difusión de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo. Es decir, el sobrepotencial al cual ocurre la reacción redox es lo suficientemente grande como para asegurar un rápido decaimiento de la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo. La Figura 2.20 y la (ec. 2.7) son válidas para especies en disolución.

Esta técnica ha sido empleada para llevar a cabo el proceso de electrodeposición de sodio en los electrolitos descritos. Esta técnica se ha aplicado en los capítulos 3 y 4.

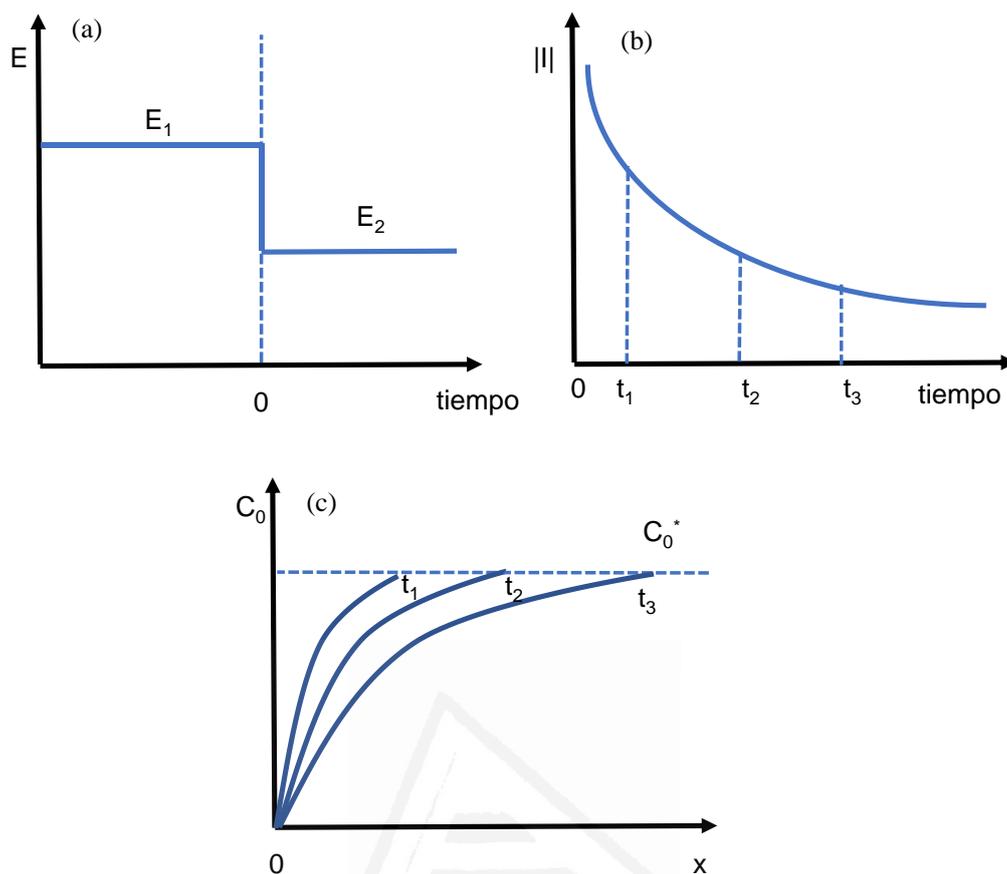


Figura 2.20. (a) Salto de potencial cronoamperométrico, (b) variación de la corriente con el tiempo, (c) variación de la concentración de la especie electroactiva en el electrolito con la distancia a la superficie electródica. La concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución vale C_0^* . Se supone que esta especie no es electroactiva en E_1 , pero sí en E_2 . En el ejemplo mostrado, la especie puede ser reducida en E_2 .

2.5.3. Cronopotenciometría galvanostática: Carga-descarga

La cronopotenciometría es una técnica en la que se impone un pulso de corriente constante entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, registrándose el potencial del electrodo de trabajo en función del tiempo. El perfil de concentraciones de la especie electroactiva varía para mantener la intensidad de corriente constante hasta que la especie electroactiva se agota en las inmediaciones del electrodo. En ese momento, el potencial del sistema vuelve a cambiar hacia valores en los que otra especie puede participar para mantener la corriente constante. Finalmente, si no existe ninguna especie susceptible de ser oxidada o reducida por la corriente impuesta, será el disolvente el que se oxide o se reduzca mediante la aplicación del potencial que sea necesario.

En el contexto de las baterías secundarias esta técnica se emplea para llevar a cabo los procesos de carga y descarga del sistema. Se dice que si la corriente impuesta es positiva, la batería está sufriendo el proceso de carga y el sistema barre desde el límite de voltaje menos positivo hacia el más positivo. Por el contrario, si la corriente que se impone es negativa se dice que la batería se está descargando y el sistema barre desde el límite de voltaje más positivo hacia el menos positivo. La Figura 2.21 muestra un ejemplo de lo que sería un proceso cronopotenciométrico de carga descarga.

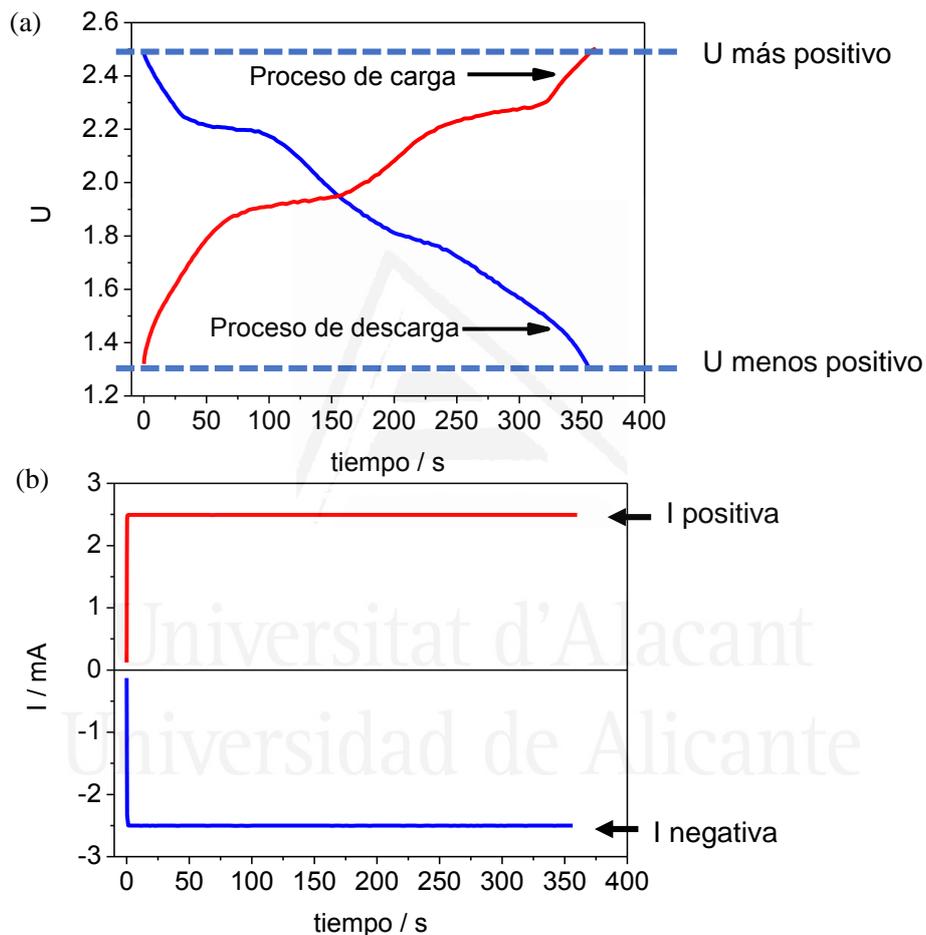


Figura 2.21. (a) Variación del voltaje con el tiempo para un proceso cronopotenciométrico: de carga-descarga de una batería; (b) variación de la corriente con el tiempo para un proceso cronopotenciométrico.

La velocidad a la que se produce la carga y descarga de la batería viene expresado por el término C (*C rate*, en inglés). Se calcula mediante la expresión $I = M \cdot C$ (mostrado en la ec. 1.60 del Capítulo 1)

2.5.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)^{43,44} es una técnica que proporciona información acerca del proceso electroquímico que no puede obtenerse por ninguna de las técnicas descritas con anterioridad. Esta técnica mide la resistencia que presenta un sistema al flujo de electrones cuando se aplica una señal de corriente alterna y nos proporciona información acerca de la región interfacial del electrodo y de la cinética de la reacción redox. En un circuito de corriente continua la relación entre la corriente (I) y el potencial viene dada por la ley de Ohm (ec. 2.8):

$$E = IR \quad (\text{ec. 2.8})$$

En el caso de aplicar una corriente alterna, la expresión equivalente es (ec. 2.9):

$$E = IZ \quad (\text{ec. 2.9})$$

donde E viene en voltios, I en amperios y Z representa la impedancia en ohmios.

En esta técnica, se le aplica al electrodo una perturbación con una frecuencia angular de $\omega = 2\pi f$. La perturbación del potencial viene representada por una función sinusoidal (ec. 2.10):

$$\Delta E(t) = E_0 \text{ sen } \omega t \quad (\text{ec. 2.10})$$

donde E_0 es la amplitud de la perturbación, ΔE es la perturbación dependiente del tiempo y ω es la frecuencia angular, que está relacionada con la frecuencia f (Figura 2.22). En la mayoría de los casos, la corriente asociada a una señal de potencial sinusoidal, varía de forma sinusoidal con la misma frecuencia (ω) pero con amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión (ec. 2.11):

$$\Delta I(t) = I_0 \text{ sen}(\omega t + \varphi) \quad (\text{ec. 2.11})$$

donde $\Delta I(t)$ es la perturbación de corriente resultante de la perturbación de potencial e I_0 es su amplitud. En circuitos de corriente alterna la impedancia es equivalente a la resistencia pudiendo definirse de acuerdo a la ley de Ohm (ec. 2.12 y ec. 2.13):

$$\Delta E(t) = Z(t)\Delta I(t) \quad (\text{ec. 2.12})$$

$$Z(t) = \frac{\Delta E(t)}{\Delta I(t)} = \frac{E_0 \text{ sen}(\omega t)}{I_0 \text{ sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (\text{ec. 2.13})$$

En notación compleja, la impedancia se representa como (ec. 2.14):

$$Z = Z_0(\cos\varphi + i\text{sen}\varphi) = Z' + iZ'' \quad (\text{ec. 2.14})$$

donde $i = \sqrt{-1}$. Z' es la parte real de la impedancia y Z'' la parte imaginaria.

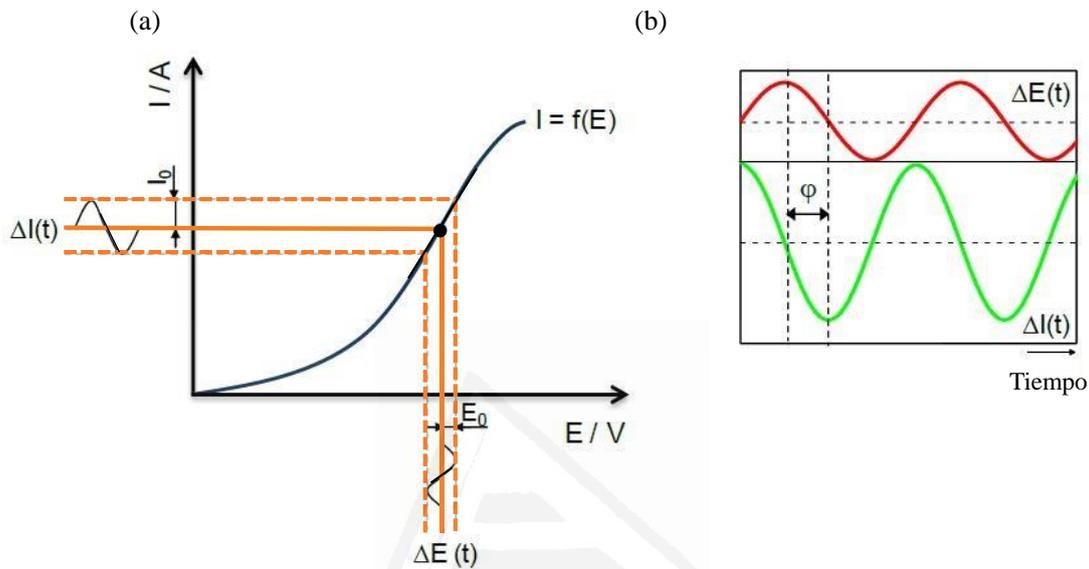


Figura 2.22. (a) Curva I vs. E para un determinado sistema con una señal de potencial sinusoidal $\Delta E(t)$ de amplitud E_0 que produce una señal de corriente sinusoidal $\Delta I(t)$ con la misma frecuencia y con amplitud I_0 . (b) Ondas sinusoidales para $\Delta E(t)$ e $\Delta I(t)$, que ilustran el cambio de fase de la corriente con respecto a la perturbación del potencial.

El equipo con el que se realizan las medidas de impedancia debe estar dotado con un generador/analizador de funciones denominado FRA (por sus siglas en inglés, *Frequency Response Analyzer*) que puede aplicar señales sinusoidales en un amplio rango de frecuencias a un potencióstato. Los resultados obtenidos se pueden representar en el gráfico de Bode (representa la variación de la fase o del módulo frente a la frecuencia) o en el gráfico de Nyquist (se representa la parte imaginaria $-Z''$ frente a la parte real Z' , medidos para un rango de valores de frecuencia). En el contexto de esta tesis, los resultados de las medidas de EIS se han representado siempre como Nyquist. La Figura 2.23 muestra un gráfico de Nyquist típico en la que aparecen definidos dos semicírculos, aunque pueden representarse una variedad de morfologías.

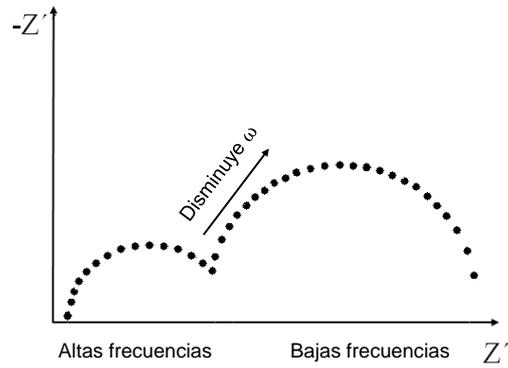


Figura 2.23. Representación del gráfico de Nyquist con dos semicírculos. Cada punto corresponde a una frecuencia.

La aproximación más común para interpretar las medidas de impedancia y desvelar el mecanismo de reacción, se basa en el modelado del sistema electroquímico mediante un circuito equivalente.

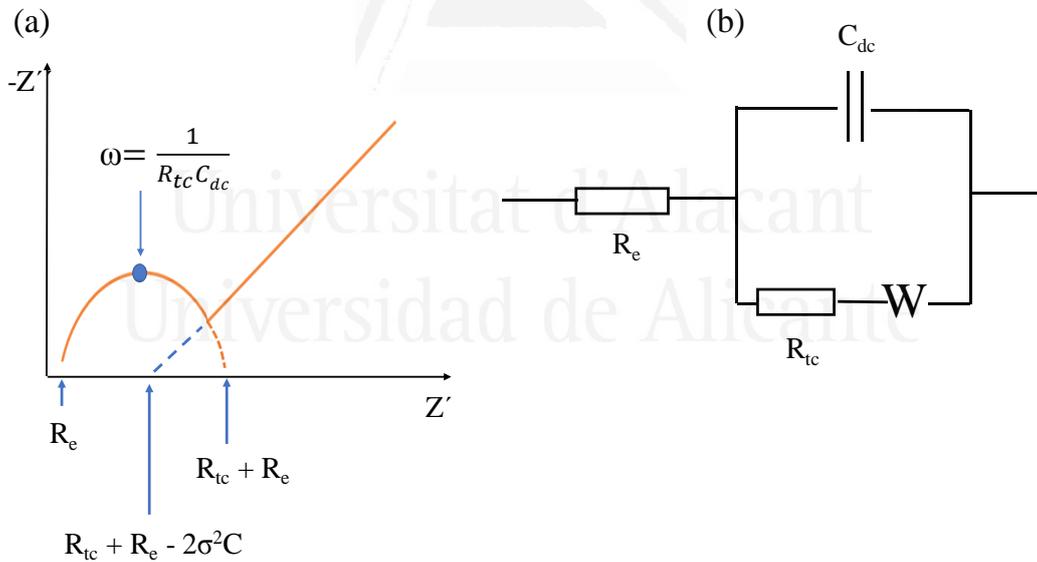


Figura 2.24. (a) Ejemplo de gráfica de Nyquist, (b) circuito eléctrico equivalente correspondiente.

Un circuito equivalente simple valido para una interfase electroquímica en la que ocurre un proceso farádico es el denominado circuito de Randles. Este es un circuito eléctrico compuesto por diferentes elementos como condensadores, resistencias y

elementos de Warburg en una disposición particular (en serie o paralelo) representando el comportamiento del sistema. A partir de un ajuste de los datos experimentales se pueden hallar parámetros del sistema como la Resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), la resistencia del electrolito (R_e) y la capacidad de la doble capa (C_{dc}). En el gráfico mostrado en la Figura 2.24(a) se pueden diferenciar dos zonas; la zona controlada por transferencia de carga (semicírculo), y la zona controlada por difusión (zona lineal). En este caso, la R_{tc} puede ser calculada extrapolando los puntos experimentales del semicírculo hasta la intersección con el eje Z' . En un circuito equivalente la R_{tc} está en serie con la impedancia de Warburg (W). Cuando la R_{tc} se aproxima a cero la impedancia total del sistema es igual a W . El valor de Z' en el que comienza el semicírculo depende del valor de R_e , cuanto mayor es este valor más se desplaza el semicírculo hacia valores mayores en el eje de impedancia real. La impedancia de Warburg está asociada a la difusión de las especies en un plano semi-infinito y se caracteriza por un ángulo de fase $\pi/4$ (45°), aparece en la región de frecuencias bajas en el gráfico de Nyquist.

Aunque esta metodología tiene la ventaja de que es sencilla, también tiene el inconveniente de que la interpretación de algunos de los componentes del circuito puede resultar ambigua. En el desarrollo de esta tesis se ha utilizado el software *EIS spectrum Analyser*⁴⁵ para la simulación o ajuste del circuito equivalente, por el que se pueden aproximar elementos físicos al comportamiento experimental de los sistemas estudiados. El programa cuenta con 4 tipos de algoritmos NM Simp, Powell, LevMarq y Newton, y tres tipos de aproximaciones: compensación, paramétrica o de amplitud. Normalmente se utilizan NM Simp, Powell y Newton para realizar un primer ajuste y, por último, se puede utilizar LevMarq que minimiza la desviación. Se considera un buen ajuste cuando la desviación general es menor al 2%. Si el ajuste es bueno, se pueden obtener valores concretos de capacidades, resistencias, inductancias y o elementos de fase constante.

En el contexto de las baterías, esta técnica es muy útil para determinar el estado de carga del dispositivo. La técnica EIS aparece en los Capítulos 3, 5, 6 y 7.

2.6. Técnicas de caracterización espectroscópicas.

2.6.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX o XRD por sus siglas en inglés, X-ray Diffraction)⁴⁶⁻⁴⁸ se utiliza para identificar la estructura cristalina de los sólidos incluyendo los parámetros de celda (a, b, c, α , β , γ) y la distancia entre planos en la red cristalina (índices de Miller, hkl). La técnica se basa en el fenómeno de difracción de los Rayos X: Cuando un haz de Rayos X interacciona con un cristal ordenado se generan interferencias constructivas y no constructivas entre los rayos dispersados. Los Rayos X tienen longitudes de onda del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Dependiendo de la distancia interatómica los Rayos X interfieren de manera constructiva para valores predeterminados del ángulo de contacto formado entre los Rayos X incidentes y los planos de difracción (θ). La ley de Bragg establece los ángulos para las interferencias constructivas (ec. 2.15):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \tag{ec. 2.15}$$

donde d es la distancia interplanar del cristal, n es un número entero positivo. La Figura 2.25 representa un esquema de la difracción de los Rayos X en una estructura cristalina. Para un haz de Rayos X determinado con una λ dada incidiendo con un ángulo θ , se produce una interferencia constructiva cuando existe una distancia entre planos d, tal que $2d \sin \theta$ valga n veces λ (Figura 2.25).

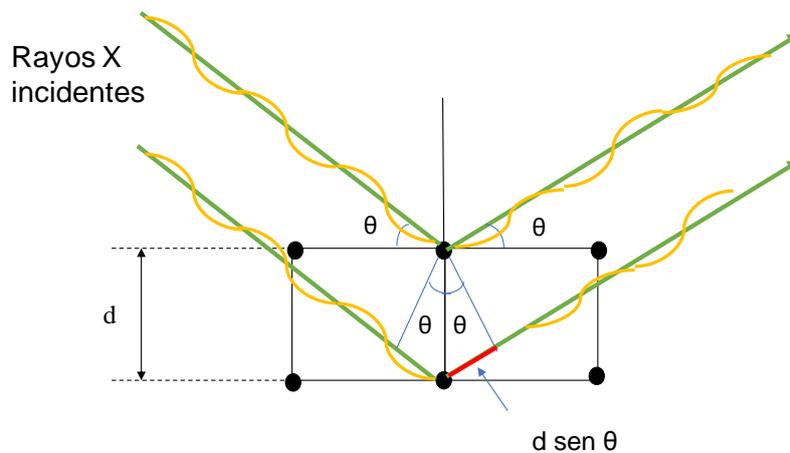


Figura 2.25. Rayos X dispersados por dos planos de una estructura cristalina separados por una distancia d.

Los Rayos X se producen en el tubo de Rayos X como el representado en la Figura 2.26(c). Consiste en una cámara a vacío donde se aplica un elevado voltaje entre dos electrodos. Entonces, los electrones salen del cátodo a gran velocidad y llegan hasta el ánodo. La colisión decelera los electrones y parte de la energía cinética que estos llevaban se convierte en Rayos X. A estos Rayos X se les llama Rayos X continuos. Algunos de los electrones que provienen del cátodo tienen demasiada energía cinética como para arrancar un electrón de las capas internas del átomo (como, por ejemplo, de la capa K, ver Figura 2.32) formando un hueco. Entonces, ese hueco es rellenado por otro electrón de una capa más externa generando con ello los Rayos X con una longitud de onda de energía igual a la diferencia de energía entre los niveles energéticos. A estos se les denomina Rayos X característicos y son emitidos con una elevada intensidad. La producción de Rayos X por esta vía tiene una eficiencia de un 1 %, el resto de energía se convierte en calor. Un monocromador filtra la radiación a una línea de transición específica de los rayos X característicos generados. El monocromador de Rayos X más empleado corresponde a la línea $\text{Cu K}\alpha$.

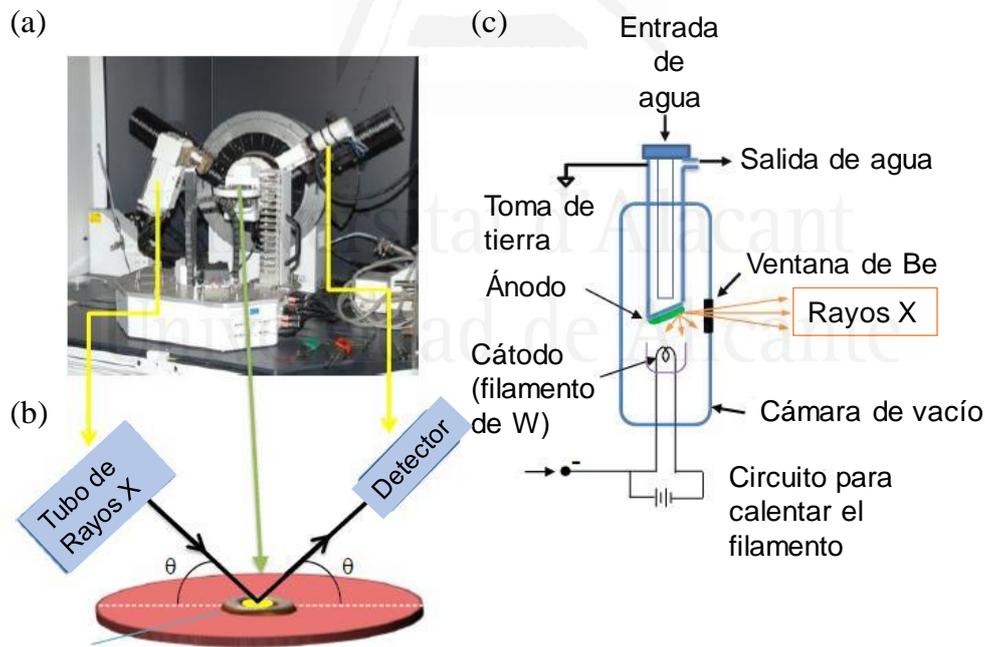


Figura 2.26. (a) *Difractómetro Bruker D8-Advance*; (b) *esquema básico del difractómetro*; (c) *esquema de un tubo de Rayos X, indicando los diferentes componentes integrados en el mismo.*

Un análisis de DRX convencional consiste en la medida de la intensidad de los Rayos X difractados a partir de un haz incidente con una λ conocida y dependiente del ángulo de difracción. El instrumento con el que se hace la medida se llama difractómetro de Rayos X; la Figura 2.26a) muestra el difractómetro Bruker D8-Advance. Básicamente, el equipo está compuesto por un portamuestras, una fuente de Rayos X y un detector de Rayos X, Figura 2.26(b). El ángulo entre la muestra y la fuente de Rayos X es el mismo que entre la muestra y el detector. El haz difractado es analizado por el escaneo del ángulo de difracción entre dos valores límite. El gráfico resultante muestra picos a ciertos valores de 2θ , que corresponde a interferencias constructivas de los Rayos X con la muestra y se le llama “patrón de difracción”. Cada pico representa un set de planos hkl de la muestra cristalina y está caracterizado por un espaciado d . La identificación de los compuestos cristalinos se realiza por comparación del patrón de difracción experimental con el de referencia. Los patrones de referencia quedan recogidos en la base de datos ICDD (*International Center of Diffraction Data*) o COD (*Crystallography Open Data Base*). En esta tesis se ha empleado la técnica de Rayos X para la caracterización de la estructura cristalina de los nanotubos de TiO_2 que aparecen en el Capítulo 7.

2.6.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica utilizada para el estudio vibracional, rotacional y otros modos de baja frecuencia de la materia.^{49,50} Esta técnica espectroscópica se basa en la dispersión inelástica de la radiación electromagnética y proporciona información sobre el estado físico y químico de la muestra.

Cuando una muestra es irradiada con luz monocromática, parte de la luz es dispersada en diferentes direcciones respecto al haz incidente. La mayoría de la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la radiación incidente. Este tipo de dispersión es conocida como elástica o dispersión Rayleigh y se observa cuando una muestra en el estado vibracional fundamental es promocionada a un estado virtual excitado y entonces, se relaja y vuelve al mismo estado vibracional inicial sin producir cambios en la frecuencia. Para una pequeña fracción de fotones dispersados (1 de cada 10 millones aproximadamente) la frecuencia se desplaza hacia arriba o hacia abajo en comparación con la frecuencia incidente monocromática. A este tipo de dispersión inelástica se le conoce como dispersión Raman. El desplazamiento en energía nos da información acerca

de los modos vibracionales del sistema. Si el estado vibracional final de la muestra es más energético que el estado inicial, los fotones emitidos estarán desplazados hacia frecuencias más bajas por conservación de la energía. Este desplazamiento en frecuencia se le denomina desplazamiento Stokes. En el caso de la dispersión Stokes, las especies absorbidas comienzan en el estado vibracional fundamental, dispersión Rayleigh. Esta es promovida a un estado virtual excitado y entonces se relaja pasando a un nivel energético de mayor energía que el inicial. Por el contrario, si el estado vibracional final es menos energético que el inicial los fotones emitidos serán desplazados hacia valores de frecuencia mayores y a esto se le denomina desplazamiento anti-Stokes.⁵¹ En el caso de la dispersión anti-Stokes, las especies comienzan en un estado vibracional más alto que el fundamental (estado excitado). Estas son promocionadas a un estado excitado virtual y entonces se relajan hasta llegar al estado vibracional fundamental, el cual tiene menos energía que el inicial. La dispersión Stokes es más común porque la mayoría de las especies absorbedoras están en el estado vibracional fundamental a temperatura ambiente. La Figura 2.27 muestra un diagrama de niveles energéticos para la dispersión Rayleigh y Raman. El desplazamiento en frecuencia de los picos/bandas Raman es constante y característico de la sustancia expuesta a la radiación y es independiente de la frecuencia de la radiación incidente.

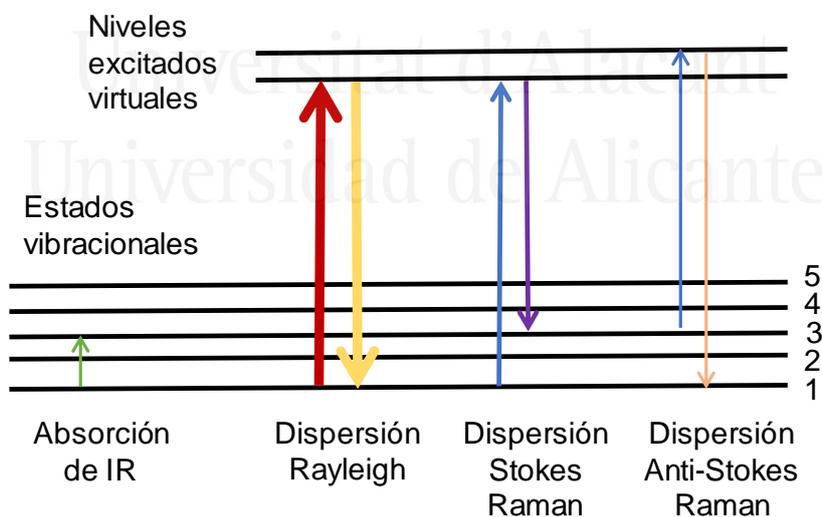


Figura 2.27. Diagrama de niveles energéticos que muestra los estados involucrados en el Raman. El espesor de las líneas de las flechas es directamente proporcional a la intensidad de la señal para las diferentes transiciones.

Un espectrómetro Raman está formado por una fuente de excitación de luz, un sistema óptico, filtros y un detector (Figura 2.28). Normalmente, la fuente de luz monocromática es un láser. Durante mucho tiempo se estuvo empleando al láser de Ar porque puede proporcionar múltiples líneas. Hoy en día se emplean láser como Gas Ion, de HeNe, láser de estado sólido, láser de diodo de IR cercano y de UV. Mediante la selección de la longitud de onda se puede minimizar la fluorescencia de la muestra. La luz dispersada es recogida con un conjunto de lentes y se filtra para eliminar la dispersión Rayleigh elástica, la señal restante es detectada y registrada. Dada la baja intensidad de la señal, la espectroscopía Raman requiere de detectores que sean muy sensibles como el dispositivo de acoplamiento de carga, tubos fotomultiplicadores o detectores SC generalmente.

En los últimos años, la dispersión Raman se ha mejorado debido a la aparición del fenómeno de resonancia (que ocurre cuando la longitud de onda de excitación corresponde a una transición electrónica del sistema.). En este sentido se han desarrollado varios espectrómetros Raman.^{29,52-54}

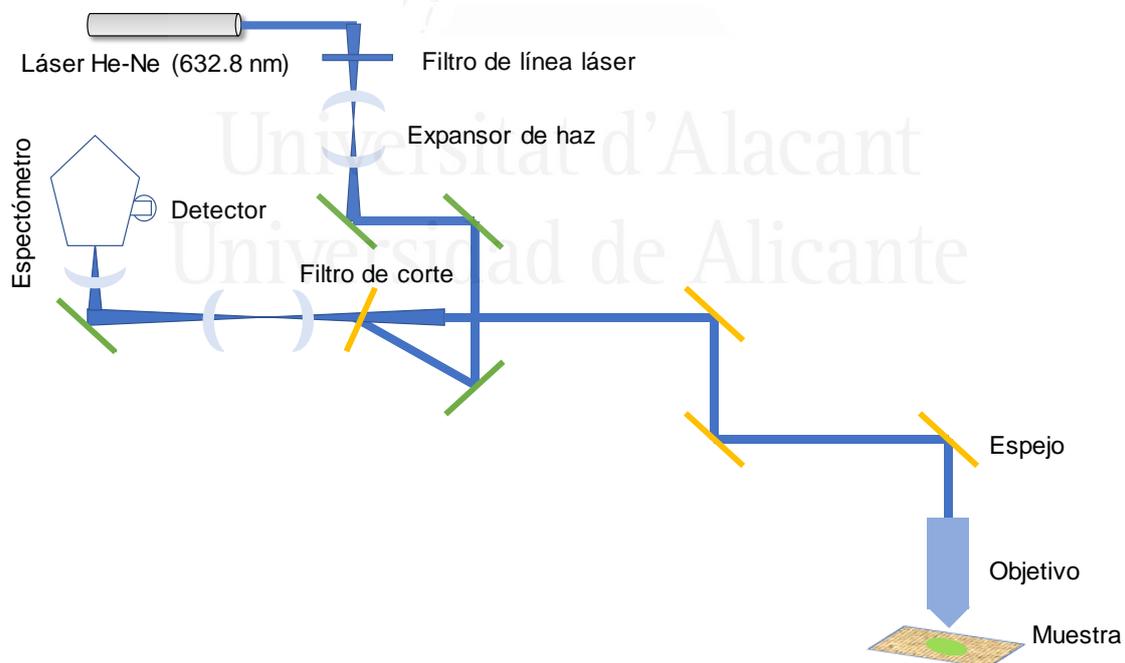


Figura 2.28. Diagrama de un espectrómetro Raman.

La espectroscopía Raman puede ser aplicada a sólidos, líquidos o gases. Para líquidos y gases se hace referencia a niveles energéticos vibracionales de las moléculas individuales, mientras que en sólidos (especialmente para cristales) son, además, las vibraciones colectivas del cristal las que se registran. Es posible distinguir entre diferentes fases del mismo material porque los diferentes polimorfos presentan diferentes modos vibracionales. Por esta razón, la espectroscopía Raman se ha convertido en una de las herramientas más empleadas para la investigación de las propiedades básicas de un material. Además, es un método rápido y no destructivo para caracterizar las nanoestructuras y la forma y tamaño de las nanopartículas.

En esta tesis, la espectroscopía Raman se ha utilizado para la caracterización vibracional de los amoniatos. Los espectros se obtuvieron con un espectrómetro Jasco NRS 5100 con láser de Ar para un tiempo de exposición de 20 s. Los espectros obtenidos se recogen en el Capítulo 3.

2.7. Técnicas de caracterización microscópicas

Actualmente existe una gran diversidad de técnicas para llevar a cabo la caracterización de un material. Los métodos microscópicos nos permiten conocer la morfología y composición de los materiales y también determinar la forma y el tamaño de las nano- y las micro- estructuras. Además, con la microscopía electrónica podemos obtener información cristalográfica e incluso la composición elemental del material si disponemos del equipo adecuado.

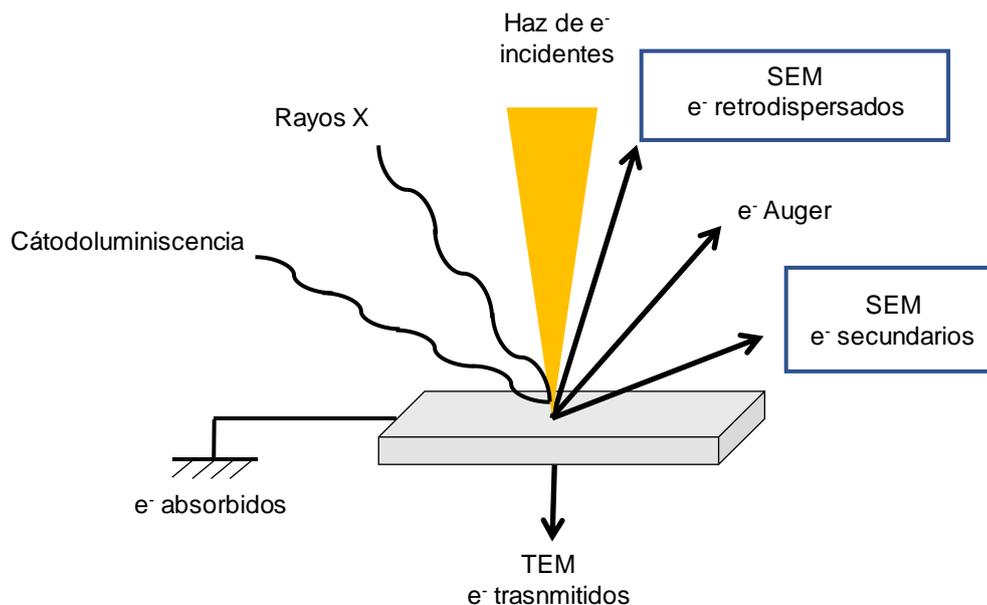


Figura 2.29. Señales obtenidas a partir de la interacción de un haz de electrones con la materia.

Cuando un haz de electrones interacciona con la materia, se emiten diferentes señales (Figura 2.29). En la región del espectro visible se pueden emitir fotones produciendo un fenómeno conocido como cátodo- luminiscencia. Se pueden generar Rayos X por la deceleración de electrones o por la promoción de electrones entre los diferentes niveles energéticos del material. También pueden ser emitidos electrones tipo Auger.

Los electrones pueden ser reflejados por interacción electrostática con los átomos del material sobre el que inciden; a este fenómeno se le conoce como dispersión. Dependiendo del ángulo de la dispersión, podemos distinguir entre microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido. La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*) proporciona imágenes por medio de electrones que atraviesan la muestra (e^- transmitidos). La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) produce imágenes con electrones que son emitidos o reflejados por la muestra del mismo lado por el que ésta recibe el haz electrónico. A continuación, se da una explicación detallada de ambas técnicas.

2.7.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La técnica SEM opera con electrones secundarios y con electrones retrodispersados, es decir, con electrones cuya energía es de decenas de electronvoltios.^{38,46,55} Los electrones secundarios permiten la inspección de la morfología y topografía de la muestra, permiten obtener una imagen tridimensional, mientras que los electrones retrodispersados son adecuados para analizar la composición de la muestra al dar información química a través del contraste de la imagen. Después de interactuar con los átomos de la muestra, los electrones salen con una energía entre cero y la energía de los electrones incidentes. Los electrones secundarios son emitidos con energías por debajo de los 50 eV y proporcionan información acerca de la región superficial de la muestra, entre 5 y 50 nm de profundidad.⁵⁵ Por otro lado, los electrones retrodispersados tienen energías por encima de los 50 eV y pueden interactuar con átomos más profundos en la muestra. El volumen de profundidad al que pueden llegar los electrones está influenciado por el peso atómico de los elementos, siendo mayor cuanto menor sea el peso atómico de los elementos, así como su densidad.

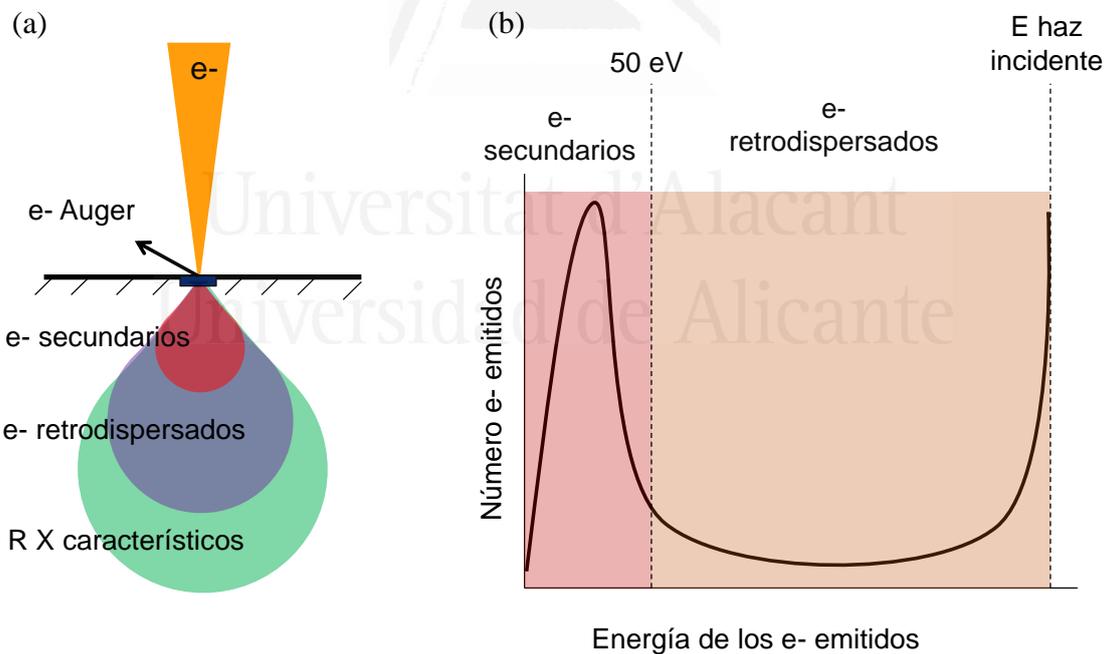


Figura 2.30. (a) Profundidad de los electrones en la muestra en función de si se trata de e^- secundarios, e^- retrodispersados o RX característicos. (b) Número de electrones secundarios y retrodispersados emitidos en función de su energía, desde cero hasta la energía de los electrones incidentes.

La Figura 2.31(a) muestra una fotografía del microscopio JSM-840 (JEOL) junto con una descripción de sus componentes. El cañón de electrones está colocado en la parte superior del equipo, y está formado por un filamento de W o LaB₆ que actúa como cátodo. La diferencia de potencial se aplica entre el ánodo y el cátodo provocando la aceleración de los electrones. El cilindro de Wehnelt es un pequeño cilindro que rodea al cátodo y permite regular la intensidad del haz de electrones. El haz de partículas que se genera pasa por un conjunto de lentes hasta que llega a la muestra. Las lentes magnéticas generan un campo magnético rotacional y simétrico sobre el haz de electrones. La lente objetivo enfoca y determina el tamaño final del haz. Seguidamente, las bobinas de barrido mueven el haz sobre la muestra en el plano X e Y, y están sincronizadas con el monitor donde se registra la imagen. En la última parte del equipo se encuentran los detectores de electrones. Por un lado, el detector de electrones secundarios consta de un centelleador a 10 kV que atrae a los electrones, un fotomultiplicador y un amplificador. En cuanto al detector de electrones retrodispersados consta de dipolos y cuadrupolos simétricos que permiten obtener una imagen topográfica además de composicional.

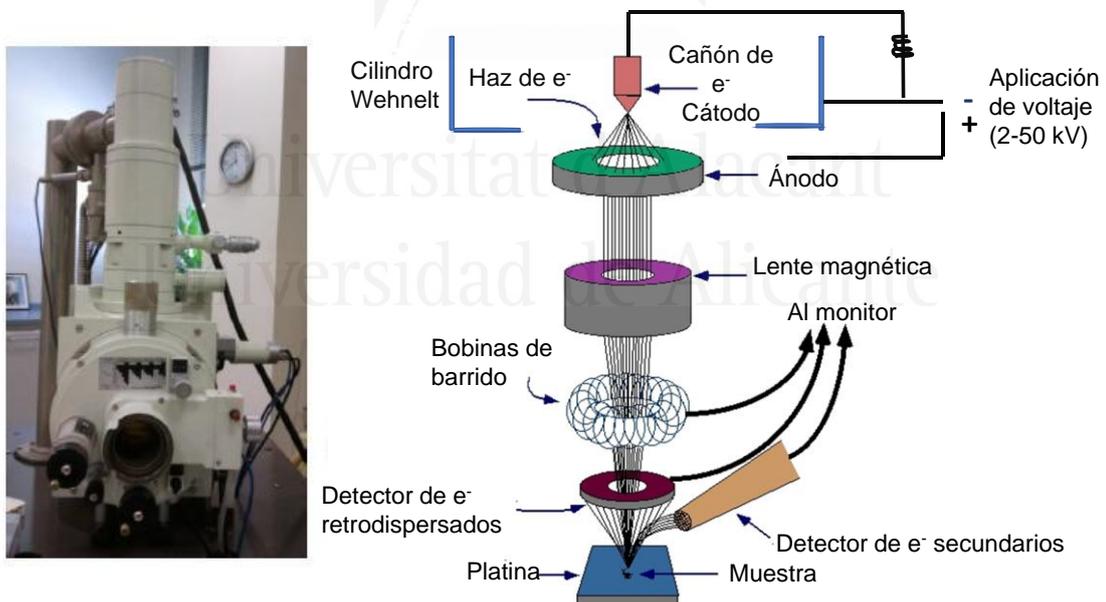


Figura 2.31. Microscopio JSM-840 (JEOL) SEM y los diferentes componentes integrados en el equipo. Figura tomada de los SSTI de la UA (<https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia.html>).

La muestra objeto de análisis debe ser conductora para poder ser analizada por SEM. En el caso de que el material sea poco conductor, se recubre este con una capa fina de oro mediante la técnica conocida como “sputtering”.

En los últimos años se han registrado avances significativos en microscopía electrónica de barrido. El cañón de electrones compuesto por un filamento termoiónico se ha remplazado por una fuente de emisión de campo. Este equipo se conoce como FE-SEM (*Field Emission Scanning Electron Microscope*, por sus siglas en inglés) y permite obtener imágenes con mayor magnificación y resolución que el SEM tradicional. El cañón de emisión de campo proporciona un haz de electrones más estrecho tanto a bajas como a altas energías de los electrones, lo cual mejora la resolución espacial a bajos potenciales de aceleración. Esto también minimiza los efectos de carga sobre la muestra evitando su deterioro y mejorando la calidad de la imagen. Cuando se emplea este microscopio, no es necesario cubrir la muestra con un metal conductor aunque las muestras tengan baja conductividad.

En esta tesis el microscopio FE-SEM (ZEIS Merlin VP Compact Microscope) se utiliza en los capítulos 5, 6 y 7, para el análisis de los electrodos basados en el colorante azul de indantrona, algunas de las nanoestructuras de TiO₂ y los electrodos basados en PAQS e IB (Azul de indantrona).

2.7.2. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).

La espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX, *Energy Dispersive X-ray*, por sus siglas en inglés) es una técnica empleada para determinar la composición elemental de una muestra,^{46,56,57} normalmente está incorporada en los equipos de SEM y TEM. Esta técnica analiza los rayos X emitidos por la muestra (Figura 2.29) cuando un haz de elevada energía interacciona con esta (Figura 2.32). Para poder ionizar el átomo, el haz de electrones debe transferir a las capas internas una cantidad de energía mayor que un valor crítico: E_C (energía crítica). Cuanto más unidos estén los electrones al núcleo, mayor es E_C .

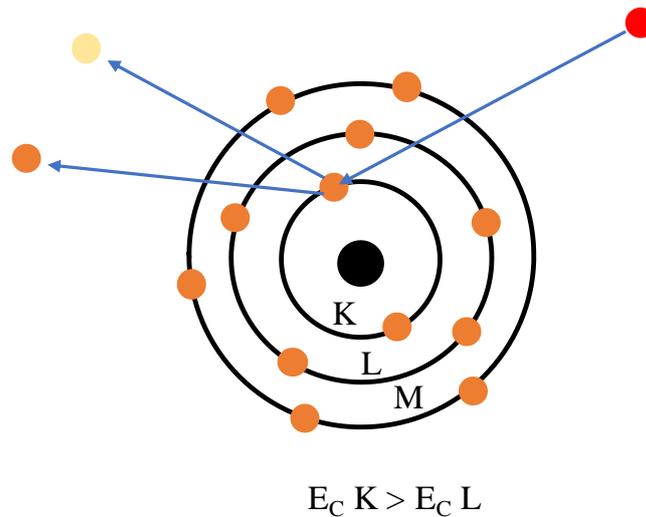


Figura 2.32. Representación de los niveles energéticos de un átomo. La E_C (energía crítica) para la capa K es mayor que para la capa L, por ser esta más interna.

La radiación incidente es capaz de arrancar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interacciona, quedando el átomo en un estado ionizado. Un electrón de la capa más externa pasa a ocupar el hueco, y el átomo emite energía (rayos X) para volver a su estado fundamental. La energía de los rayos X emitidos es característica de cada elemento así como de cada transición, es decir, los rayos X emitidos por el hierro tienen una energía diferente a la emitida por el titanio. Además, la energía emitida en cada una de las capas del átomo también es diferente dentro del mismo elemento. Es decir, que la energía de la capa L a la K en el titanio es diferente de la energía de transición de la capa M a la L o de la M a la K. Cuanto mayor es el número atómico del elemento que se quiere analizar, mayor es E_C para un nivel energético dado. La Figura 2.33 muestra una representación de las transiciones características asociadas a los rayos X.

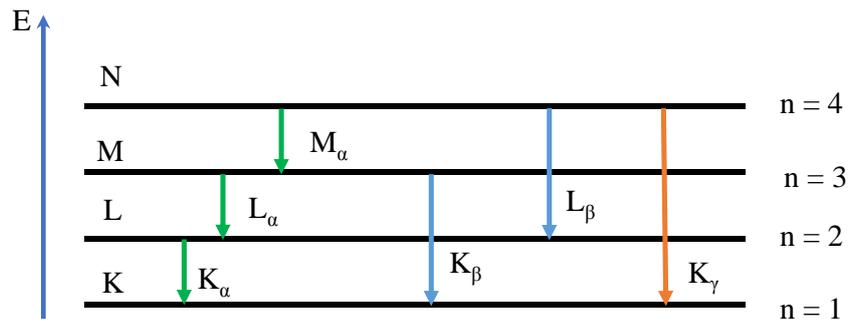


Figura 2.33. Nomenclatura empleada para las transiciones características asociadas a los Rayos X.

El voltaje de aceleración de los electrones debe ser seleccionado para que se alcance un valor de energía cinética de los electrones mayor que la E_C del elemento que se quiera analizar. Normalmente, el haz tiene una energía de 1.5 a 3 veces mayor que E_C .

La técnica EDX también se emplea para hacer un mapeo bidimensional de los elementos en la muestra. La imagen se define mediante el rastreo del haz de electrones por la superficie de la muestra, resultando en una imagen composicional de los elementos que componen la muestra.

2.7.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía de transmisión electrónica (TEM, *Transmission Electron Microscopy*, por sus siglas en inglés) es utilizada para obtener imágenes de muestras a niveles micro y nanoscópico con una excelente resolución.^{29,46,55,56} Un haz de electrones de intensidad uniforme pasa a través de la muestra, con lo que se generan los electrones transmitidos (Figura 2.34) que son los relevantes para la obtención de la imagen en microscopía de transmisión. Parte del haz de electrones que cruzan la muestra tienen la misma dirección que el haz de electrones incidente, y otra parte es dispersada por los electrones de la muestra. La dispersión de los electrones es elástica cuando no hay pérdida de energía, y es inelástica cuando sí la hay. Diferentes análisis pueden llevarse a cabo dependiendo de los electrones examinados. La caracterización morfológica de la muestra se obtiene a partir de los electrones transmitidos en la misma dirección que el haz incidente. A partir de electrones dispersados se obtiene información acerca de defectos cristalográficos de la muestra.

La Figura 2.34 muestra una imagen del microscopio JEM-2010 (JEOL) junto con un esquema de los diferentes componentes. El mecanismo del cañón de electrones es el mismo que en SEM. Se aplica una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo para acelerar los electrones. Del mismo modo que en SEM, el cilindro Wehnelt actúa como lente convergente del haz de electrones. El haz generado pasa a través de las lentes condensadoras enfocándose sobre la muestra, la cual transmite parte de los electrones. La imagen generada por estos electrones es magnificada por la lente proyectora y proyectada sobre una pantalla fluorescente o sobre un dispositivo digital. Los voltajes típicos empleados en TEM oscilan entre 40 y 400 kV. Cuanto mayor es el voltaje aplicado, mayor es el contraste con el que se obtiene la imagen, mejor es la resolución y menor es el calentamiento de la muestra.

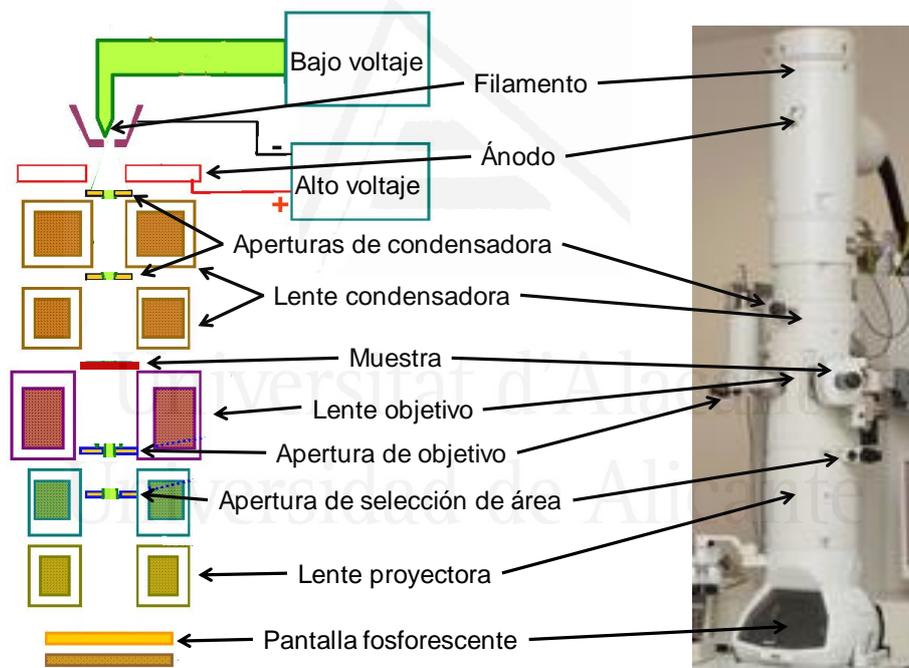


Figura 2.34. Fotografía del microscopio TEM JEM-2010 (JEOL) y esquema de los diferentes componentes integrados en el equipo.

Las muestras analizadas por TEM deben tener un espesor de alrededor de 100 nm y deben estar soportadas sobre una gradilla metálica antes de hacer el análisis. En esta tesis, las imágenes TEM han sido obtenidas con objeto de determinar la morfología de los nanotubos de TiO₂ que se muestran en el Capítulo 7.

2.8. Otras técnicas de caracterización.

2.8.1. Ángulo de contacto

El ángulo de contacto (θ) es un parámetro fundamental para determinar las propiedades de hidrofiliidad y humectación de los materiales.^{58,59,60} Se define como el ángulo que se forma cuando entra en contacto un líquido con la superficie de un sólido. El valor de θ depende de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas del líquido y del sólido y las fuerzas cohesivas del propio líquido. La mojabilidad es la capacidad de los sólidos para formar interfaces con los líquidos y viene determinada por el ángulo de contacto (Figura 2.35).

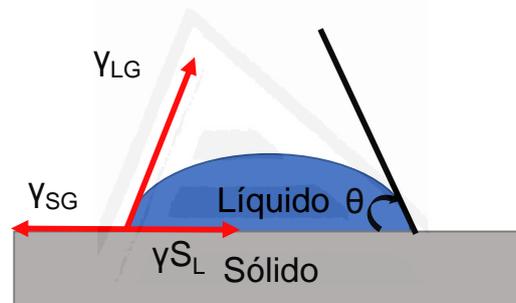


Figura 2.35. Representación esquemática de una gota sobre la superficie de un sólido. Ángulo de contacto y tensiones del punto triple.

donde γ_{LG} es la tensión en la interfase líquido-gas, γ_{SG} es la tensión en la interfase sólido-gas y γ_{SL} es la tensión en la interfase sólido-líquido. A través de la ecuación de Young se relaciona el ángulo de contacto con las tensiones de las interfaces (ec. 2.16):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{SL}} \quad (\text{ec. 2.16})$$

Se dice que si $\theta < 90^\circ$ el líquido moja al sólido porque se cumple que $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$. Por el contrario, si $\theta > 90^\circ$ el líquido no moja al sólido. Cuando θ se aproxima a cero, el líquido se extiende totalmente por la superficie del sólido y se dice entonces que el mojado es perfecto.

En la literatura podemos encontrar dos métodos para medir el ángulo de contacto: (1) método de la gota en aire o gota sésil y (2) método de la burbuja cautiva. El primero de ellos es el más general, más sencillo y, por tanto, más ampliamente utilizado. Este método consiste en depositar una gota de un líquido sobre un sustrato sólido horizontal y mediante técnicas fotográficas se obtienen imágenes de la gota y se determinan las principales dimensiones de su perfil. Para una correcta medida del ángulo de contacto por este método es requisito que los materiales sean de alta pureza tanto para el sustrato como para el líquido para evitar en la medida de lo posible la dispersión de los datos referentes al ángulo de contacto.

En el desarrollo de esta tesis se ha empleado el método de la gota sésil (en aire) para determinar el ángulo de contacto y, consecuentemente, la mojabilidad de las nanoestructuras de TiO₂ por los electrolitos orgánicos y amoniatos. Para ello se ha utilizado una cámara fotográfica KSV CAM 101 (Figura 2.36). El equipo consiste en un sistema óptico, una unidad de dosificación automática para el líquido, un soporte regulable para el sólido y un software que permite medir ángulos de contacto entre líquidos y sólidos. Además, también permite calcular la energía libre superficial de un sólido y la tensión superficial e interfacial de un líquido.

Antes de llevar a cabo medidas con la cámara fotográfica, es necesario su calibración. Para ello, el equipo consta de una esfera de acero de unos 4 mm de diámetro. Dentro de la sección de ajuste del software, se selecciona en primer lugar *calibración de la esfera*. Una vez realizado el ajuste siguiendo las indicaciones del equipo, éste ya está listo para llevar a cabo las medidas del ángulo de contacto.

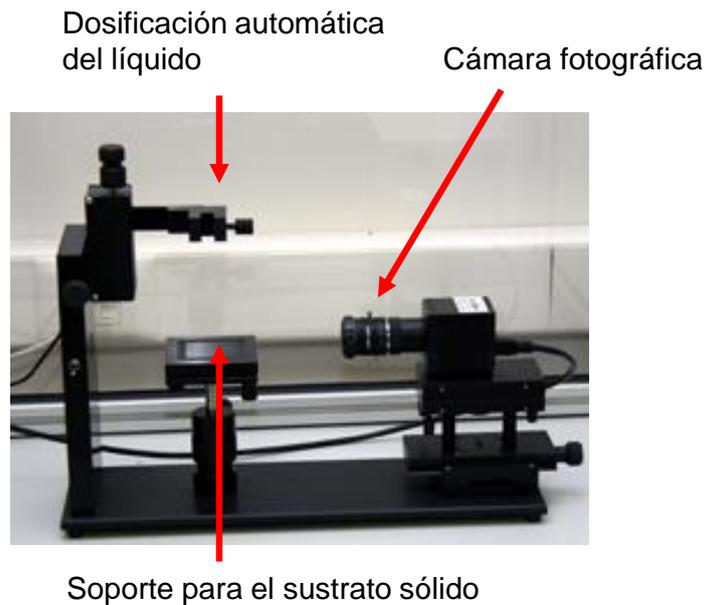


Figura 2.36. Imagen de la cámara fotográfica KSV CAM 101 utilizada para determinar ángulos de contacto.

2.8.2. Viscosidad.

La viscosidad es una propiedad física y macroscópica de los materiales que determina el grado de fluidez de una sustancia. Se considera que cuando un líquido fluye por un tubo se divide en varias capas concéntricas que se deslizan unas sobre otras. Durante ese movimiento se desarrollan fuerzas tangenciales a estas capas, de tal modo que si estas fuerzas de rozamiento son grandes el líquido va a mostrar una gran resistencia a su paso por el tubo. Se dice entonces que se trata de un líquido viscoso, como, por ejemplo, la mayoría de aceites. Si por el contrario las fuerzas tangenciales al movimiento del líquido son muy pequeñas, el movimiento a través del tubo se dará sin apenas resistencia, es lo que ocurre por ejemplo con el agua y el alcohol. Se dice que estos líquidos son poco viscosos. El rozamiento interno de las láminas del fluido o viscosidad viene cuantificado por la ley de Newton del flujo viscoso (ec. 2.17):

$$F_y = -\eta A \frac{dV}{dx} \quad (\text{ec. 2.17})$$

Es decir, la fuerza de fricción entre dos láminas adyacentes de fluido es proporcional al área de contacto (A) y al gradiente de velocidad en la dirección perpendicular al flujo (dV/dx). La constante de proporcionalidad η es el coeficiente de viscosidad.

La determinación experimental del coeficiente de viscosidad se puede llevar a cabo mediante el uso de un viscosímetro de bolas o mediante el viscosímetro de Ostwald entre otros (Figura 2.37).

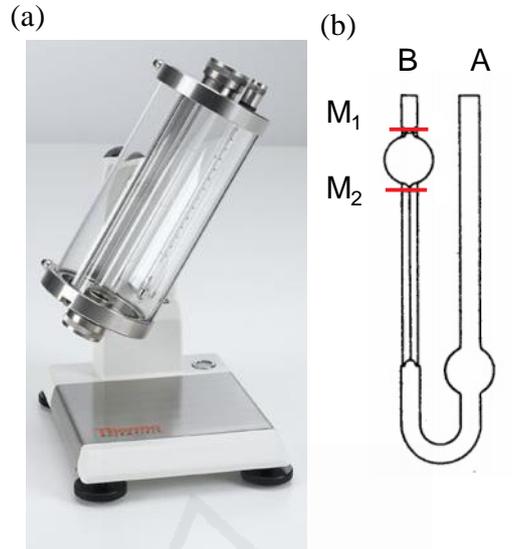


Figura 2.37. (a) Viscosímetro de bolas; (b) viscosímetro de Ostwald.

En esta tesis se ha determinado la viscosidad de los amoniatos empleando el viscosímetro de Ostwald, que permite medir la viscosidad relativa de un líquido midiendo los tiempos que tarda éste en pasar entre las marcas M_1 y M_2 . El cálculo de la viscosidad se determina a partir de una ecuación obtenida a partir de la de Poiseuille (ec. 2.18):

$$\eta = K\rho_{liq}t \quad (\text{ec. 2.18})$$

donde K es una constante que depende de las propiedades del viscosímetro empleado. No obstante, el valor de K también puede ser calculado a partir de la viscosidad relativa del agua mediante la expresión (ec. 2.19):

$$\eta_{liq} = \eta_{H_2O} \frac{\rho_{liq}t_{liq}}{\rho_{H_2O}t_{H_2O}} \quad (\text{ec. 2.19})$$

Es decir, podemos conocer la viscosidad dinámica de un líquido a partir de su densidad y de la razón entre los tiempos que tarda en fluir el mismo volumen de líquido y de agua por un viscosímetro dado. El modo de operar con el viscosímetro de Ostwald consiste en llenar la ampolla inferior I con el líquido introduciéndolo por A . Se aspira entonces con ayuda de una propipeta por el capilar B hasta que el nivel del líquido sobrepase la ampolla

superior M. Finalmente, se deja caer el líquido y se mide el tiempo que tarda en pasar entre los niveles M_1 y M_2 . Dado que la viscosidad depende fuertemente de la temperatura de trabajo es importante que se mantenga estable durante la medida de la viscosidad.

Para determinar la viscosidad de los amoniatos, las medidas se llevaron a cabo en un baño termostatzado de agua a 10 °C. Para poder obtener el valor de la constante K de la ecuación 2.18 se determinó también el tiempo de paso del agua. Todo el material necesario para la determinación de la viscosidad fue termostatzado a 10 °C: el viscosímetro de Ostwald, 3 mL de cada uno de los amoniatos y 3 mL de agua destilada. Finalmente, se midió el tiempo que tardaba en caer el líquido desde la marca M_1 a M_2 por triplicado para cada uno de los líquidos. Se calculó la viscosidad a partir de la ecuación 2.19. Los valores de viscosidad para cada uno de los amoniatos se especifican en el Capítulo 3.

2.8.3. Densidad.

La densidad (ρ) es una propiedad macroscópica de los materiales que determina la cantidad de masa que ocupa un cierto volumen de material:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{ec. 2.20})$$

La determinación experimental de la densidad de un líquido se realiza generalmente con un utensilio llamado picnómetro. Éste tiene un volumen conocido y mediante gravimetría se determina la densidad (relativa) de un líquido a una temperatura dada. Es importante que la temperatura sea constante durante la determinación de la densidad ya que el volumen de los líquidos varía con la temperatura.

En esta tesis se ha determinado la densidad de los amoniatos empleando para ello un matraz aforado de 5 mL con boca esmerilada. El matraz se cierra herméticamente con un septum para evitar la evaporación del líquido durante la determinación de la masa. El procedimiento experimental consistió en la pesada por triplicado del matraz aforado vacío, con agua destilada y con cada uno de los amoniatos. Esta medida se realizó a 10 °C, todo el material estaba termostatzado a esa temperatura. Los datos obtenidos para la densidad de los amoniatos aparecen en el Capítulo 3.

2.8.4. Conductividad

La conductividad específica (σ) mide la capacidad de un material para permitir el paso de corriente eléctrica a su través y es inversamente proporcional a la resistividad específica ($\sigma=1/\rho$). Para un sólido, su valor depende de la estructura atómica y molecular del material. En el caso de una disolución, la conductividad está relacionada con la presencia y movilidad de iones en el medio, ya que son los portadores de carga eléctrica si se somete la disolución a un campo eléctrico. Estas disoluciones se denominan electrolíticas o simplemente electrolitos.

En esta tesis se ha determinado la conductividad de los electrolitos basados en amoníaco líquido empleando un conductímetro tipo Jenway 4510. El conductímetro mide la resistencia eléctrica de la disolución que se encuentra confinado entre dos electrodos. La expresión que relaciona la resistencia con la conductividad específica es (ec. 2.21):

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{A} \quad (\text{ec. 2.21})$$

donde l es la distancia entre los electrodos del conductímetro y A el área. Dado que la conductividad de una disolución está afectada por la temperatura del medio, es importante que ésta esté controlada y sea estable durante la medida, ya que pequeñas variaciones en la temperatura pueden producir diferencias en los valores de conductividad. El procedimiento seguido para la determinación de la conductividad iónica de los electrolitos fue: (1) calibración del conductímetro con la disolución patrón de 12.88 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 10 °C; (2) termostatzado de los electrolitos a 10 °C durante 1 h (el volumen de electrolito empleado fue de 10 mL aproximadamente); (3) medida de la conductividad a 10 °C para cada uno de los electrolitos basados en amoníaco líquido. La conductividad de los amoniatos se determinó a diferentes temperaturas, empleando un rango que abarca desde los -18 °C hasta los 30 °C (dependiendo del amoniato). El procedimiento explicitado se repitió para cada una de las temperaturas. Los valores de conductividad obtenidos se muestran en el Capítulo 3.

2.8.5. Temperatura de ebullición.

La temperatura de ebullición es aquella en la que la presión de vapor del líquido es igual a la presión externa (atmosférica). En este punto, el vapor no solamente proviene de la superficie sino que también se forma en el interior del líquido, produciendo burbujas y turbulencia, que es característica de la ebullición. La temperatura de ebullición permanece constante hasta que todo el líquido se haya evaporado.

En esta tesis se determinó la temperatura de ebullición de los amoniatos. Para ello se termostató un vial con cada uno de los líquidos en un baño de agua y hielo a 0 °C y se controló la temperatura con un termómetro digital. A continuación, se fue aumentando gradualmente la temperatura del baño hasta que cada uno de los electrolitos comenzó a hervir. Los datos obtenidos de la temperatura de ebullición de los amoniatos se recogen en el Capítulo 3.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.9. Bibliografía.

- (1) Ruiz-Martínez, D.; Kovacs, A.; Gómez, R. Development of Novel Inorganic Electrolytes for Room Temperature Rechargeable Sodium Metal Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1936–1941.
- (2) Goncalves, A. M.; Tran-Van, P.; Herlem, G.; Kwa, E.; Fahys, B.; Herlem, M. New Potential Candidates for Redox Battery Using Liquid Ammoniates: Na⁺/Na and Ag⁺/Ag. *Port. Electrochim. Acta* **2006**, *26*, 117–127.
- (3) Badoz-Lambling, J.; Bardin, M.; Bernard, C.; Fahys, B.; Herlem, M.; Thiebault, A.; Robert, G. New Battery Electrolytes for Low and High Temperatures: Liquid and Solid Ammoniates for High Energy Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 587–591.
- (4) Kühnl, Von, H.; Strumpf, A.; Gladziwa, M. Die Systeme Des Typs MCl/AlCl₃ SO₂ (M=Li, Na, K, NH₄). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *449*, 145–156.
- (5) Jeong, G.; Kim, H.; Sug Lee, H.; Han, Y. K.; Hwan Park, J.; Hwan Jeon, J.; Song, J.; Lee, K.; Yim, T.; Jae Kim, K.; Lee, H.; Kim, Y. J.; Sohn, H. J. A Room Temperature Sodium Rechargeable Battery Using an SO₂-Based Nonflammable Inorganic Liquid Catholyte. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12827.
- (6) Song, J.; Jeong, G.; Lee, A. J.; Park, J. H.; Kim, H.; Kim, Y. J. Dendrite-Free Polygonal Sodium Deposition with Excellent Interfacial Stability in a NaAlCl₄-2SO₂ Inorganic Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 27206–27214.
- (7) Kovacs, A.; Ruiz-Martínez, D.; Orts-Mateo, J. M.; Gómez-Torregrosa, R. Electrochemical Secondary Cells for High-Energy or High Power Battery Use. WO2017055678, Helsinki, Finland, 2016.
- (8) Sangster, J.; Bale, C. W. The Na-Sn (Sodium-Tin) System. *J. Phase Equilibria* **1998**, *19*, 76–81.
- (9) Lin, Y. M.; Abel, P. R.; Gupta, A.; Goodenough, J. B.; Heller, A.; Mullins, C. B. Sn-Cu Nanocomposite Anodes for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 8273–8277.
- (10) Ying, H.; Han, W. Q. Metallic Sn-Based Anode Materials: Application in High-Performance Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700298.
- (11) Heiz, U.; Vayloyan, A.; Schumacher, E. Metal-Metal Coordination Chemistry: Free Clusters of Group 11 Elements with Sodium. *Isr. J. Chem.* **1996**, *100*, 15033–15040.
- (12) Huggins, R. *Advanced Batteries: Materials Science Aspects*; Springer Science+Business Media, LLC, 2008.
- (13) Kubaschewski, O. *Iron Binary Phase-Diagrams*; Springer Science+Business Media, LLC, 1982.
- (14) Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3529–3614.
- (15) Wang, N.; NuLi, Y.; Su, S.; Yang, J.; Wang, J. Effects of Binder on the Electrochemical Performance of Rechargeable Magnesium Batteries. *J. Power Sources* **2017**, *341*, 219–229.
- (16) Sawicki, M.; Shaw, L. L. Advances and Challenges of Sodium Ion Batteries as Post Lithium Ion Batteries. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 53129–53154.
- (17) Ai, W.; Du, Z. Z.; Liu, J. Q.; Zhao, F.; Yi, M. D.; Xie, L. H.; Shi, N. E.; Ma, Y. W.; Qian, Y.; Fan, Q. L.; Yu, T.; Huang, W. Formation of Graphene Oxide Gel via the π -Stacked Supramolecular Self-Assembly. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12204–12209.
- (18) Iwase, A.; Ito, H.; Jia, Q.; Kudo, A. Solar-Driven BiVO₄ Photoanodes Prepared by a Facile Screen Printing Method. *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 152–154.
- (19) Deng, W.; Liang, X.; Wu, X.; Qian, J.; Cao, Y.; Ai, X.; Feng, J.; Yang, H. A Low Cost, All-Organic Na-Ion Battery Based on Polymeric Cathode and Anode. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2671.
- (20) Dahl, M.; Liu, Y.; Yin, Y. Composite Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9853–9889.
- (21) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- (22) Andronic, L.; Duta, A. Titanium Dioxide Thin Film for Photodegradation of Methyl Orange. *Adv. Mater. Res.* **2007**, *23*, 325–328.
- (23) Andronic, L.; Andrasi, D.; Enesca, A.; Visa, M.; Duta, A. The Influence of Titanium Dioxide Phase Composition on Dyes Photocatalysis. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *58*, 201–208.
- (24) Syrokostas, G.; Giannouli, M.; Yianoulis, P. Effects of Paste Storage on the Properties of Nanostructured Thin Films for the Development of Dye-Sensitized Solar Cells. *Renew. Energy* **2009**, *34*, 1759–1764.
- (25) Zeng, Q.; Wu, L.; Zhang, Y.; Qi, B.; Zhi, J. Low-Temperature and Normal-Pressure Growth of Oriented Rutile TiO₂ Nanorod Arrays on F-Doped Tin Oxide Substrate. *Scr. Mater.* **2010**, *62*, 810–813.
- (26) Yamabi, S.; Imai, H. Crystal Phase Control for Titanium Dioxide Films by Direct Deposition in

-
- Aqueous Solutions. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 609–614.
- (27) Hosono, E.; Fujihara, S.; Kakiuchi, K.; Imai, H. Growth of Submicrometer-Scale Rectangular Parallelepiped Rutile TiO₂ Films in Aqueous TiCl₃ Solutions under Hydrothermal Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7790–7791.
- (28) Jankulovska, M.; Berger, T.; Lana-Villareal, T.; Gómez, R. A Comparison of Quantum-Sized Anatase and Rutile Nanowire Thin Films: Devising Differences in the Electronic Structure from Photoelectrochemical Measurements. *Electrochim. Acta* **2012**, *62*, 172–180.
- (29) Jankulovska, M. Study of the Electrochemical Properties of Nanostructured TiO₂ Electrodes, Universidad de Alicante (España), 2015.
- (30) Zwilling, V.; Darque-Ceretti, E.; Boutry-Forveille, A. Structure and Physicochemistry of Anodic Films on Titanium and TA6V. *Surf. Interface Anal.* **1999**, *27*, 629–637.
- (31) Zwilling, V.; Aucouturier, M.; Darque-Ceretti, E. Anodic Oxidation of Titanium and TA6V Alloy in Chromic Media: An Electrochemical Approach. *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 921–929.
- (32) Gong, D.; Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Hu, W.; Singh, R. S.; Chen, Z.; Dickey, E. C. Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation. *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 3331–3334.
- (33) Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A. A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2011–2075.
- (34) Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 2904–2939.
- (35) Anitha, V. C.; Menon, D.; Nair, S. V.; Prasanth, R. Electrochemical Tuning of Titania Nanotube Morphology in Inhibitor Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 3703–3713.
- (36) Berger, T.; Monllor-Satoca, D.; Jankulovska, M.; Lana-Villarreal, T.; R. Gómez. Trap States in TiO₂ Films Made of Nanowires, Nanotubes or Nanoparticles: An Electrochemical Study. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2824–2875.
- (37) Cai, Q.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation. *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 230–236.
- (38) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; @bullet, C., Brisbane, W., Toronto, S. E., Eds.; New York, 1980.
- (39) Autolab Application Note EC08. Basic Overview of the Working Principle of a Potentiostat/Galvanostat (PGSTAT) – Electrochemical Cell Setup. *Metrohm Autolab.B.V* **2011**, 1–3.
- (40) Mabbail, G. A. An Introduction to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697–702.
- (41) Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702–706.
- (42) Pletcher, D.; Greff, R.; Peat, R.; Peter, L. M.; Robinson, J. *Instrumental Methods in Electrochemistry*; Ellis Horwood Limited: Chichester: England, 1985.
- (43) Park, S.-M.; Yoo, J.-S. Electrochemical Impedance Spectroscopy for Better Electrochemical Measurements. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 455A–461A.
- (44) Lasia, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*; Springer Science+Business Media, LLC: New York, 2014.
- (45) Aliaksandr.,B.;Genady,R.EISSpectrumAnalyser
<http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/program/program.htm>.
- (46) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de Análisis Instrumental*; Cengage Learning: Mexico, 2008.
- (47) Maria Isabel D.G. Preparation and Study of Ternary Metal Oxide Photocathodes for Solar Energy Conversion, Universidad de Alicante (España), 2018.
- (48) Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography. Introduction, Examples and Solved Problems*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg: Germany, 2011.
- (49) Turrel, G.; J.Corset. *Raman Microscopy. Developments and Applications*; Elsevier, Academic Press, 1996.
- (50) Lyon, L. A.; Keating, C. D.; Fox, A. P.; Baker, B. E.; He, L.; R., S.; Nicewarner, S. P. M.; Natan, M. J. Raman Spectroscopy. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 341R–361R.
- (51) Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*; Wiley&Sons, J., Ed.; 2006.
- (52) Scott, B. L.; Carron, K. T. Dynamic Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): Extracting SERS from Normal Raman Scattering. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 8448–8451.
- (53) Tanaka, M.; Young, R. J. Review Polarised Raman Spectroscopy for the Study of Molecular Orientation Distributions in Polymers. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 963–991.
- (54) Kelley, A. M. Hyper-Raman Scattering by Molecular Vibrations. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2010**, *61*, 41–61.
-

- (55) Oura, K.; Lifshits, V. G.; Saranin, A. A.; Zotov, A. V.; Katayama, M. *Surface Science. An Introduction*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg: Germany, 2003.
- (56) David, B. W.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy. Part 1: Basics*; Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2009.
- (57) Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) <https://cfamm.ucr.edu/documents/eds-intro.pdf>.
- (58) Bracco, G.; Holst, B. *Surface Science Techniques*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013; Vol. 51.
- (59) Eustathopoulos, N. Wetting by Liquid Metals—Application in Materials Processing: The Contribution of the Grenoble Group. *Metals (Basel)*. **2015**, *5*, 350–370.
- (60) Marmur, A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not to Be? *Langmuir* **2003**, *19*, 8343–8348.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 3. Electrolitos basados en NH_3 para baterías de metal Na



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.1. Introducció	189
3.2. Determinació de propietats macro- y microscòpiques de los amoniatos	190
3.3. Espectroscòpia Raman de los amoniatos	193
3.4. Depòsit/Disolució de Na sobre diferents sustrats en NaI·3.3NH ₃	196
3.5. Depòsit/Disolució de Na sobre Cu en los electrolitos basados en NH ₃	201
3.6. Caracterizació morfològica del depòsit de Na sobre Cu	210
3.7. Ventana de potencial de los electrolitos basados en NH ₃	212
3.8. Conclusió	214
3.9. Bibliografía	216



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.1. Introducción

Las baterías recargables de metal sodio (SMBs) son una alternativa prometedora tanto para los dispositivos portátiles como para las aplicaciones estáticas (red eléctrica). Las SMBs pueden proporcionar una energía específica de alrededor de $150 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ comparable a las baterías de ion litio ($100\text{-}265 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{Kg}^{-1}$) ya que el metal Na presenta un bajo potencial redox (-2.714 V vs. ESH en medio acuoso) y una elevada capacidad gravimétrica ($1165 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$). Sin embargo, la mayor problemática que presentan las SMBs es que el sodio metálico reacciona con la mayoría de electrolitos orgánicos generando una interfase poco conductora entre el sodio y el electrolito,¹⁻⁷ conocida como SEI. La formación de la SEI disminuye la ciclabilidad de los dispositivos y provoca que el flujo de iones no sea homogéneo, favoreciendo un crecimiento dendrítico del sodio.⁸⁻¹²

No obstante, la estabilidad del sodio metálico se puede mejorar modificando la composición del electrolito y, por consiguiente, la composición de la SEI. Por ejemplo, Komaba y col.¹³ reportaron el uso de carbonato de fluoroetileno como aditivo capaz de mejorar el proceso de depósito y disolución de sodio metálico. Otras alternativas como el uso de la sal orgánica NaFSI^{14,15} en elevadas concentraciones en DME como disolvente, el depósito de una capa fina de Al_2O_3 sobre la superficie del sodio^{16,17} o, incluso el uso de líquidos iónicos,¹⁸⁻²² han sido propuestas en los últimos años para evitar la formación de la SEI o modificar su composición para que permita el flujo de iones Na^+ a su través. Por otro lado, se han descrito en la literatura otro tipo de electrolitos inorgánicos capaces de proporcionar depósito y disolución de sodio de manera reversible. Por ejemplo, el solvato líquido $\text{NaAlCl}_4\cdot 2\text{SO}_2$ basado en SO_2 como disolvente fue descrito por primera vez para las baterías recargables de Na por Kim y col.,^{23,24} quienes describen un proceso de depósito y disolución de sodio de manera reversible en la que el Na crece en forma de cristales cúbicos.

Otros líquidos inorgánicos que podrían facilitar un comportamiento reversible para el proceso de depósito y disolución de Na están basados en amoníaco líquido, se les conoce con el nombre de amoniatos. Estos pueden ser representados por la fórmula $\text{NaY}\cdot x\text{NH}_3$, donde Y es el anión de la sal de Na y x representa la razón entre el número

de moles de amoníaco y de la sal de Na. Badoz-Lambing y col. fueron los primeros en describir el uso de $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ en baterías primarias de sodio.²⁵ En este capítulo se describe el uso de tres amoniatos: $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$; $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$ y $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ para su aplicación en baterías recargables de metal sodio. Estos líquidos se podrían describir como cuasi-líquidos iónicos con la ventaja añadida de que su viscosidad es mucho menor y su conductividad mucho mayor que la de los líquidos iónicos típicos. En estos electrolitos el sodio metálico es estable durante semanas, y el proceso de depósito y disolución de Na presenta una eficiencia coulombica cercana al 100 %.

Las siguientes secciones de este capítulo quedan organizadas como sigue: en primer lugar se detallan los resultados experimentales obtenidos para las propiedades macro- y microscópicas de cada uno de los amoniatos y sus espectros Raman. A continuación, se muestra el comportamiento electroquímico para el depósito de Na sobre diferentes sustratos en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$. Después, se presentan los resultados obtenidos acerca de la ciclabilidad del Na en los $\text{NaY} \cdot x\text{NH}_3$ descritos. Finalmente, se muestra la morfología del sodio electrodepositado sobre el Cu y el límite de potencial positivo para cada uno de los amoniatos. La síntesis de cada uno de estos líquidos viene detallada en el Capítulo 2, sección 2.1.

3.2. Determinación experimental de propiedades macroscópicas y microscópicas de los amoniatos.

En esta sección se muestran algunas de las propiedades de los electrolitos $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$ y $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$ como *concentración*, *viscosidad dinámica*, *densidad* y *temperatura de ebullición*. El procedimiento experimental para la determinación de estas propiedades viene detallado en el Capítulo 2, sección 2.8. La tabla 3.1 muestra los resultados obtenidos para dichas propiedades.

Tabla 3.1. Concentración molar, viscosidad dinámica, densidad y valores aproximados de temperatura de ebullición para cada uno de los amoniatos.

Amoniato	C/M	Viscosidad dinámica*/mPa·s	Densidad*/g/cm ³	Temperatura de ebullición/°C
NaI·3.3NH ₃	7.6	9.04 ± 0.02	1.56 ± 0.01	40
NaBF ₄ ·2.5NH ₃	8.7	5.06 ± 0.03	1.32 ± 0.02	10
NaBH ₄ ·1.5NH ₃	12.3	5.54 ± 0.05	0.78 ± 0.02	18

*Valores obtenidos a 10 °C.

Por otro lado, una de las propiedades físicas más importantes que caracteriza a un electrolito es su *conductividad específica*. En esta tesis se ha determinado experimentalmente la conductividad específica para cada uno de los amoniatos (Capítulo 2, sección 2.8) y además, se ha estudiado qué efecto tiene la temperatura sobre la conductividad para cada uno de ellos. Dado que la temperatura de ebullición de estos líquidos no es muy elevada, el rango de temperaturas escogido va desde -18° C hasta 30 °C. La Figura 3.1 muestra la variación de la conductividad con la temperatura para cada electrolito.

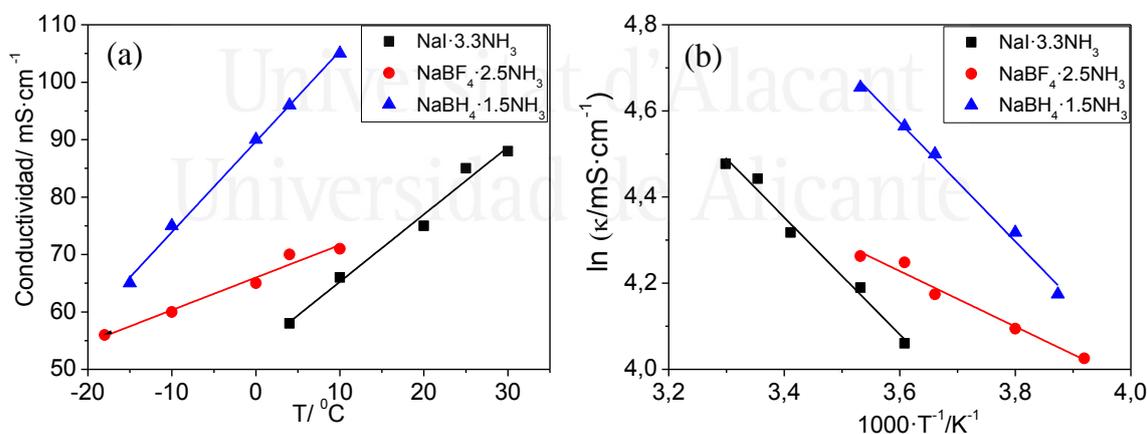


Figura 3.1. Variación de la conductividad específica de los amoniatos en función de la temperatura.

Se puede observar a partir de los datos mostrados, que la conductividad sigue la tendencia NaBH₄·1.5NH₃ > NaBF₄·2.5NH₃ > NaI·3.3NH₃, que es coincidente con los valores de concentración obtenidos. Además, cabe destacar que los valores de

conductividad a 10 °C se encuentran en el rango de 65 a 105 mS·cm⁻¹ y son mucho más elevados que para cualquier electrolito orgánico convencional (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Valores de conductividad específica a 10 °C y 25 °C para dos electrolitos orgánicos comúnmente empleados en el contexto de las baterías de sodio. Valores obtenidos experimentalmente.

	$\sigma/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}/10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\sigma/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}/25\text{ }^{\circ}\text{C}$
1 M NaClO₄/PC	4.4	5.5
3 M NaFSI/DME	9.6	13.6

Cabe destacar que, a pesar de que estos electrolitos tienen una elevada volatilidad son muy poco inflamables. Otra ventaja destacable de los amoniatos es que presentan una elevada concentración en iones Na⁺. En términos de concentración molar, es posible conseguir disoluciones con una concentración superior a 7 M de la sal de sodio correspondiente en el amoníaco líquido. Esto implica que la densidad de Na⁺ en los amoniatos es alrededor de un orden de magnitud mayor que en los electrolitos orgánicos convencionales (~1 M).

Un comportamiento destacable ocurre en el caso del NaBH₄·1.5NH₃. Como se puede observar en las propiedades indicadas en la Tabla 3.1, la densidad del amoniato de borohidruro es incluso menor que la densidad del agua, a pesar de que este electrolito contiene una concentración de cationes Na⁺ de 12 M. Este comportamiento es particularmente relevante y podría justificarse con la formación de puentes dihidrógeno entre el anión BH₄⁻ y el NH₃ al igual que pasa con el hidrato NaBH₄·2H₂O.²⁶

3.3. Espectroscopía Raman de los amoniatos.

En esta sección se muestran los espectros Raman obtenidos para cada uno de los amoniatos descritos en este capítulo. Los espectros se obtuvieron con un espectrómetro Jasco NRS 5100 con láser de Ar para un tiempo de exposición de 20 s. Los líquidos se mantuvieron en una cubeta de cuarzo sellada con un septum a temperatura ambiente para los amoniatos $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ y $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$, y a 10°C para el $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$. La Figura 3.2 muestra los espectros Raman obtenidos para cada uno de los amoniatos (trazados en color rojo). A su vez, se muestran los espectros Raman de las correspondientes sales de Na (trazados en color negro). Las líneas verdes verticales hacen referencia al número de ondas correspondiente al espectro Raman del amoníaco líquido (NH_3 (l)), cuyos desplazamientos aparecen a 1055 , 1642 , 3215 , 3300 y 3381 cm^{-1} a -73°C .²⁷

La Figura 3.2(a) muestra el espectro Raman obtenido para el $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ junto con el de la sal de sodio NaI (s) (la sal de sodio muestra signos de hidratación). La Figura 3.2(b) muestra el espectro Raman obtenido para el $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$ junto con el de la sal de sodio NaBF_4 (s). La línea base del espectro del amoniato presenta una cierta curvatura para longitudes de onda bajas, probablemente debido a las condiciones en las que se realizó la medida (a 10°C , por lo que fue inevitable la condensación de cierta cantidad de agua sobre la cubeta de cuarzo). Adicionalmente, se pueden identificar en el espectro del amoniato bandas características de la sal NaBF_4 (a 780 cm^{-1}). Esto podría estar relacionado simplemente a la formación de partículas sólidas en suspensión debida a la evaporación del NH_3 durante la realización del experimento. La Figura 3.2(c) muestra el espectro Raman obtenido para el amoniato $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$ junto con el de la sal de sodio NaBH_4 (s). En la zona de frecuencias comprendida entre 2000 y 2500 cm^{-1} se observa que, además de haber un desplazamiento en la frecuencia de las bandas al formar el amoniato, también hay un cambio en la morfología de la banda obtenida, pasando a ser una banda más ancha y de menor intensidad para el amoniato $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$. La Figura 3.2(d) muestra el espectro Raman de los tres amoniatos citados en la región comprendida entre 3000 cm^{-1} y 3750 cm^{-1} . En esta figura se puede apreciar mejor el desplazamiento de bandas de los amoniatos citados respecto a las del NH_3 (l). Las líneas verdes verticales indican los desplazamientos del NH_3 (l).

Los amoniatos $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ y $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$, muestran bandas de tensión N-H desplazadas hacia valores de frecuencia menores. Este comportamiento también se observa en ciertos solvatos sólidos basados en amoníaco, como por ejemplo el $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ y el $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$.^{27,29} Al formar los solvatos sólidos las bandas se desplazan hacia valores de frecuencias menores con respecto al NH_3 (l). Las frecuencias obtenidas en los espectros Raman para los amoniatos $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ y $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$ son intermedias entre las del NH_3 (l) y las de los solvatos sólidos mencionados. Este comportamiento podría justificar la existencia de una íntima interacción entre la molécula de NH_3 y las sales de NaI y NaBH_4 en las que se formarían nuevos enlaces intramoleculares al formar los amoniatos líquidos. Teniendo en cuenta la naturaleza del anión, se podría decir tentativamente que al formar el amoniato $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ se tienen interacciones carga-dipolo y de dispersión entre el I^- y el NH_3 (l), y se forman puentes dihidrógeno en el caso del BH_4^- y NH_3 (l). Esto podría justificar el hecho de que estos amoniatos sean más estables a temperatura ambiente. Por el contrario, las bandas del espectro Raman del amoniato $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$ aparecen a valores de frecuencia mayores que las del NH_3 (l). Dada la naturaleza del anión, BF_4^- , éste podría formar enlaces por puente de hidrógeno con el NH_3 (l). No obstante, dado que el amoniato de NaBF_4 tiene un comportamiento particular en el espectro Raman y además, es considerablemente menos estable que los otros dos amoniatos (lo que se refleja en mayor presión de vapor y menor temperatura de ebullición), no se puede descartar la idea de que en este caso solo se haya podido formar una disolución muy concentrada de la sal de Na en el NH_3 (l) en lugar de un compuesto propiamente dicho.

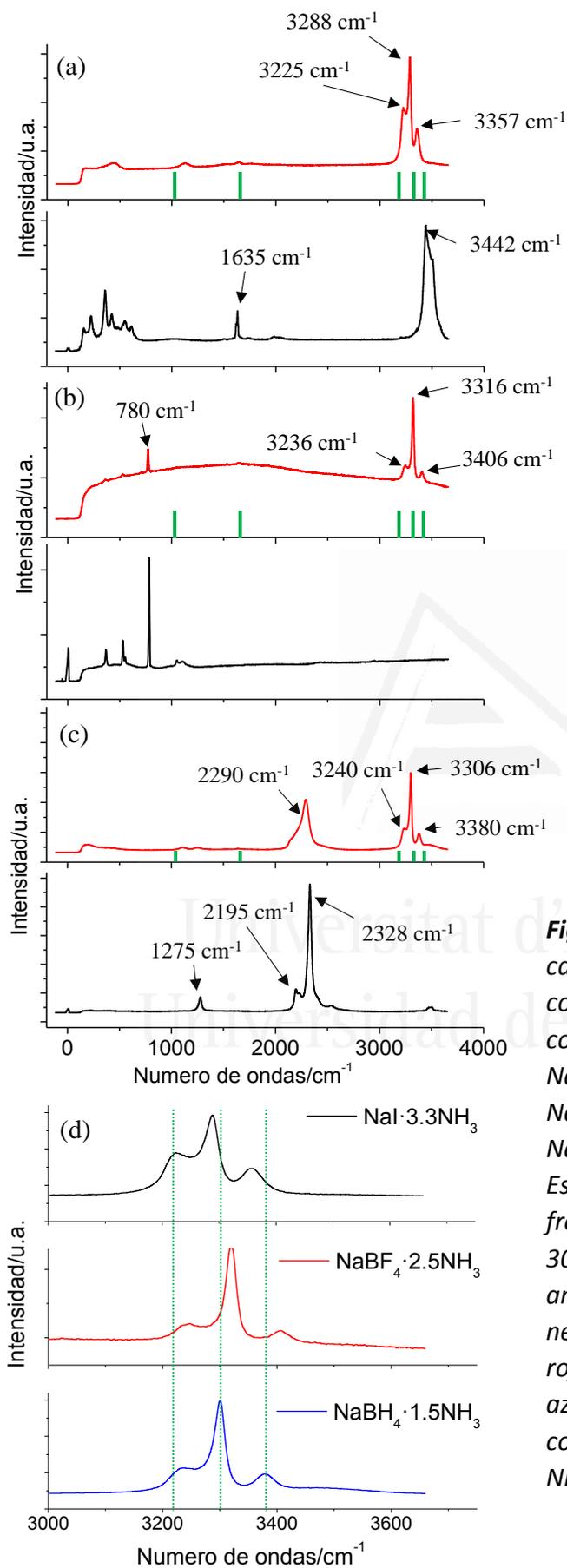


Figura 3.2. Espectros Raman para cada uno de los amoniatos junto con el espectro de la correspondiente sal sólida de Na. (a) NaI·3.3NH₃ y NaI(s); (b) NaBF₄·2.5NH₃ y NaBF₄(s); (c) NaBH₄·1.5NH₃ y NaBH₄(s). (d) Espectros Raman en la región de frecuencias comprendidas entre 3000 cm⁻¹ y 3750 cm⁻¹ para los amoniatos NaI·3.3NH₃ (espectro negro), NaBF₄·2.5NH₃ (espectro rojo) y NaBH₄·1.5NH₃ (espectro azul). Las líneas verdes verticales corresponden a las frecuencias del NH₃ líquido a -73 °C.

3.4. Depósito/disolución de Na sobre diferentes sustratos en NaI·3.3NH₃.

En esta sección se muestran los resultados experimentales obtenidos para el depósito y disolución de Na en NaI·3.3NH₃. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos (Capítulo 2, sección 2.4) en el interior de una caja de guantes ([O₂] < 0.5 ppm y [H₂O] < 0.5 ppm) a temperatura ambiente. Como electrodo de trabajo se emplearon diversos sustratos como Na metálico, Sn, Al/C y Cu (más detalles sobre estos sustratos se pueden encontrar en el Capítulo 2, Tabla 2.2). Como electrodo de referencia y contraelectrodo se emplearon sendas barras de sodio metálico.

En primer lugar, se muestra el proceso de depósito y disolución de Na sobre un electrodo de Na para una ventana de potencial de ± 0.1 V vs. Na⁺/Na a 20 mV·s⁻¹ en el electrolito NaI·3.3NH₃ (Figura 3.3(a)). Como se puede observar, el depósito es altamente reversible con una eficiencia coulombica virtualmente del 100 %. Cabe destacar que la densidad de corriente del proceso es muy elevada a pesar de que los sobrepotenciales empleados no lo son. Esto nos indica que la cinética del proceso es muy rápida en este electrolito. Si comparamos este comportamiento con el de un electrolito orgánico convencional bajo las mismas condiciones, observamos que existen diferencias significativas, (Figura 3.3(b) y (c)). La primera diferencia a destacar es la densidad de corriente considerablemente menor en ambos electrolitos orgánicos, incluso cuando el sobrevoltaje de depósito es mayor (± 0.2 V vs. Na⁺/Na), lo que indica que la cinética para el proceso de depósito de Na es mucho más lenta en los electrolitos convencionales. Otra diferencia importante reside en la estabilidad de la CV, es decir, mientras que la densidad de corriente se mantiene estable en el caso de NaI·3.3NH₃ durante un elevado número de ciclos, ésta disminuye notablemente en el caso de los electrolitos orgánicos, lo que es una clara señal de que existe una reacción entre el electrolito orgánico y el sodio metálico.

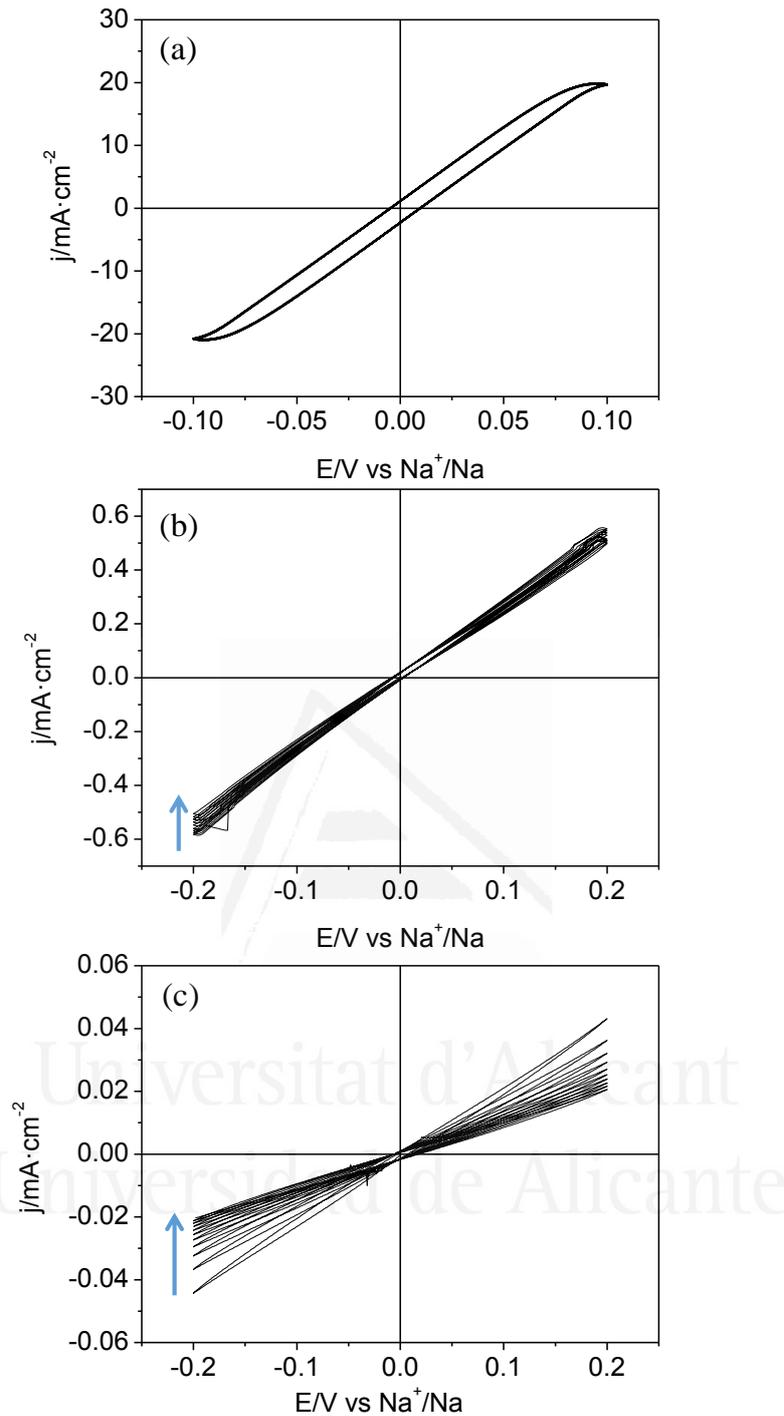


Figura 3.3. Voltagramas para el proceso Na^+/Na a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en: (a) $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$; (b) $1 \text{ M NaClO}_4/\text{PC}$; (c) $3 \text{ M NaFSI}/\text{DME}$. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos en el interior de una caja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

El proceso de depósito de sodio sobre Na desde el electrolito $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ se caracterizó por una elevada reversibilidad y densidad de corriente para sobrepotenciales pequeños. No obstante, es conocido que el manejo de Na metálico implica un cierto riesgo puesto que es un metal que se oxida con facilidad y, además, reacciona violentamente al entrar en contacto con agua. Por esta razón, sería de gran interés encontrar un sustrato adecuado que permitiera un depósito de Na de manera uniforme y libre de dendritas y con una elevada eficiencia culómbica, con objeto de evitar el uso de Na metálico en el montaje de un dispositivo práctico. En el contexto de esta tesis se han estudiado diversos materiales con este propósito. A continuación, se muestra el depósito de Na sobre diferentes sustratos como Sn, Ni, Al/C y Cu (Figura 3.4). Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos en el interior de una caja de guantes. Como electrodo de referencia y contraelectrodo se emplearon dos piezas de sodio metálico. El área geométrica para el depósito de Na fue de 1 cm^2 en todos los casos.

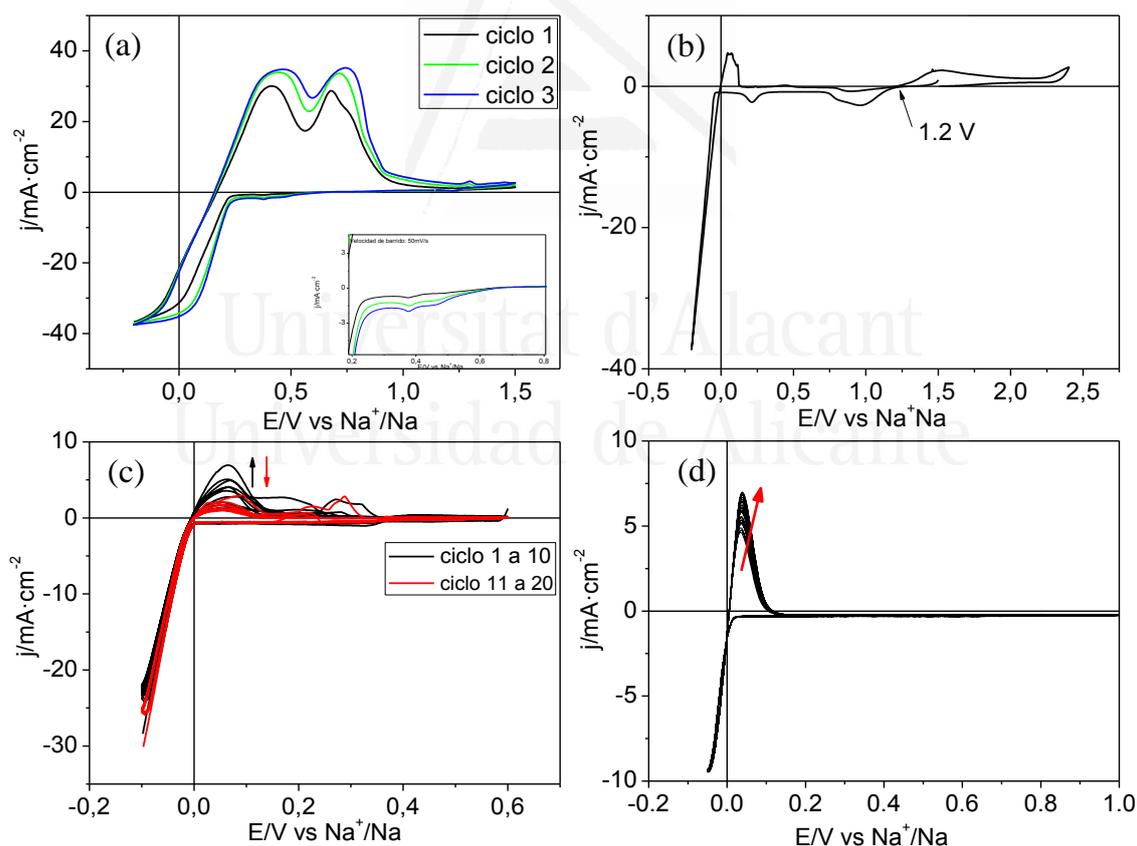


Figura 3.4. Proceso de depósito/disolución de Na sobre diferentes sustratos en una celda de tres electrodos en $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ empleando dos barras de Na metal como electrodo de referencia y contraelectrodo y como electrodo de trabajo: (a) Sn; (b) Ni, (c) Al/C y (d) Cu. A las velocidades de barrido de: (a) y (b) $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y (c) y (d) $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La Figura 3.4(a) muestra el depósito de Na sobre una lámina de Sn a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ empleando como límites de potencial desde -0.2 V hasta 1.5 V . El Sn es un material ampliamente descrito en la literatura en el contexto de las baterías de Na, puesto que es capaz de formar una aleación estable Na-Sn, tiene una elevada capacidad teórica y un bajo potencial.^{31,32} En el año 1928 se publicó por primera vez el diagrama de fases binario del Na y Sn donde las fases NaSn_6 , NaSn_4 , NaSn_3 , NaSn_2 , Na_9Sn_4 , Na_3Sn y $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ se listaron como las termodinámicamente estables.³³ La especie $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ se alcanza para una sodiación completa del Sn y tiene una capacidad aproximada de $847 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, significativamente mayor que un electrodo de carbón ($300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$).³⁴⁻³⁶ Sin embargo, durante el proceso de sodiación/desodiación, el Sn sufre grandes cambios de volumen (420%),³⁷ lo que trae como consecuencia una baja ciclabilidad del electrodo. En el caso que se muestra en la Figura 3.4(a) se llega a producir incluso la desestructuración mecánica del electrodo después de varios ciclos (Figura 3.5).



Figura 3.5. Desestructuración mecánica del electrodo de Sn tras 20 ciclos. En la imagen se puede observar que algunas partículas se han desprendido del electrodo y se encuentran en suspensión en el electrolito.

La Figura 3.4(b) muestra el voltagrama para el proceso de depósito de Na sobre una lámina de Ni empleando como límites de potencial -0.2 V y 2.4 V . A pesar de que la velocidad de barrido fue de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, la oxidación del Na electrodepositado no ocurrió en gran extensión, siendo la carga catódica considerablemente mayor que la anódica.

Probablemente el Na^0 electrogenerado no se adhiera lo suficientemente bien a la superficie del Ni y el Na^0 generado se desprenda al seno de la disolución.

La Figura 3.4(c) muestra el depósito de Na sobre Al/C a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre -0.1 V y 0.6 V . Se ha elegido este sustrato porque es uno de los más empleados en el contexto de las baterías debido a que es económico y ligero. Se observa que inicialmente la corriente anódica aumenta hasta llegar al ciclo 10 (voltagrama trazado en negro) y después comienza a descender progresivamente hasta llegar al ciclo 20 (voltagrama trazado en rojo). Este hecho muestra que probablemente existe una falta de adherencia por parte del Na metálico generado sobre la superficie del sustrato. Además, cabe destacar que durante la realización del experimento se pudieron observar partículas de Na libres en la superficie del electrolito.

Finalmente, la Figura 3.4(d) muestra el depósito de Na sobre una lámina de Cu a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ empleando como límites de potencial desde -0.05 V hasta 1 V . Se puede observar en el voltagrama que la corriente anódica aumenta durante 25 ciclos, luego se estabiliza y se mantiene constante hasta llegar al ciclo 30. El Na electrodepositado sobre Cu se caracteriza por una eficiencia coulombica cercana al 100 % y está formado por pequeños cristales distribuidos de manera homogénea sobre la superficie del Cu con aspecto metálico y libre de dendritas (ver Figuras 3.12 y 3.13 de este Capítulo), además se obtienen densidades de corriente elevadas para sobrepotenciales pequeños.

A la vista de los voltagramas mostrados en la Figura 3.4, parece que el Cu es un sustrato prometedor para el electrodeposición de Na. En el contexto de esta tesis se ha realizado un estudio con mayor profundidad acerca de las características del Na electrodepositado sobre un sustrato de Cu. En la siguiente sección, se muestran los resultados experimentales para el proceso de depósito Na^+/Cu en los tres electrolitos basados en amoníaco líquido, además del estudio de la ciclabilidad del sistema en una celda de dos electrodos y medidas de impedancia electroquímica.

3.5. Depósito/disolución de Na sobre Cu en los electrolitos basados en NH₃.

Con objeto de estudiar el comportamiento electroquímico para el proceso Na⁺/Na sobre Cu en los electrolitos inorgánicos (NaI·3.3NH₃, NaBF₄·2.5NH₃ y NaBH₄·1.5NH₃), se generó una capa de sodio metálico sobre una lámina de Cu aplicando un potencial de -0.1 V vs. Na⁺/Na durante 100 s (Figura 3.6(b)). A continuación, se realizaron voltametrías cíclicas en cada uno de los electrolitos a 10 mV·s⁻¹ en una celda electroquímica de tres electrodos empleando ± 0.1 V vs. Na⁺/Na como límites de potencial. La Figura 3.6(a) muestra tres ciclos sucesivos para cada electrolito, observándose un comportamiento prácticamente estacionario para cada uno de ellos. El proceso de depósito/disolución de Na se caracteriza por una elevada reversibilidad y una eficiencia culómbica de 99 ± 1 % en todos los casos. Estos resultados nos indican que el Na electrogenerado es mucho más estable en estos electrolitos que en los electrolitos orgánicos convencionales, en los que la eficiencia culómbica disminuye drásticamente después de los primeros ciclos, lo que se debe principalmente a la reactividad de Na metálico con la mayoría de los electrolitos orgánicos. Además, las corrientes obtenidas para el depósito/disolución de Na sobre Cu (Na/Cu) son muy grandes incluso para bajos sobrepotenciales, lo que indica que la cinética del proceso Na⁺/Na es muy rápida. Esto facilita el camino para el diseño de dispositivos con una alta densidad de potencia y con tiempos de carga más rápidos. Por otro lado, se ha calculado la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) para el proceso de depósito y disolución de Na empleando la ecuación 3.1:

$$R_{tc} = \left(\frac{\delta\eta}{\delta j} \right)_{\eta \rightarrow 0} \quad (\text{ec. 3.1})$$

Los valores obtenidos fueron 1.5, 2.1 y 3.2 Ω·cm² para los amoniatos de NaBF₄, NaBH₄ y NaI, respectivamente. Es importante señalar que los valores de R_{tc} obtenidos no solamente están relacionados con la concentración molar de cada uno de los amoniatos, sino que también hay una contribución significativa por parte del anión de la sal de sodio, relacionada con su adsorción sobre la superficie del sodio y/o formación de pares iónicos con los iones del sodio.

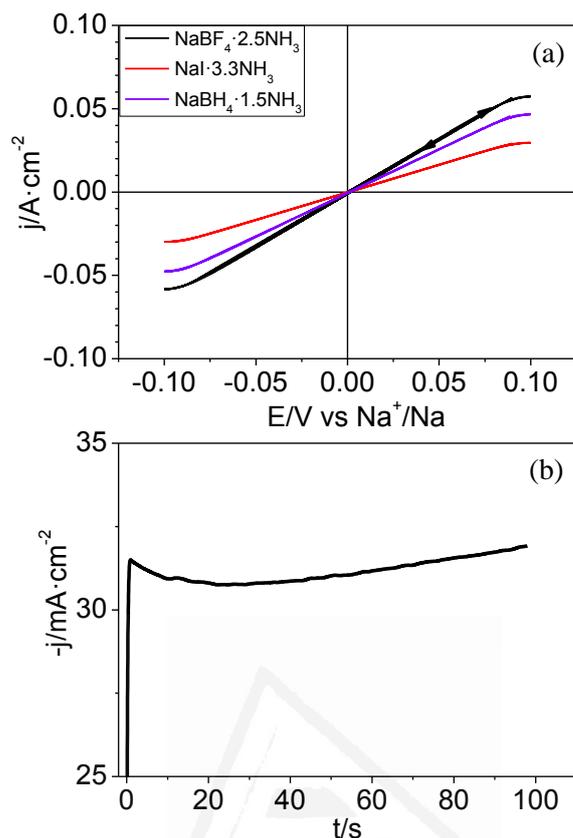


Figura 3.6. (a) Voltagramas cíclicos para el proceso de depósito/disolución de Na sobre Na (soportado este sobre una lámina de Cu de área geométrica 1 cm^2) en una celda electroquímica de tres electrodos a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en cada uno de los amoniatos. Se muestran tres ciclos sucesivos para cada electrolito; (b) Curva de densidad de corriente frente a tiempo para un proceso potencioestático de depósito de Na sobre Cu a un sobrevoltaje de -0.1 V .

La Figura 3.6(b) muestra la densidad de corriente frente a tiempo durante el electrodeposición de Na sobre Cu. A partir del aspecto del cronoamperograma se podría inferir que la morfología del Na electrogenerado tiene una rugosidad muy baja, ya que solo se observa un ligero aumento de la corriente después de un tiempo de depósito de 100 s .³⁸ Las imágenes del depósito de Na sobre Cu corroboran lo descrito (sección 3.6 de este Capítulo).

Con objeto de obtener resultados reproducibles para el proceso de depósito/disolución de Na/Cu, se llevó a cabo un pretratamiento electroquímico de la superficie del Cu en el rango de $0\text{-}1 \text{ V}$ a $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una celda electroquímica de tres

electrodos. Los voltagramas obtenidos muestran densidades de corriente muy bajas junto con una tendencia en la corriente catódica a disminuir progresivamente ciclo a ciclo para cada uno de los amoniatos (ver recuadro de la Figura 3.7). Este comportamiento electroquímico podría ser interpretado a través de una interacción favorable entre el Na y el Cu o la formación de una aleación Na-Cu³⁹ donde una pequeña cantidad de iones Na⁺ podría penetrar dentro de la lámina de Cu en cada ciclo. Tras este pretratamiento, el proceso de depósito Na/Cu se llevó a cabo abriendo la ventana de potencial hasta alcanzar -0.05 V. La Figura 3.7 muestra la evolución del sistema durante 30 ciclos a 20 mV·s⁻¹ para cada uno de los amoniatos estudiados. Se puede observar, en el proceso de depósito/disolución de Na sobre Cu, la corriente anódica aumenta hasta alcanzar el ciclo 25. En cambio, la corriente catódica disminuye en cada ciclo, lo que podría deberse a la reducción inicial de trazas de agua y/o oxígeno presentes en el electrolito. En voltagrama no evolucionó en los últimos 5 ciclos del experimento. Cabe resaltar que la eficiencia culómbica es muy elevada en todos los casos ($99 \pm 1 \%$), y esta elevada reversibilidad podría ser justificada por una interacción favorable entre el Na y el Cu que facilitaría el depósito de Na. Para reforzar esta interpretación, podemos fijarnos en el experimento presentado en la Figura 3.4(c), por ejemplo, en el que se llevó a cabo el depósito de Na sobre Al/C en condiciones similares. El voltagrama refleja una eficiencia culómbica mucho menor que para el caso del Na/Cu, probablemente debido a una falta de adherencia del Na metálico al Al/C.

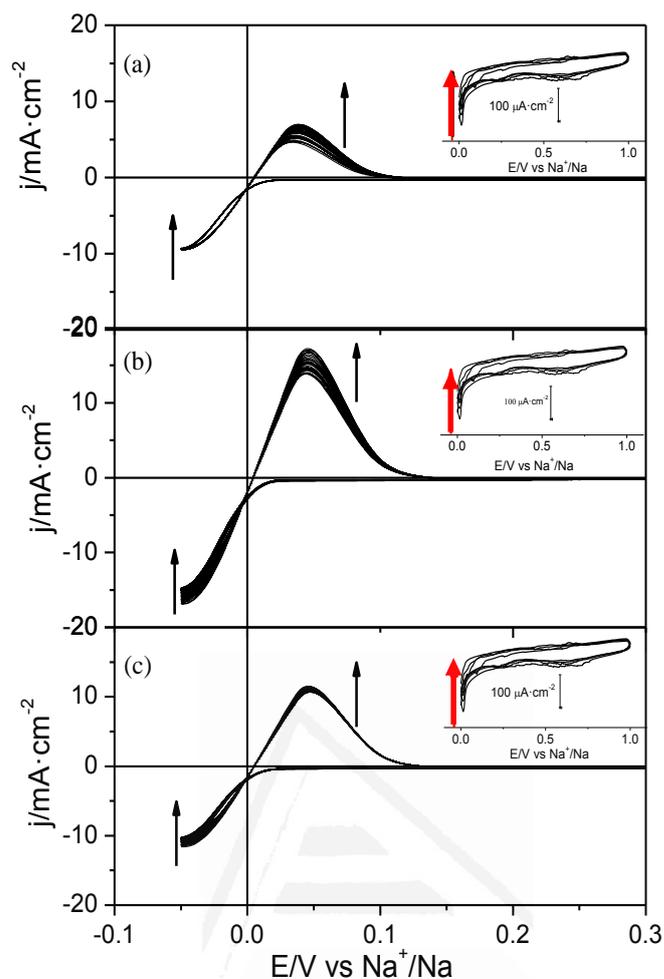


Figura 3.7. Voltagramas cíclicos para el proceso de depósito de Na sobre Cu en una celda electroquímica de tres electrodos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en los tres amoniatos: (a) $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ (b) $\text{NaBH}_4\cdot 1.5\text{NH}_3$ (c) $\text{NaBF}_4\cdot 2.5\text{NH}_3$. Se muestran 30 ciclos sucesivos empleando los límites de potencial -0.05 V y $1 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$. El recuadro mostrado en cada voltagrama muestra el pretratamiento electroquímico de la superficie del Cu entre 0 V y 1 V a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Por otro lado, se han realizado experimentos comparables empleado dos electrolitos orgánicos ampliamente utilizados en la bibliografía en el contexto de las baterías de sodio: 1 M NaClO_4 en PC y 3 M NaFSI en DME. Como se puede observar en la Figura 3.8, incluso alcanzando sobrevoltajes de hasta -0.2 V la carga invertida en el proceso catódico es significativamente menor que en cualquiera de los amoniatos, lo que confirma los problemas de reactividad y pasivación que sufre el sodio en este tipo de electrolitos. También cabe destacar que la eficiencia culómbica del proceso Na^+/Na es mucho menor en el caso de los electrolitos orgánicos.

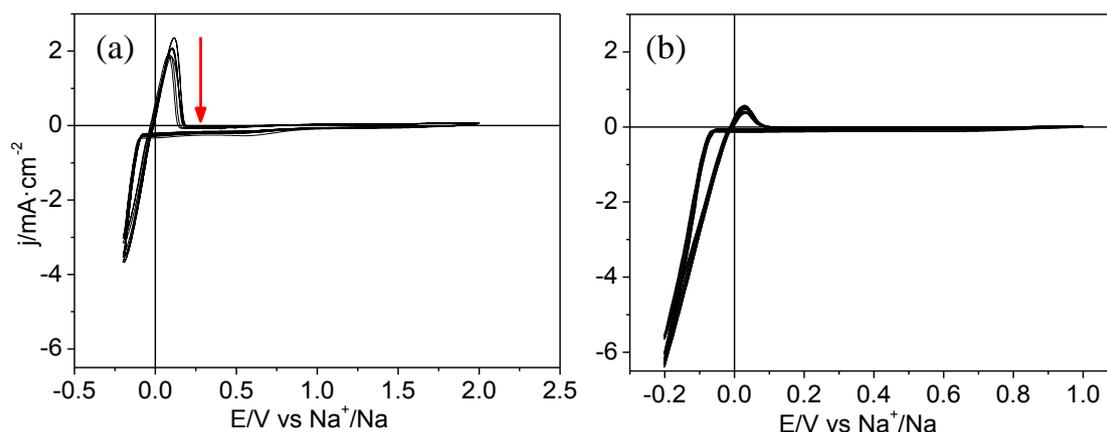


Figura 3.8. (a) 20 voltagramas sucesivos para el depósito de Na sobre Cu en una celda de tres electrodos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $1 \text{ M NaClO}_4 / \text{PC}$. (b) 10 voltagramas sucesivos para el depósito de Na sobre Cu en una celda de tres electrodos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en 3 M NaFSI en DME.

Con objeto de mostrar el rendimiento electroquímico del electrodo Na/Cu en los amoniatos, se llevaron a cabo experimentos de carga-descarga en una celda electroquímica de dos electrodos *Split cell* empleando una lámina de Cu de 1 cm^2 como electrodo de trabajo y un disco de Na metálico como contraelectrodo. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente para el $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ y a 4°C para los amoniatos $\text{NaBH}_4\cdot 1.5\text{NH}_3$ y $\text{NaBF}_4\cdot 2.5\text{NH}_3$. Con objeto de simular el primer proceso de carga del sistema se llevó a cabo una cronoamperometría a $-0.1 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ durante 100 s. Entonces, el sistema se cicló entre 100 y 600 veces empleando una densidad de corriente $|j|=0.01 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. La Figura 3.9 muestra la curva voltaje- número de ciclos. Como podemos observar, la variación de voltaje oscila desde $\pm 4.5 \text{ mV}$ para el $\text{NaBF}_4\cdot 2.5\text{NH}_3$ hasta $\pm 18 \text{ mV}$ en el caso del amoniato de NaI. Esos sobrevoltajes son el resultado de la suma del sobrevoltaje correspondiente al electrodo de Na y Na/Cu junto con la caída óhmica. Sin embargo, teniendo en cuenta que las medidas se realizan en un sistema prácticamente simétrico, en la variación de voltaje hay también una contribución significativa de la caída óhmica del electrolito.¹⁸ En cualquier caso, la variación del potencial es pequeña, lo que revela que el proceso Na^+/Na es muy rápido en estos electrolitos. Cabe destacar que la tendencia en la variación del voltaje es coincidente con la que se deduciría de los valores de R_{tc} . En el caso del ciclado en el $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ (Figura 3.9 (a) y (b)) se puede observar que existe un incremento en la variación del voltaje con los ciclos. Esto podría deberse a

un secado parcial del separador Whatman, que no puede ser descartado, ya que la densidad de corriente empleada en el experimento es elevada y la volatilidad del amoniato también lo es.

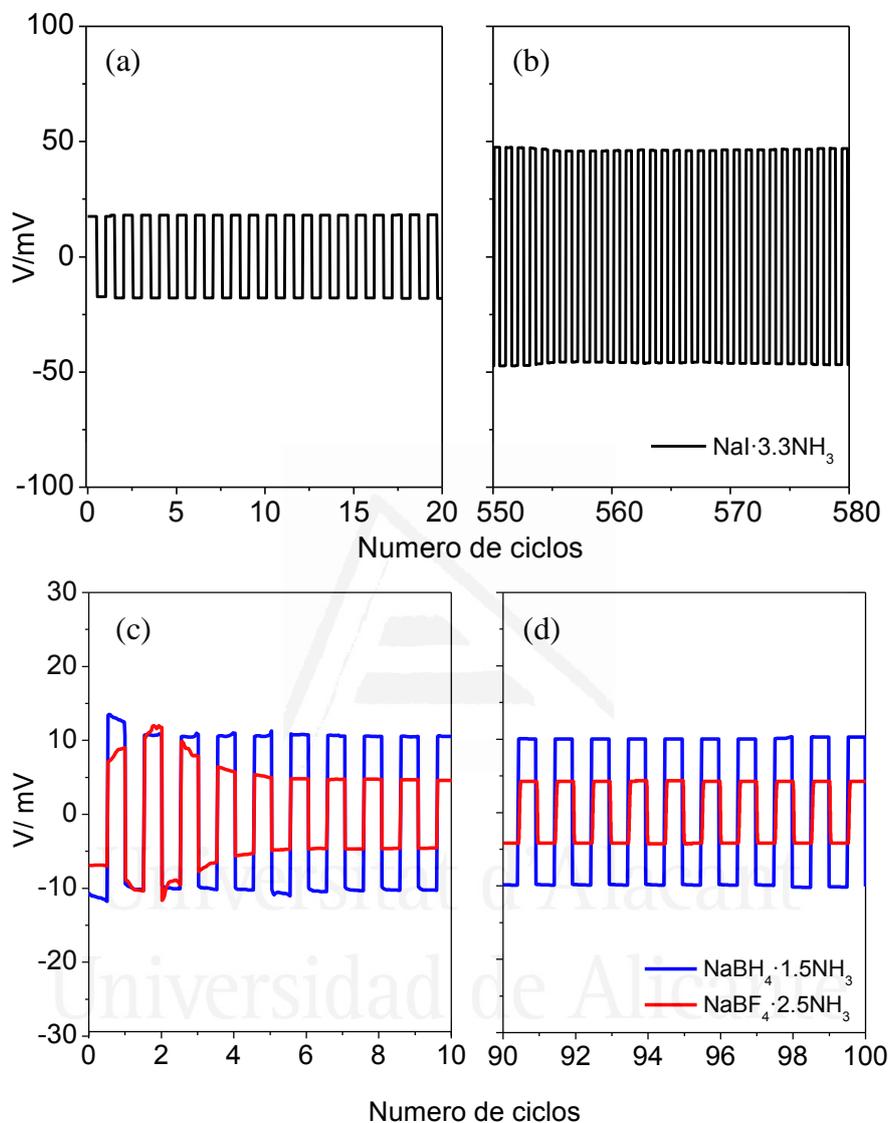


Figura 3.9. (a y b) Curva de carga-descarga para el proceso de depósito de Na sobre Cu en una celda de dos electrodos Split cell (NaCu/NaI·3.3NH₃/Na) a 10 mA·cm⁻²; (c y d) curvas de carga/descarga para experimentos equivalentes en NaBH₄·1.5NH₃ y NaBF₄·2.5NH₃.

A partir de los resultados mostrados y dada la alta reversibilidad del proceso Na⁺/Na sobre Cu desde el primer ciclo, cabe destacar otra ventaja importante del uso de estos amoniatos, consistente en que se podría ensamblar un dispositivo en estado

descargado, evitando con ello el uso de Na metálico. Éste se podría generar sobre el electrodo negativo durante el primer proceso de carga de la batería.

Para llegar más lejos en la caracterización del comportamiento electroquímico del depósito Na sobre Cu en los electrolitos inorgánicos, se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para el proceso Na^+/Na , tanto sobre una lámina de Cu como para el propio Na metálico en función del número de ciclos de carga y descarga. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos empleando sendas barras de sodio metálico como electrodo de referencia y contraelectrodo en el amoniato $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$. La Figura 3.10 muestra los espectros obtenidos a 0 V en un rango de frecuencias entre 100 kHz y 100 mHz para una amplitud de ± 5 mV.

La Figura 3.10(a) muestra el gráfico de Nyquist para una lámina de Cu cuyo potencial ha sido estabilizado a 0 V durante 50 s antes de realizar la medida de EIS (el potencial de reposo del Cu en este sistema es de 1.91 V *vs.* Na^+/Na). El gráfico se caracteriza por ser un semicírculo muy poco definido en la zona de frecuencias altas y una línea vertical pronunciada con una pendiente muy superior a 1. Este comportamiento es característico de un condensador de placas paralelas. La Figura 3.10(b) muestra la evolución del gráfico de Nyquist en función del número de ciclos de carga y descarga para un electrodo NaCu. El electrodeposición de Na se realizó por amperometría a -0.1 V *vs.* Na^+/Na durante 100 s. El espectro de impedancia obtenido tras el proceso amperométrico corresponde al gráfico de Nyquist trazado en negro en la Figura 3.10(b) (ver recuadro). Se observa que los valores de impedancia obtenidos son muy bajos y predomina principalmente una contribución de inductancia a frecuencias altas. Este es un comportamiento característico para un metal. A continuación, el electrodo Na/Cu fue sometido a diferente número de ciclos de carga-descarga, aplicando una densidad de corriente de ± 0.01 A·cm⁻² durante 50 s. Se observa que a medida que aumenta el número de ciclos aumentan los valores de impedancia y la pendiente en el gráfico de Nyquist, para alcanzar valores cada vez más parecidos a los obtenidos en el caso de la lámina de Cu estabilizada a 0 V.

Por último, la Figura 3.10(c) muestra la variación del gráfico del Nyquist en función del número de ciclos para un electrodo de Na. Se observa que no hay un aumento significativo en los valores de impedancia para el número de ciclos de carga/descarga

realizados. No obstante, hay un ligero aumento en la R_e , lo que podría estar relacionado con la aparición de pequeñas cantidades de depósito de NaI sobre la superficie del Na debido a un secado puntual del electrolito.

Dada la particularidad de los espectros obtenidos, el ajuste a un circuito equivalente no alcanza la suficiente precisión, y los valores concretos de los elementos que lo compondrían estarían sujetos a un error elevado. No obstante, a partir de los resultados obtenidos, se puede decir que una batería basada en los amoniatos, en concreto el $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$, se caracterizaría por valores muy bajos de impedancia en el ánodo, tanto cuando se emplea una barra de Na metálico como electrodo, como cuando se realiza un depósito másico de Na sobre una lámina de Cu. Por otro lado, respecto a los espectros mostrados en función del número de ciclos para un electrodo de Na electrodepositado sobre Cu, se puede decir que parece que hay una falta de adherencia por parte del Na hacia la superficie del Cu, ya que al aumentar el número de ciclos el EIS tiende a comportarse como la lámina de Cu estabilizada a 0 V. Es importante destacar que la configuración de celda electroquímica empleada para abordar estos experimentos probablemente esté facilitando la pérdida de contacto entre el depósito de Na y la superficie de Cu, efecto que en una celda de dos electrodos tipo *Split cell* se vería muy mitigado.

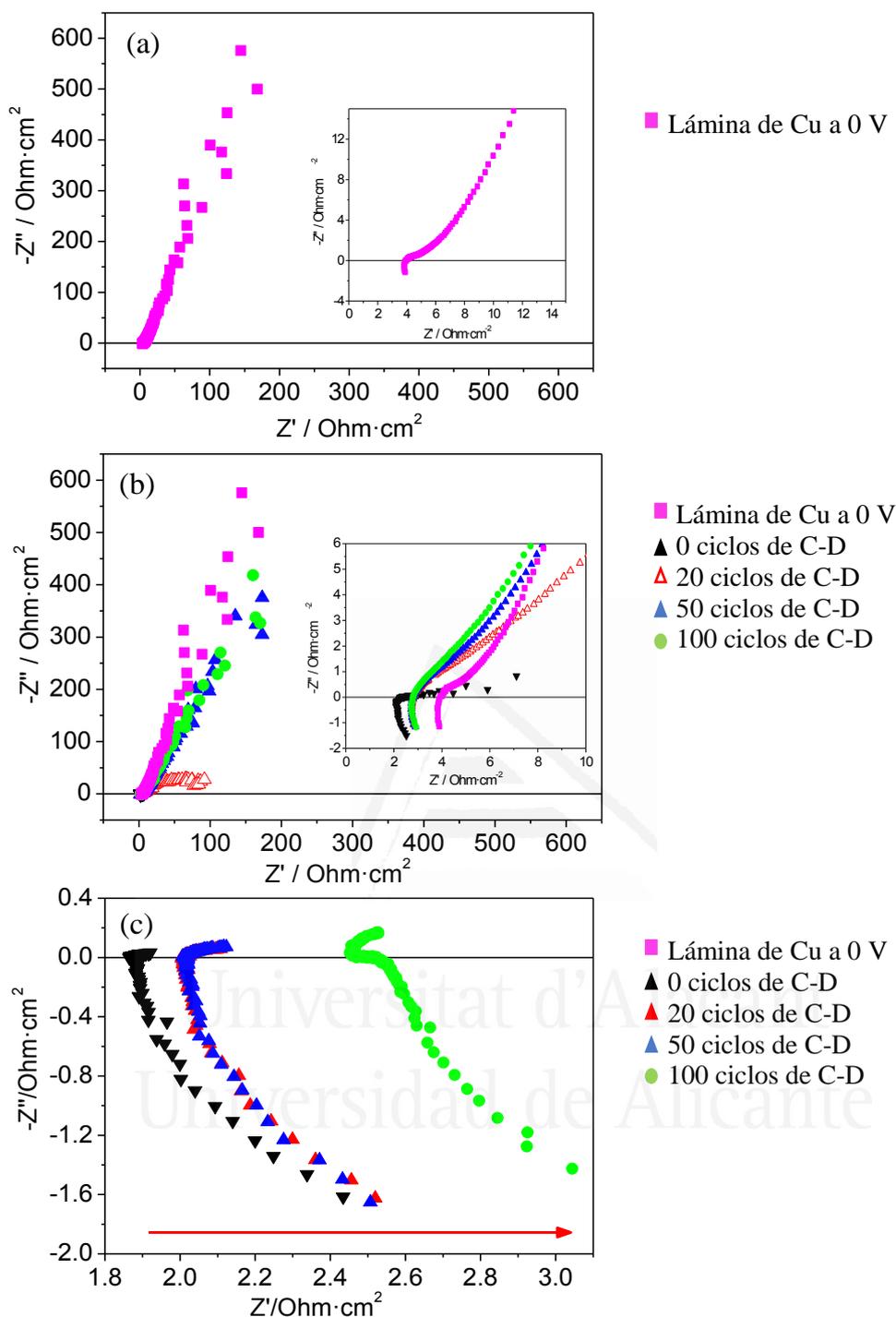


Figura 3.10. (a) Gráfico de Nyquist para una lámina de Cu a 0 V en una celda electroquímica de tres electrodos en $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$. (b) Gráfico de Nyquist en función del número de ciclos de carga/descarga para proceso Na^+/Na sobre Cu. El código de colores empleado es: Negro para 0 ciclos de carga/descarga (C-D) obtenidos tras el electrodeposito de Na; Rojo, tras 20 ciclos de C-D; Azul, tras 50 ciclos de C-D; Verde, tras 100 ciclos de C-D. (c) Gráfico de Nyquist en función del número de ciclos de C-D para proceso Na^+/Na sobre Na. La flecha roja indica la evolución en función del número de ciclos. Los recuadros en (a) y (b) muestran una ampliación de la región de frecuencias altas.

3.6. Caracterización morfológica del depósito de Na sobre Cu.

La caracterización morfológica del Na electrodepositado sobre Cu se llevó a cabo con un microscopio óptico obteniéndose imágenes por reflexión. El depósito de Na se obtuvo aplicando un potencial de $-0.1\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ durante 400 s en una celda electroquímica de tres electrodos. La Figura 3.11 muestra una imagen de un electrodo manipulado mecánicamente de manera que parte de la superficie del Cu queda descubierta.

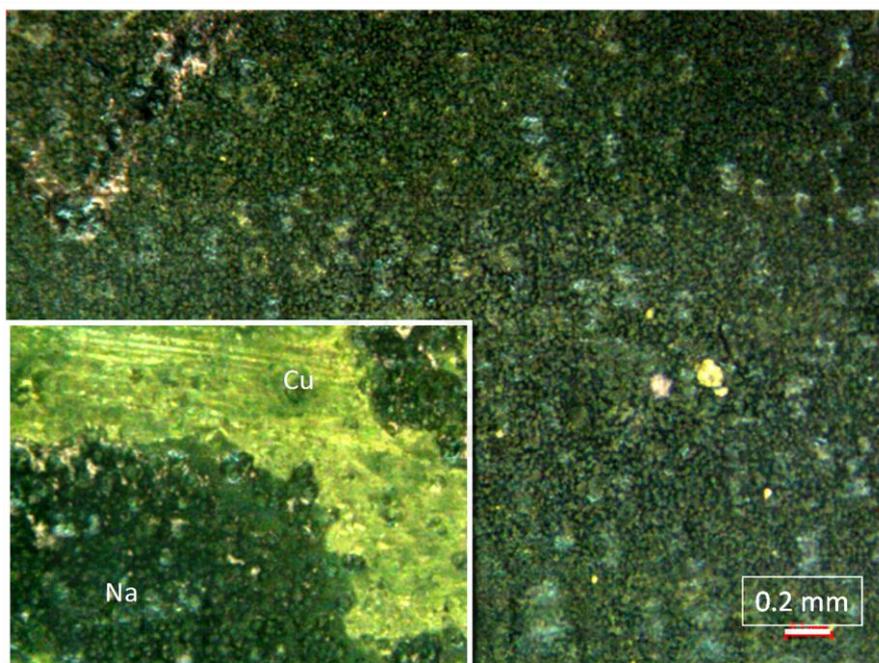


Figura 3.11. Caracterización morfológica del Na electrodepositado sobre una superficie de Cu mediante imágenes de microscopía óptica de reflexión. El recuadro de la figura muestra un aumento en una región en la que se había desprendido parte del Na depositado.

En la imagen podemos observar un depósito de Na homogéneo y ordenado sobre la superficie del Cu sin que haya crecimiento dendrítico. Por otro lado, la Figura 3.12 muestra tres fotografías del Na electrodepositado sobre Cu en tres electrolitos tomadas con una cámara de fotos digital. Las condiciones de depósito fueron las mismas en los tres casos ($-0.1\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$, 400 s). La Figura 3.12(a) muestra un depósito de Na sobre Cu en el electrolito 1 M NaClO_4/PC . Se observa que, a pesar de que el depósito es

homogéneo y libre de dendritas, éste tiene color oscuro, lo cual es indicativo de que el Na está reaccionando con el disolvente orgánico. La Figura 3.12(b) muestra la morfología del depósito de Na sobre Cu en el electrolito 3 M NaFSI/DME. En este caso el depósito forma agregados y no está bien distribuido por la superficie del Cu. Además, esos agregados no están bien adheridos a la superficie del sustrato, por lo que acaban en el seno de la disolución. Finalmente, la Figura 3.12(c) muestra el depósito Na/Cu en el amoniato NaI·3.3NH₃. Contrariamente al caso anterior, el depósito es homogéneo y está uniformemente distribuido por la superficie del Cu por pequeñas partículas de Na con brillo metálico.

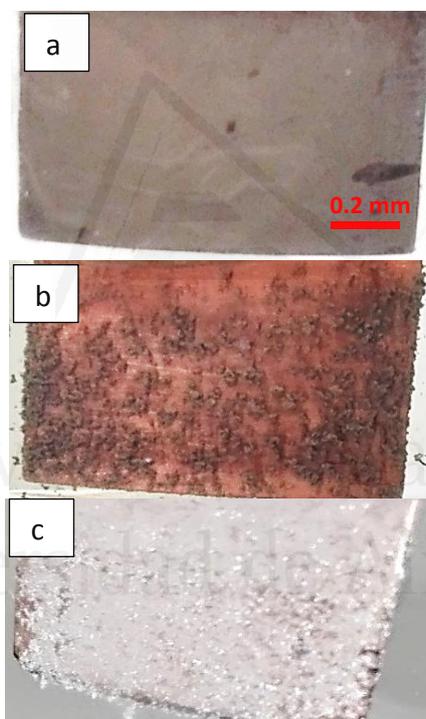


Figura 3.12. Imágenes del depósito de Na sobre Cu generado a -0.1 V vs. Na^+/Na durante 400 s obtenidas con una cámara digital para: (a) 1 M NaClO₄/PC; (b) 3 M NaFSI/DME; (c) NaI·3.3NH₃.

3.7. Ventana de potencial de los electrolitos basados en NH_3 .

Con objeto de valorar la aplicabilidad de los amoniatos se realizó un estudio acerca del límite de potencial positivo para cada uno de ellos. Como sustratos se empleó el Al/C para los amoniatos $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ y $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$. Para el $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$ se empleó acero inoxidable como sustrato porque el Al se corroe a potenciales relativamente positivos, apareciendo un precipitado en el fondo de la celda electroquímica. Los experimentos electroquímicos se realizaron a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y los límites de potencial alcanzados fueron 2.8 V, 3.3 V y 3.1 V vs. Na^+/Na para los amoniatos $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$, $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$ y $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$, respectivamente. La Figura 3.13 muestra los voltagramas obtenidos en una celda electroquímica de tres electrodos empleando dos piezas de Na metálico como electrodo de referencia y contraelectrodo. Destacar que las medidas se realizaron a temperatura ambiente para el amoniato de NaI y a 4°C para los amoniatos de NaBH_4 y NaBF_4 .

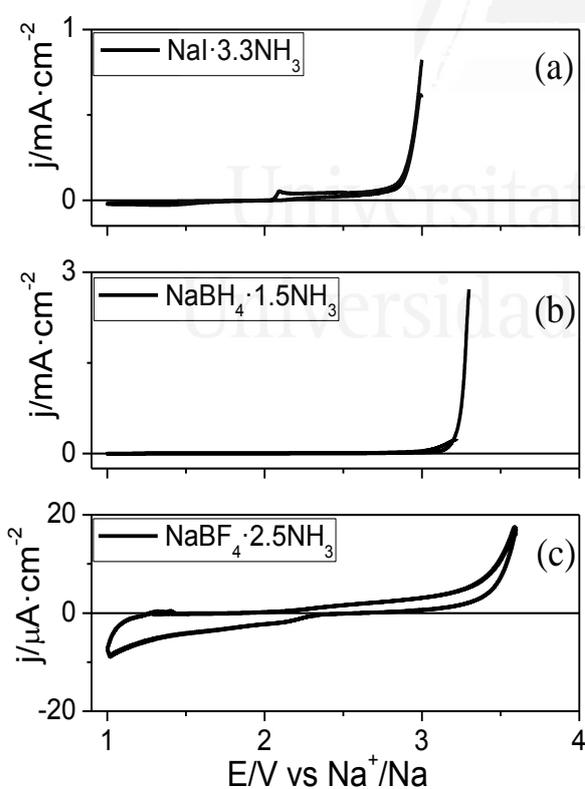


Figura 3.13. Voltagramas para la obtención del límite positivo de potencial para cada uno de los amoniatos a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en una celda electroquímica de tres electrodos empleando como sustrato Al/C en (a) y (c), y acero inoxidable en (b).

Se han realizado experimentos comparables con los electrolitos orgánicos. La Figura 3.14 muestra la ventana de potencial para cada uno de ellos empleando Al/C como sustrato a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. En el caso del electrolito basado en NaClO_4 aparece una corriente de oxidación a $4.5 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$, Figura 3.14(a). En el caso del electrolito basado en NaFSI la corriente de oxidación aparece a $4.75 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$, Figura 3.14(b).

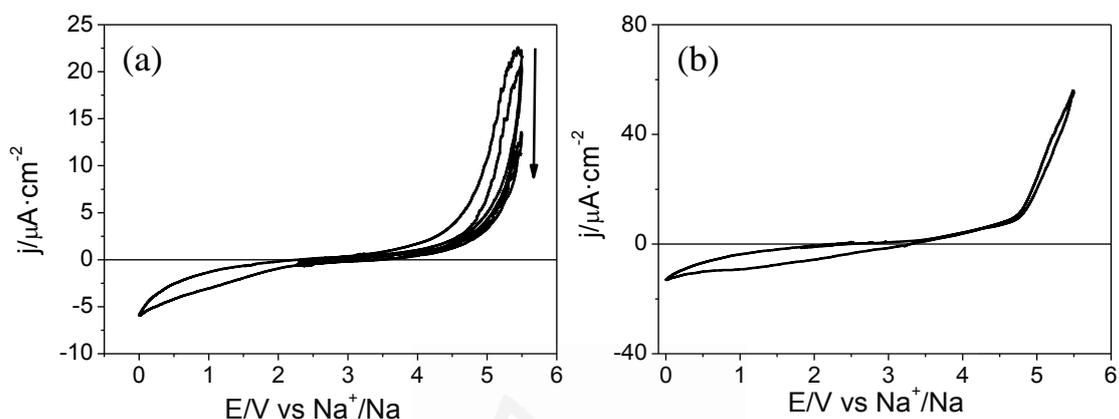


Figura 3.14. Voltagramas para la obtención del límite positivo de potencial de dos electrolitos orgánicos a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en una celda electroquímica de tres electrodos para: (a) 1 M NaClO_4 en PC y (b) 3 M NaFSI en DME. Se empleó Al/C como sustrato en ambos casos.

3.8. Conclusiones

A partir de los experimentos mostrados a lo largo de este capítulo y de su interpretación se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- (1) Se han sintetizado nuevos electrolitos inorgánicos con la fórmula $\text{NaY} \cdot x\text{NH}_3$, altamente concentrados en Na^+ y capaces de favorecer un proceso de depósito/disolución de Na muy reversible, con una eficiencia culómbica cercana al 100 % debido a la generación de depósitos de Na libres de dendritas. Tales características se pueden atribuir a la naturaleza única de estos líquidos que evita la formación de una SEI sobre el Na metálico.
- (2) Los amoniatos empleados en esta tesis tienen como propiedades destacables:
 - a. Una elevada concentración de iones Na, por encima de 7 M. Esto evita el crecimiento dendrítico del metal, normalmente causado por una limitación de disponibilidad de catión metálico en la vecindad del electrodo de negativo.
 - b. Elevada conductividad específica (por encima de $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).
 - c. Una estructura similar a un líquido iónico pero con la ventaja añadida de una baja viscosidad, lo que contrarresta su elevada volatilidad.
- (3) Debido a la elevada reversibilidad del depósito de Na sobre Cu desde el primer ciclo, existe la posibilidad de ensamblar un dispositivo en estado descargado evitando con ello el uso de Na metálico.
- (4) El proceso de depósito y disolución de Na sobre Cu presenta una elevada eficiencia culómbica desde los primeros ciclos, sin embargo, hay indicios de que el Na electrodepositado se desprende de la superficie del Cu.
- (5) El uso de estos electrolitos inorgánicos en un dispositivo práctico de metal Na, no conllevaría un coste elevado, ya que las sales de sodio son generalmente más económicas de las de litio y, además, el amoníaco líquido es también un compuesto económico. Una estimación del coste de los electrolitos basados en amoníaco líquido indica que serían de 3 a 5 veces más económicos que los electrolitos orgánicos convencionales basados en NaPF_6 e incluso, 10 veces más económico que los electrolitos basados en sales orgánicas como NaFSI y NaTFSI.

- (6) Una de las limitaciones más importantes que presentan los amoniatos es su baja temperatura de ebullición (elevada volatilidad).
- (7) Otra limitación que presentan los electrolitos inorgánicos presentados en esta tesis es que el límite de potencial positivo no alcanza valores altos, pudiendo suponer una limitación en el uso de algunos materiales catódicos.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.9. Bibliografía.

- (1) Melot, B. C.; Scanlon, D. O.; Reynaud, M.; Rouse, G.; Chotard, J. N.; Henry, M.; Tarascon, J. M. Chemical and Structural Indicators for Large Redox Potentials in Fe-Based Positive Electrode Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 10832–10839.
- (2) Xu, K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11503–11618.
- (3) Bommier, C.; Leonard, D.; Jian, Z.; Stickle, W. F.; Greaney, P. A.; Ji, X. New Paradigms on the Nature of Solid Electrolyte Interphase Formation and Capacity Fading of Hard Carbon Anodes in Na-Ion Batteries. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1600449.
- (4) Hartmann, P.; Bender, C. L.; Vračar, M.; Dürr, A. K.; Garsuch, A.; Janek, J.; Adelhelm, P. A Rechargeable Room-Temperature Sodium Superoxide (NaO₂) Battery. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 228–232.
- (5) Guerfi, A.; Trottier, J.; Gagnon, C.; Barray, F.; Zaghbi, K. High Rechargeable Sodium Metal-Conducting Polymer Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *335*, 131–137.
- (6) Ponrouch, A.; Monti, D.; Boschini, A.; Steen, B.; Johansson, P.; Palacín, M. R. Non-Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 22–42.
- (7) Yui, Y.; Hayashi, M.; Nakamura, J. In Situ Microscopic Observation of Sodium Deposition/Dissolution on Sodium Electrode. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 22406.
- (8) Seh, Z. W.; Sun, J.; Sun, Y.; Cui, Y. A Highly Reversible Room-Temperature Sodium Metal Anode. *ACS Cent. Sci.* **2015**, *1*, 449–455.
- (9) Otaegui, L.; Goikolea, E.; Aguesse, F.; Armand, M.; Rojo, T.; Singh, G. Effect of the Electrolytic Solvent and Temperature on Aluminium Current Collector Stability: A Case of Sodium-Ion Battery Cathode. *J. Power Sources* **2015**, *297*, 168–173.
- (10) Senthilkumar, S. T.; Abirami, M.; Kim, J.; Go, W.; Hwang, S. M.; Kim, Y. Sodium-Ion Hybrid Electrolyte Battery for Sustainable Energy Storage Applications. *J. Power Sources* **2017**, *341*, 404–410.
- (11) Forsyth, M.; Yoon, H.; Chen, F.; Zhu, H.; MacFarlane, D. R.; Armand, M.; Howlett, P. C. Novel Na⁺ Ion Diffusion Mechanism in Mixed Organic-Inorganic Ionic Liquid Electrolyte Leading to High Na⁺ Transference Number and Stable, High Rate Electrochemical Cycling of Sodium Cells. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4276–4286.
- (12) Forsyth, M.; Girard, G. M. A.; Basile, A.; Hilder, M.; MacFarlane, D. R.; Chen, F.; Howlett, P. C. Inorganic-Organic Ionic Liquid Electrolytes Enabling High Energy-Density Metal Electrodes for Energy Storage. *Electrochim. Acta* **2016**, *220*, 609–617.
- (13) Komaba, S.; Ishikawa, T.; Yabuuchi, N.; Murata, W.; Ito, A.; Ohsawa, Y. Fluorinated Ethylene Carbonate as Electrolyte Additive for Rechargeable Na Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4165–4168.
- (14) Schafzahl, L.; Hanzu, I.; Wilkening, M.; Freunberger, S. A. An Electrolyte for Reversible Cycling of Na Metal and Na Intercalation Compounds. *ChemSusChem* **2016**, *2*, 401–408.
- (15) Lee, J.; Lee, Y.; Lee, J.; Lee, S. M.; Choi, J. H.; Kim, H.; Kwon, M. S.; Kang, K.; Lee, K. T.; Choi, N. S. Ultraconcentrated Sodium Bis(Fluorosulfonyl)Imide-Based Electrolytes for High Performance Sodium Metal Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 3723–3732.
- (16) Luo, W.; Lin, C. F.; Zhao, O.; Noked, M.; Zhang, Y.; Rubloff, G. W.; Hu, L. Ultrathin Surface Coating Enables the Stable Sodium Metal Anode. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *7*, 1601526.
- (17) Zhao, Y.; Goncharova, L. V.; Andrew, L.; Qian, S.; Hossein, Y.; Biqiong, W.; Wei, X.; Ruying, L.; Xueliang, S. Superior Stable and Long Life Sodium Metal Anodes Achieved by Atomic Layer Deposition. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606663.
- (18) Basile, A.; Yoon, H.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Howlett, P. C. Investigating Non-Fluorinated Anions for Sodium Battery Electrolytes Based on Ionic Liquids. *Electrochim. Commun.* **2016**, *71*, 48–51.
- (19) Giffin, G. A. Ionic Liquid-Based Electrolytes for “Beyond Lithium” Battery Technologies. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13378–13389.
- (20) Kar, M.; Simons, T. J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. Ionic Liquid Electrolytes as a Platform for Rechargeable Metal-Air Batteries: A Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18658–18674.
- (21) Chen, C. Y.; Kiko, T.; Hosokawa, T.; Matsumoto, K.; Nohira, T.; Hagiwara, R. Ionic Liquid Electrolytes with High Sodium Ion Fraction for High-Rate and Long-Life Sodium Secondary Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *332*, 51–59.
- (22) Vélez, J. F.; Álvarez, L. V.; del Rfo, C.; Herradón, B.; Mann, E.; Morales, E. Imidazolium-Based Mono and Dicationic Ionic Liquid Sodium Polymer Gel Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2017**, *241*,

- 517–525.
- (23) Song, J.; Jeong, G.; Lee, A. J.; Park, J. H.; Kim, H.; Kim, Y. J. Dendrite-Free Polygonal Sodium Deposition with Excellent Interfacial Stability in a NaAlCl₄-2SO₂ Inorganic Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 27206–27214.
- (24) Jeong, G.; Kim, H.; Sug Lee, H.; Han, Y. K.; Hwan Park, J.; Hwan Jeon, J.; Song, J.; Lee, K.; Yim, T.; Jae Kim, K.; Lee, H.; Kim, Y. J.; Sohn, H. J. A Room Temperature Sodium Rechargeable Battery Using an SO₂-Based Nonflammable Inorganic Liquid Catholyte. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12827.
- (25) Badoz-Lambling, J.; Bardin, M.; Bernard, C.; Fahys, B.; Herlem, M.; Thiebault, A.; Robert, G. New Battery Electrolytes for Low and High Temperatures: Liquid and Solid Ammoniates for High Energy Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 587–591.
- (26) Filinchuk, Y.; Hagemann, H. Structure and Properties of NaBH₄·2H₂O and NaBH₄. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3127–3133.
- (27) Nilsson, K. B.; Persson, I.; Kessler, V. G. Coordination Chemistry of the Solvated AgI and AuI ions in Liquid and Aqueous Ammonia, Trialkyl and Triphenyl Phosphite, and Tri-n-Butylphosphine Solutions. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6912–6921.
- (28) Ujike, T.; Tominaga, Y. Raman Spectral Analysis of Liquid Ammonia and Aqueous Solution of Ammonia. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 485–493.
- (29) Nilsson, K. B.; Maliarik, M.; Persson, I.; Fischer, A.; Ullström, A. S.; Eriksson, L.; Sandström, M. Coordination Chemistry of Mercury(II) in Liquid and Aqueous Ammonia Solution and the Crystal Structure of Tetraamminemercury(II) Perchlorate. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1953–1964.
- (30) Taylor, R. C.; Schultz, D. R.; Emery, A. R. Raman Spectroscopy in Liquid Ammonia Solutions. The Spectrum of the Borohydride Ion and Evidence for the Constitution of the Diammoniate of Diborane. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 27–30.
- (31) Ellis, L. D.; Hatchard, T. D.; Obrovac, M. N. Reversible Insertion of Sodium in Tin. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1801–A1805.
- (32) Chevrier, V. L.; Ceder, G. Challenges for Na-Ion Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1011–A1014.
- (33) William Hume-Rothery. The System Sodium-Tin. *J. Chem. Soc.* **1928**, *131*, 947–963.
- (34) Komaba, S.; Murata, W.; Ishikawa, T.; Yabuuchi, N.; Ozeki, T.; Nakayama, T.; Ogata, A.; Gotoh, K.; Fujiwara, K. Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3859–3867.
- (35) Stevens, D. A.; Dahn, J. R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1271–1273.
- (36) Xia, X.; Dahn, J. R. Study of the Reactivity of Na/Hard Carbon with Different Solvents and Electrolytes. *J. Electrochem. Soc. Electrochem.* **2012**, *159*, A515–A519.
- (37) Wang, J. W.; Liu, X. H.; Mao, S. X.; Huang, J. Y. Microstructural Evolution of Tin Nanoparticles during in Situ Sodium Insertion and Extraction. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5897–5902.
- (38) Nikolić, N. D.; Popov, K. I.; Ivanović, E. R.; Branković, G.; Stevanović, S. I.; Živković, P. M. The Potentiostatic Current Transients and the Role of Local Diffusion Fields in Formation of the 2D Lead Dendrites from the Concentrated Electrolyte. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *739*, 137–148.
- (39) Heiz, U.; Vayloyan, A.; Schumacher, E. Metal-Metal Coordination Chemistry: Free Clusters of Group 11 Elements with Sodium. *Isr. J. Chem.* **1996**, *100*, 15033–15040.

Capítulo 4. Aditivos azufrados para la mejora del depósito de Na



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4.1. Introducció.....	223
4.2. Desarrollo experimental	224
4.3. Comportamiento electroquímico del Na en NaClO ₄ ·4SO ₂	225
4.4. Comportamiento electroquímico del Na en los electrolitos orgánicos.....	230
4.4.1. Efecto del SO ₂ como aditivo.....	230
4.4.2. Efecto del sulfolano como aditivo	235
4.4.3. Imágenes del depósito de Na con y sin aditivos	237
4.4.4. Discusión de los resultados.....	239
4.5. Conclusiones.....	242
4.6. Bibliografía.....	243



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4.1. Introducción.

Como ya se ha mencionado a lo largo de la tesis, la relativa escasez de las reservas de Li y la localización de sus fuentes, figuran entre las principales limitaciones de las baterías basadas en este metal, con lo que las baterías recargables de Na han ganado mucha atención como alternativa a las de Li tal y como se expuso en el Capítulo 1. Hasta ahora se han comercializado varios tipos de baterías recargables de Na como son las baterías NaS y las baterías Na-NiCl₂ (ZEBRA).¹⁻³ Sin embargo, estas operan a elevadas temperaturas (>300 °C) y presentan problemas de inflamabilidad y seguridad. Con estos antecedentes, la comunidad científica está realizando grandes esfuerzos en los últimos años para conseguir una batería de metal Na a temperatura ambiente, ya que el Na como ánodo puede proporcionar una elevada capacidad específica de 1165 mA·h·g⁻¹. Sin embargo, la mayor problemática reside en que el sodio reacciona con la mayoría de los electrolitos orgánicos descritos a día de hoy generando lo que se conoce como SEI. En el Capítulo 3 se mencionaron varias estrategias para modificar la composición de la SEI y mejorar la transferencia electrónica entre el electrodo y la disolución. Entre estas, la más empleada es el uso de ciertos componentes o aditivos en el electrolito.

En los años 90, se comercializaron baterías primarias de Li-SO₂ para aplicaciones industriales y militares^{4,5} en las que el SO₂ líquido actuaba como material activo en el cátodo. Dentro del contexto de los electrolitos basados en SO₂ se encuentra el solvato LiAlCl₄·xSO₂⁶⁻¹⁰ sobre el que se comenzaron a hacer estudios intensivos hace alrededor de 30 años. Uno de los mayores atractivos de este líquido es su elevada conductividad y poca inflamabilidad. El análogo de Na es el NaAlCl₄·xSO₂, que fue introducido por Kühnl y col. en los años 70 como un electrolito altamente conductor (~0.1 S·cm⁻¹).^{11,12} Sin embargo, no fue hasta el año 2015 que el solvato NaAlCl₄·2SO₂ fue descrito para su uso en baterías recargables de Na por los autores Jeong y col.^{13,14} El solvato NaAlCl₄·2SO₂ se caracteriza por una elevada concentración de iones Na⁺ (superior a 5 M) lo que evita un crecimiento dendrítico de Na, dado que no hay agotamiento de los iones Na⁺ en la interfase electrodo-disolución. Este líquido se caracteriza por una elevada conductividad específica (por encima de 0.1 S·cm⁻¹), una presión de vapor sustancialmente inferior a 1 bar en condiciones normales y permanece en estado líquido hasta los -40 °C,¹² lo que es una ventaja respecto a las baterías Li-SO₂.^{11,15} En este sentido, una batería basada en el

sistema Na-SO₂ brinda la posibilidad de diseñar dispositivos para el almacenamiento de energía a más bajo coste.

En este capítulo se muestran resultados preliminares acerca del electrodeposición de Na sobre Cu empleando el solvato de NaAlCl₄·4SO₂ como electrolito, determinándose la reversibilidad y estabilidad de este proceso en función del tiempo. Por otro lado, también se muestran resultados preliminares acerca del electrodeposición de Na sobre Cu en electrolitos orgánicos comunes en el ámbito de las baterías de Na. En estos electrolitos se han empleado aditivos azufrados, como el SO₂ líquido y el sulfolano, con objeto de modificar la interfase electrodo-disolución y mejorar con ello el depósito de sodio metálico. A continuación, se describen las formulaciones de los electrolitos orgánicos utilizados junto con la concentración de aditivo en cada caso.

4.2. Desarrollo experimental

La síntesis del solvato de SO₂ y la de los electrolitos orgánicos con y sin aditivos viene descrita en el Capítulo 2, así como el tratamiento previo del electrodo de Cu para el electrodeposición de Na. Los experimentos electroquímicos consisten principalmente en voltametrías cíclicas que se han llevado a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos empleando dos piezas de sodio metálico como electrodos de referencia y contraelectrodo. Como electrodo de trabajo o bien se ha utilizado una barra de Na metálico o bien una lámina de Cu. Los experimentos se realizaron en el interior de una caja de guantes para una concentración de O₂ y H₂O inferior a 0.5 ppm.

Los electrolitos orgánicos empleados en este capítulo para el estudio del electrodeposición de Na son: 1.6 M y 2 M de NaTf / DOL:DME; 2 M NaSCN / DOL:DME y 1 M NaClO₄ / PC. El SO₂ como aditivo fue añadido a todos los electrolitos descritos empleando fracciones molares de 0, 0.02, 0.05, 0.10 y 0.20. El estudio del electrodeposición de Na con sulfolano como aditivo se llevó a cabo en el electrolito 1 M NaClO₄ / PC empleando fracciones molares de 0, 0.02 y 0.20.

4.3. Comportamiento electroquímico del Na en NaAlCl₄·4SO₂.

En primer lugar, se analizó a nivel voltamétrico el comportamiento electroquímico del proceso de depósito de Na sobre Na. En este caso, todos los electrodos del sistema estaban formados por barras de sodio metálico. La voltametría se llevó a cabo empleando como límites de potencial ± 0.2 V a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en el interior de una caja de guantes. La Figura 4.1(a) muestra cómo evoluciona el sistema durante los primeros cinco ciclos, observándose que la densidad de corriente disminuye progresivamente en cada ciclo. Cabe decir que durante los primeros instantes del experimento la superficie de los electrodos de Na se oscureció al entrar en contacto con el electrolito.

Se continuó estudiando la evolución voltamétrica del sistema descrito y tras 110 ciclos se obtuvo el voltagrama trazado en negro, Figura 4.1(b), en el que se observa que la densidad de corriente disminuye considerablemente respecto a la inicial (voltagrama trazado en azul). Sin embargo, si se deja el sistema a circuito abierto durante 5 horas la densidad de corriente crece (voltagrama en magenta). Finalmente, tras un día a circuito abierto el sistema recupera la densidad de corriente inicial (voltagrama en verde), y no hay una evolución significativa de la densidad de corriente del proceso Na^+/Na tras 110 ciclos voltamétricos (voltagrama amarillo).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

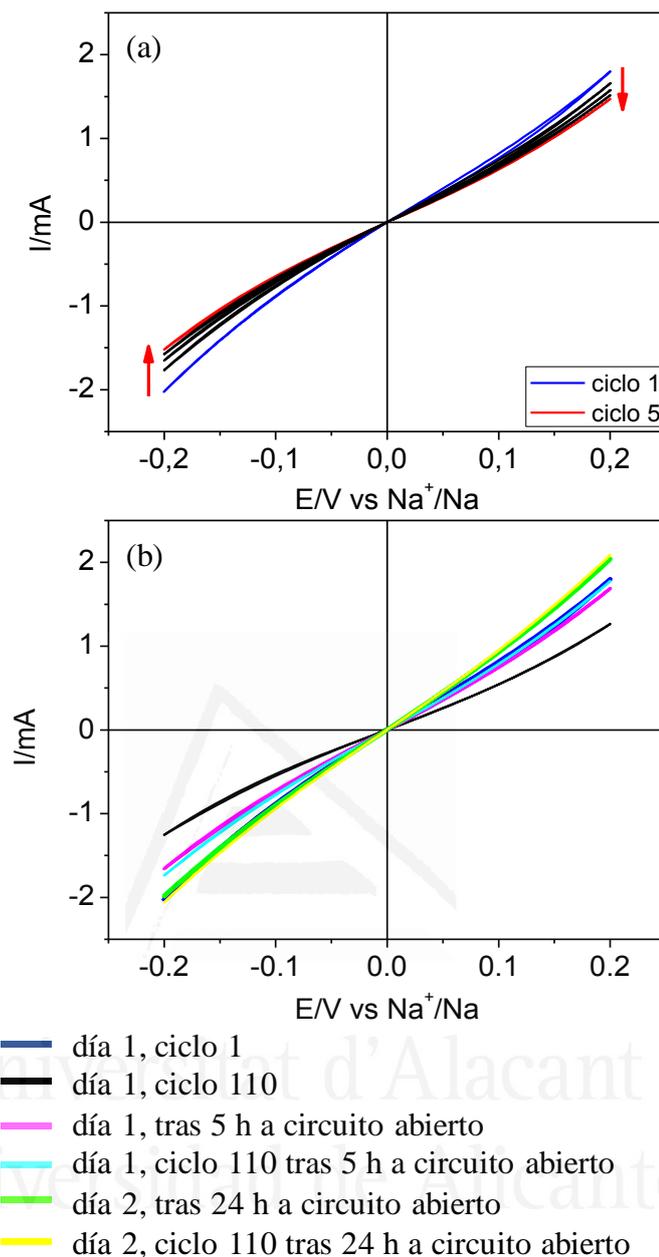


Figura 4.1. Voltagramas cíclicos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para el proceso Na^+/Na en $\text{NaAlCl}_4\cdot 4\text{SO}_2$, (a) comportamiento inicial durante 5 ciclos; (b) comportamiento a lo largo de 48 horas. Las dimensiones de la barra de sodio sumergida en el electrolito y empleada como electrodo de trabajo fue de $0.5 \times 0.5 \times 1 \text{ cm}$.

La evolución observada en los ciclos voltaméricos probablemente sea una indicación de que el Na metálico está reaccionando con el electrolito. De acuerdo con la bibliografía, esta evolución podría deberse a una descomposición del solvato de SO_2 al

entrar en contacto con el sodio metal para formar el cloroaluminato $\text{NaAlCl}_2(\text{SO}_2)_2$ y NaCl (ec. 4.1):¹³



El NaCl generado en la reacción queda depositado sobre la superficie del Na pasivándolo, lo que puede justificar la disminución de la densidad de corriente durante los primeros ciclos. Este hecho fue también fue corroborado por Song y col. quienes comprobaron que, tras 5 días de inmersión de una pieza de Na en $\text{NaAlCl}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ la especie dominante que se encontraba sobre la superficie del Na era el NaCl .¹⁴

Adicionalmente, en la bibliografía también se han descrito otras especies minoritarias que se pueden formar al entrar en contacto sodio metálico con el solvato de SO_2 , según las siguientes reacciones:^{13,16}



El hecho de que el sistema tienda a recuperar la densidad de corriente inicial con el tiempo, podría atribuirse a un mecanismo intrínseco de regeneración del complejo tetracloroaluminato: SO_2 , el cual puede eliminar el NaCl de la superficie del electrodo. Este fenómeno fue descrito por Dey y col. para el sistema análogo Li/SO_2 .^{7,17}

Por otro lado, el hecho de diseñar una batería recargable basada en metal Na evitando el manejo de este durante el procesado del dispositivo, supone una gran ventaja. En este sentido, se ha llevado a cabo un estudio acerca del depósito de Na sobre los metales Ni y Cu como sustratos en el solvato $\text{NaAlCl}_4 \cdot 4\text{SO}_2$. La Figura 4.2(a) muestra 3 ciclos sucesivos de depósito de Na sobre Ni a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ empleando los límites de potencial -0.5 V y 2 V . Se observa que la reversibilidad del proceso es baja al igual que lo es la densidad de corriente asociada al proceso. La Figura 4.2(b) muestra 30 ciclos sucesivos para el proceso de electrodeposición de Na sobre Cu como sustrato a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ empleando como límites de potencial desde -0.2 V hasta 1.5 V . El electrodeposición de Na

sobre Cu es reversible con un sobrevoltaje para el depósito cercano a 0 V (-0.01 V vs. Na⁺/Na). Cabe destacar que la reversibilidad del proceso aumenta con los ciclos, llegándose a alcanzar una razón entre la carga anódica y la catódica cercano a 0.9 tras 30 ciclos ($Q_+/Q_- = 0.9$). Como ya se predijo en el Capítulo 3, parece haber una interacción favorable entre el sodio y el Cu que facilite el depósito metálico. Este hecho se refuerza con el trabajo publicado por Heiz y col. en 1996 quienes predijeron la formación de un cluster Na-Cu. Adicionalmente, Makhlooghiyazad y col. también ha descrito recientemente el uso de Cu como sustrato prometedor para el depósito Na.^{18,19}

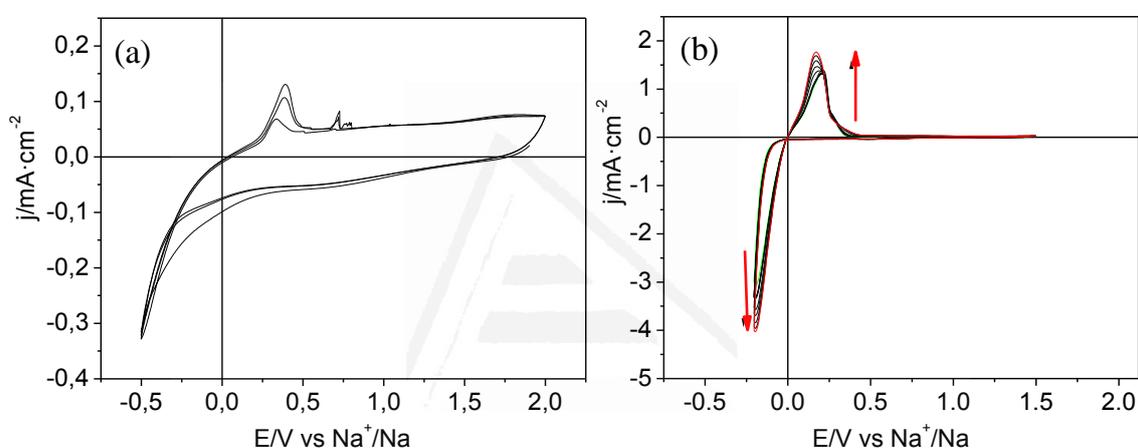


Figura 4.2. Voltagramas cíclicos para el proceso de depósito de Na⁺/Na en el solvato NaAlCl₄·4SO₂ en (a) Ni como sustrato a 50 mV·s⁻¹, (b) Cu como sustrato a 20 mV·s⁻¹.

A partir de los resultados electroquímicos mostrados, se ha estudiado la ciclabilidad para el proceso Na⁺/Na sobre Cu en el electrolito inorgánico NaAlCl₄·4SO₂. Para ello se generó una capa de sodio metálico sobre una lámina de Cu aplicando un potencial de -0.2 V durante 100 s. A continuación, se realizaron ciclos voltamétricos a 20 mV·s⁻¹ entre ± 0.2 V como límites de potencial en una celda electroquímica de tres electrodos. La Figura 4.3 muestra 100 ciclos sucesivos que se caracterizan por una elevada reversibilidad, una eficiencia culómbica cercana al 100 % y un comportamiento prácticamente estacionario durante todo el experimento.

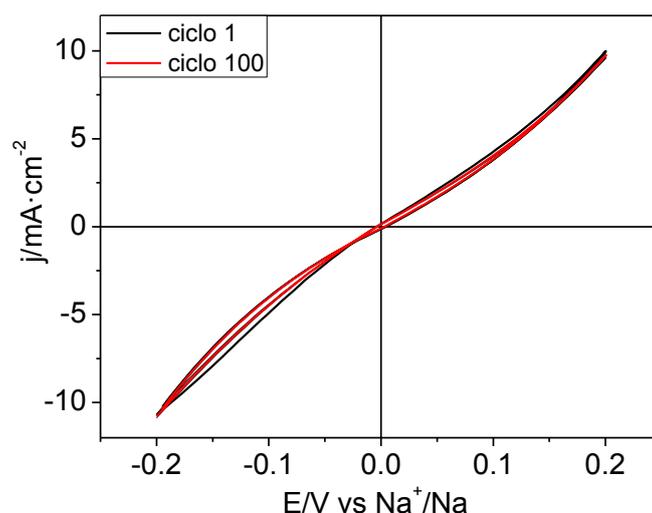


Figura 4.3. Voltametría cíclica para el proceso de depósito/disolución de Na sobre Na (soportado este sobre una lámina de Cu de área geométrica 1 cm^2) en una celda electroquímica de tres electrodos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $\text{NaAlCl}_4\cdot 4\text{SO}_2$.

Finalmente, la Figura 4.4 muestra una imagen del aspecto del Na electrodepositado sobre Cu en el solvato de SO_2 . Se observa una capa de Na homogénea libre de dendritas a lo largo de la superficie de Cu. La particularidad es que el sodio no tiene su aspecto metálico característico, sino que tiene un aspecto más oscuro, posiblemente debido a la generación de un depósito rugoso formado por micropartículas.

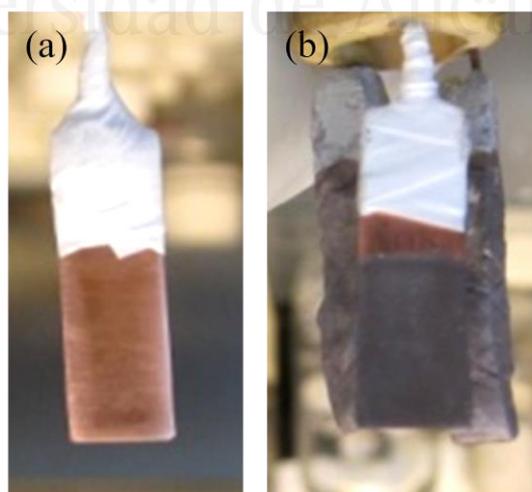


Figura 4.4. (a) Imagen de la superficie del Cu sin depósito de Na; (b) Imagen del Na electrodepositado sobre Cu en el solvato $\text{NaAlCl}_4\cdot 4\text{SO}_2$.

4.4. Comportamiento electroquímico del Na en los electrolitos orgánicos.

4.4.1. Efecto del SO₂ como aditivo.

Dados los excelentes resultados electroquímicos obtenidos para el proceso Na⁺/Na en el electrolito de NaAlCl₄·4SO₂, se pensó en la posibilidad de emplear pequeñas fracciones molares de SO₂ líquido como aditivo en los electrolitos orgánicos comúnmente empleados en el contexto de las baterías de Na. El objetivo era mejorar la calidad del depósito/disolución de Na sin llegar al grado de corrosividad del solvato de SO₂. La Figura 4.5 muestra voltagramas cíclicos obtenidos para el proceso de depósito de Na sobre Na en los electrolitos 2 M NaTf / DOL: DME, 1 M NaSCN / DOL:DME y 1 M NaClO₄ /PC a 20 mV·s⁻¹, y el efecto que tiene la adición de determinadas fracciones molares de SO₂ al electrolito sobre este proceso. El electrodo de trabajo fue en todos los casos una barra de Na metálico. La Figura 4.5(a), (c) y (e) muestra diez ciclos sucesivos para el proceso Na⁺/Na sin aditivo, empleando la ventana de potencial de ± 0.2 V. Hay una evolución del sistema con el número de ciclos en la que la densidad de corriente va disminuyendo progresivamente. Este fenómeno podría estar relacionado con la formación de una capa pasiva sobre la superficie del sodio (SEI) probablemente debido a la reducción del electrolito orgánico.

La Figura 4.5(b), (d) y (f) muestra tres ciclos sucesivos para cada uno de los electrolitos citados en presencia de diferentes fracciones molares de SO₂. Se observa que la densidad de corriente en estos casos es menor respecto a la obtenida en el electrolito sin SO₂. Sin embargo, la estabilidad de las voltametrías aumenta de manera significativa con la presencia del aditivo. Cabe destacar que la viscosidad de las disoluciones aumentó al añadir el SO₂. El caso más extremo fue para el electrolito de NaTf en el que la viscosidad aumentó drásticamente y su aspecto fue más parecido a un gel. Entonces la disolución se diluyó hasta 1.6 M con objeto de continuar el estudio. En el caso del electrolito basado en NaSCN no hay evidencias de gelificación, pero también hay una disminución de la densidad de corriente en la CV asociada a la introducción de aditivo en el electrolito. Un fenómeno interesante ocurre para el electrolito basado en NaClO₄ en el que no parece haber una mejora evidente en el proceso Na⁺/Na para pequeñas fracciones

de SO_2 . Sin embargo, cuando x_{SO_2} es de 0.20 la densidad de corriente aumenta notablemente llegando a ser comparables con las obtenidas para el electrolito sin aditivo.

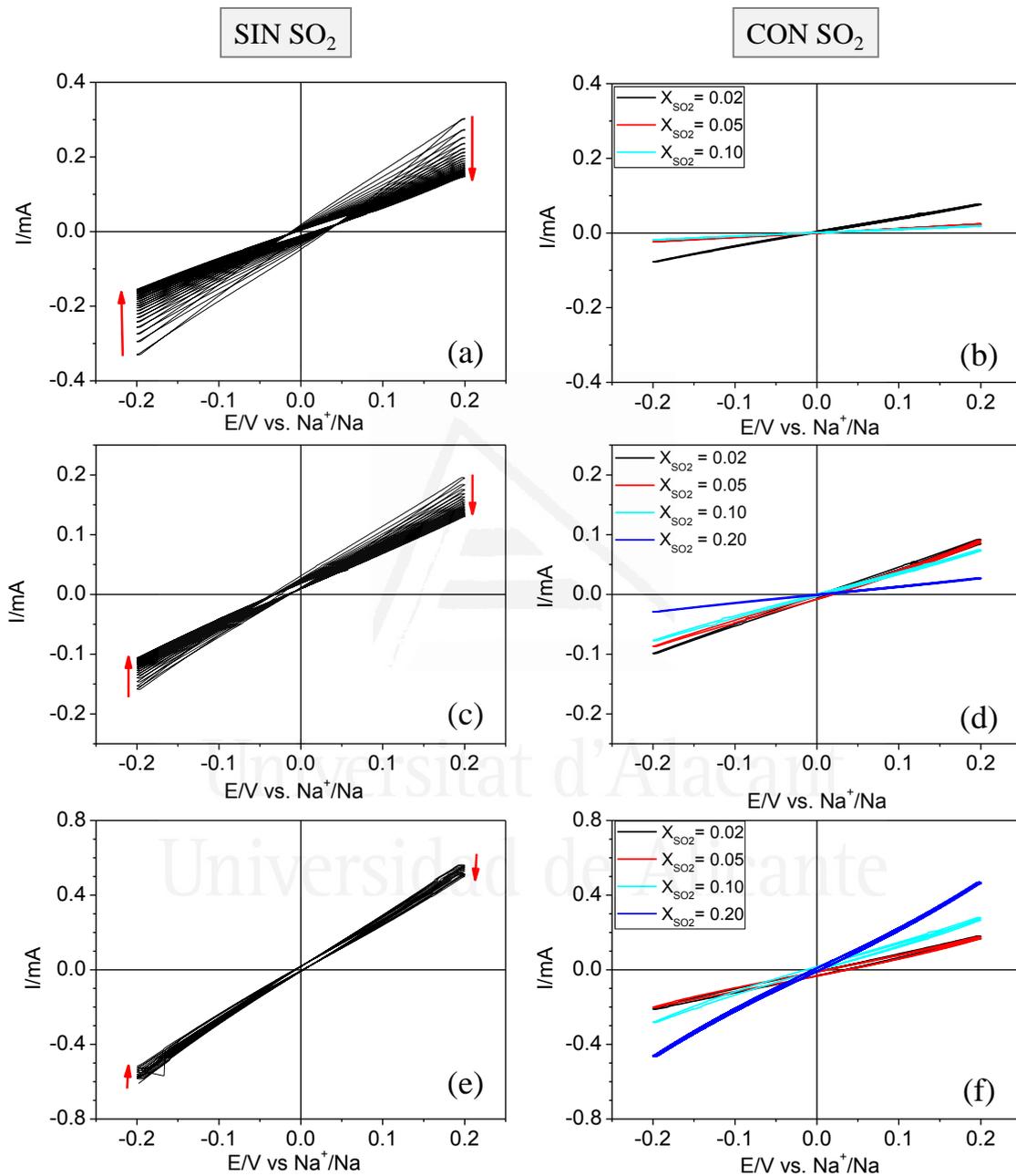


Figura 4.5. Voltagramas cíclicos para el depósito Na sobre Na en tres electrolitos orgánicos: (a) 2 M NaTf / DOL:DME, (b) 1.6 M NaTf / DOL:DME; (c, d) 2 M NaSCN / DOL:DME y (e, f) 1 M NaClO₄ / PC a 20 mV·s⁻¹. Las dimensiones de la barra de sodio sumergida en el electrolito y empleada como electrodo de trabajo fue de 0.5 x 0.5 x 1 cm.

La Figura 4.6 muestra los voltagramas cíclicos para el proceso Na^+/Na empleando una lámina de Cu como sustrato en el electrolito $\text{NaTf} / \text{DOL:DME}$ a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Sin aditivo la concentración del electrolito fue de 2 M, con SO_2 fue de 1.6 M. En ausencia de SO_2 no se observa un proceso evidente de depósito de Na sobre Cu (voltagrama trazado en rojo) alcanzando -0.2 V como límite negativo. Sin embargo, pequeñas fracciones molares de SO_2 son suficientes para favorecer esta reacción con un sobrevoltaje relativamente bajo y una cierta reversibilidad.

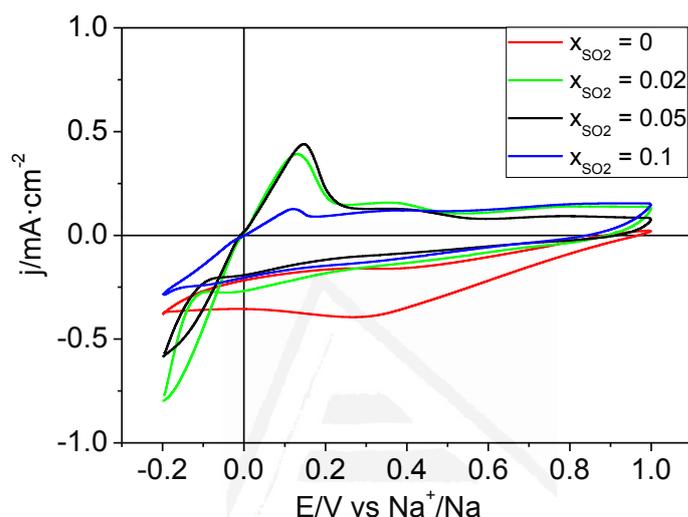


Figura 4.6. Voltagramas cíclicos para el depósito de Na sobre Cu en 2 y 1.6 M $\text{NaTf} / \text{DOL:DME}$ a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para diferentes fracciones molares de SO_2 .

Estos experimentos se han repetido para los electrolitos 2 M $\text{NaSCN} / \text{DOL:DME}$ y 1 M $\text{NaClO}_4 / \text{PC}$ bajo las mismas condiciones ($20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y -0.2 V como límite de potencial negativo). La Figura 4.7 muestra el proceso de depósito de Na sobre Cu en 2 M $\text{NaSCN} / \text{DOL:DME}$ sin aditivo de SO_2 y para varias fracciones molares del mismo. Se observa cómo el SO_2 influye positivamente en el proceso de depósito electroquímico de Na. La presencia de pequeñas fracciones molares de SO_2 mejora significativamente la relación entre la carga anódica y la catódica del proceso Na^+/Na .

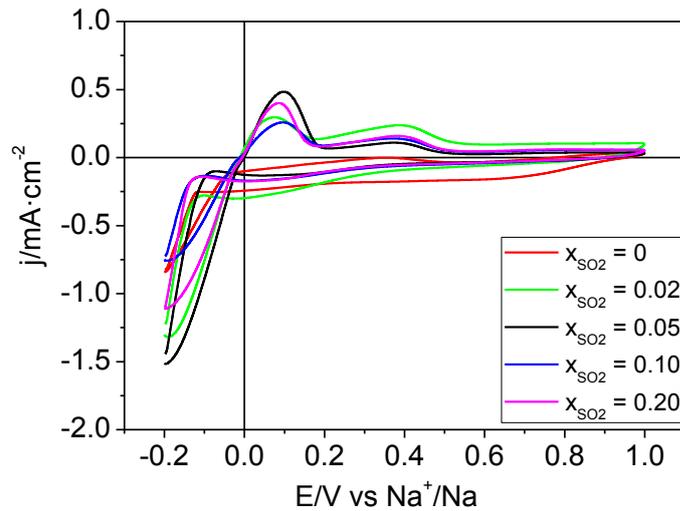


Figura 4.7. Voltagramas cíclicos para el depósito de Na sobre Cu en 2 M NaSCN / DOL:DME a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para diferentes fracciones molares de SO_2 .

La Figura 4.8 muestra el proceso de depósito de Na sobre Cu en 1 M NaClO₄ / PC. En este caso el proceso Na⁺/Na ya presenta una cierta reversibilidad incluso en ausencia del aditivo de SO₂, lo más relevante de este experimento es que la densidad de corriente aumenta con la concentración de aditivo, al contrario de lo que ocurría en los casos anteriores. Este fenómeno puede estar relacionado con una mejora de las propiedades de transporte de la disolución debido a la presencia de SO₂.²⁰

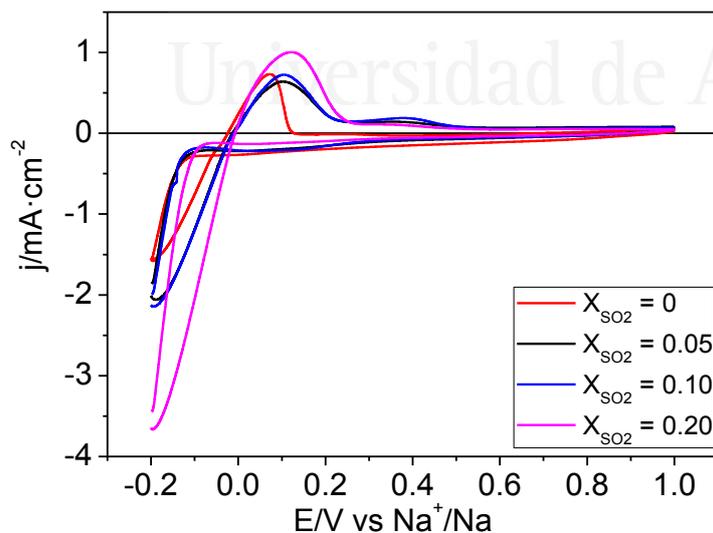


Figura 4.8. Voltagramas cíclicos para el depósito de Na sobre Cu en 1 M NaClO₄ / PC a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para diferentes fracciones molares de SO_2 .

A raíz de los resultados obtenidos para el electrolito basado en NaClO_4 , se llevó a cabo un estudio de la estabilidad del depósito de Na sobre Na con el número de ciclos. Para ello se electrodepositó Na sobre Cu aplicando un potencial constante de -0.2 V durante 500 s (cronoamperometría). Seguidamente, se realizaron varios ciclos voltamétricos a $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ empleando los límites de potencial $\pm 0.2\text{ V}$. La Figura 4.9 muestra los resultados obtenidos con y sin aditivo. Se observa que hay una cierta disminución de la densidad de corriente con el número de ciclos excepto cuando la x_{SO_2} es de 0.20 , en cuyo caso apenas hay variación de la corriente tras 20 ciclos.

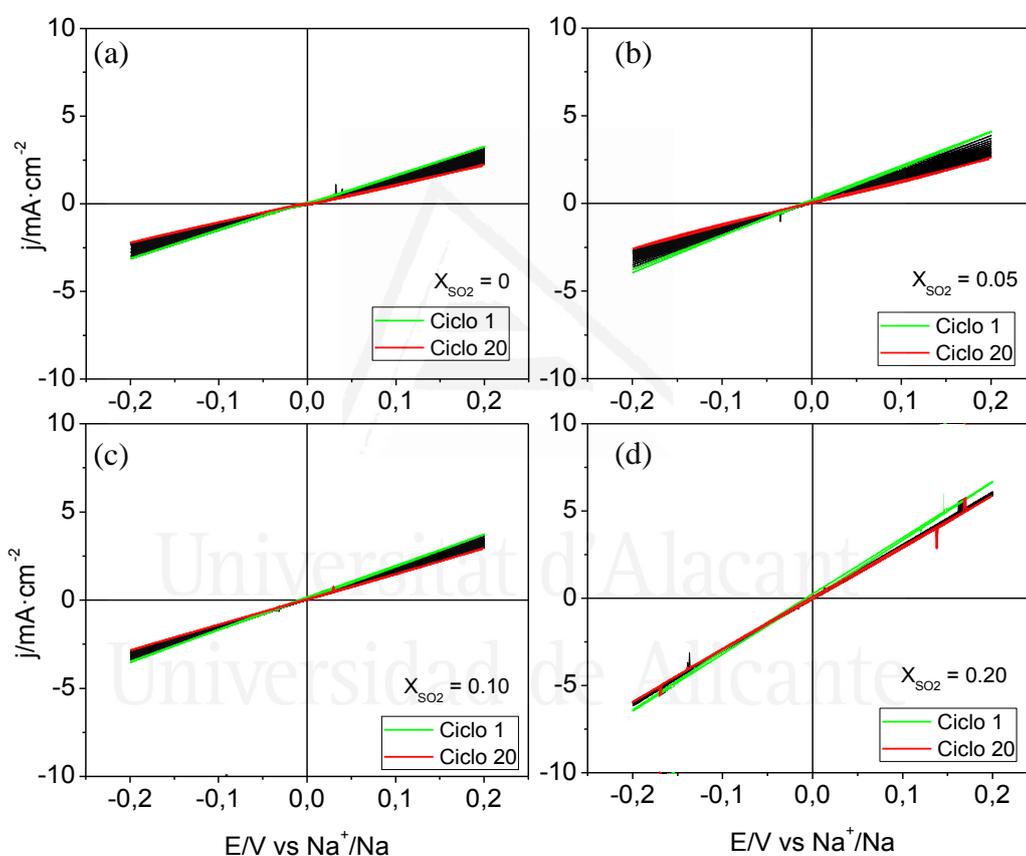


Figura 4.9. Voltagramas cíclicos para el proceso Na^+/Na (sobre Cu) a $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para una fracción molar de SO_2 de: (a) $x_{\text{SO}_2} = 0$; (b) $x_{\text{SO}_2} = 0.05$; (c) $x_{\text{SO}_2} = 0.10$ y (d) $x_{\text{SO}_2} = 0.20$ en el electrolito $1\text{ M NaClO}_4/\text{PC}$.

4.4.2. Efecto del sulfolano como aditivo.

El sulfolano es un disolvente dipolar aprótico empleado en la industria para la producción de gas y refinamiento de aceites. Se caracteriza por ser un líquido incoloro con un punto de fusión de 27.5 °C, densidad de 1.261 g·cm⁻³ y viscosidad de 0.01007 Pa·s (Figura 4.10). Este compuesto es muy estable incluso a elevadas temperaturas, por ejemplo, a 200 °C la velocidad de descomposición es del 0.009 % / h.²¹

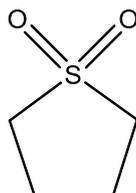


Figura 4.10. Representación esquemática de una molécula de sulfolano.

Además, el sulfolano es un compuesto que ha sido empleado en el contexto de las baterías recargables de ion Li, utilizándose tanto como disolvente principal del electrolito y como aditivo.²²⁻²⁴ En la literatura se describe el sulfolano como una sustancia capaz de aumentar la estabilidad electroquímica del electrolito. Las moléculas de sulfolano pueden adsorberse sobre la superficie del electrodo de trabajo modificando la interfase electrodo-disolución. Xing y col. a través de estudios de simulación molecular describieron que los átomos de oxígeno del sulfolano son fuertemente adsorbidos por la superficie del sustrato, mientras que los grupos carbonilo (procedentes del disolvente del electrolito) son repelidos del electrodo positivo cuando aumenta el potencial.²⁵ Otra característica del sulfolano es su elevada estabilidad electroquímica alcanzando potenciales por encima de 5.8 V.²⁶⁻²⁸ Sin embargo, dada la elevada viscosidad de los electrolitos basados en sulfolano, la mojabilidad del electrodo de trabajo se ve afectada, por lo que hay una limitación del transporte de iones Na⁺ a través de la disolución, y se limita el uso de elevadas velocidades para la carga y descarga de la batería.^{23,27} Para minimizar estos efectos, se ha descrito el uso del sulfolano como aditivo en los electrolitos de Li. Cai y col. encontraron que un 2 % de sulfolano en el electrolito de trabajo, aumentaba la capacidad de la descarga inicial y la retención de capacidad pasaba de un 53 % a un 63 % en 100 ciclos.²⁹

A pesar de que se han realizado varios estudios acerca de la mejora que causa el sulfolano en la ciclabilidad del dispositivo y en la ventana de potencial del electrolito orgánico para las baterías de ion Li, no se ha descrito a día de hoy el uso del sulfolano como aditivo en las baterías de ion o metal Na. En el desarrollo de esta tesis se ha empleado el sulfolano como aditivo en los electrolitos orgánicos comúnmente empleados en las baterías de Na con objeto de alcanzar posibles mejoras en el proceso de depósito y disolución del sodio. Los detalles acerca de cómo se han preparado los electrolitos orgánicos con sulfolano aparecen en el Capítulo 2.

La Figura 4.11 muestra el proceso de depósito y disolución de Na sobre Cu para diferentes concentraciones de sulfolano en el electrolito 1 M NaClO₄ / PC. Se observa que para una fracción molar de sulfolano igual a 0.02 la voltametría sufre un cambio: en los primeros ciclos la reversibilidad del proceso es muy baja con una eficiencia coulombica baja. A medida que va aumentando el número de ciclos la densidad de corriente también aumenta, llegando a estabilizarse en los últimos tres ciclos (Figura 4.11(b)). Mientras que en el experimento sin sulfolano el voltagrama es estacionario desde el principio, Figura 4.11(a). No obstante, cabe resaltar que la densidad de corriente del proceso Na⁺/Na es mayor cuando hay una fracción de sulfolano igual a 0.02. La Figura 4.11(c) muestra el proceso de depósito de Na sobre Cu en el electrolito de NaClO₄ con una fracción molar de sulfolano igual a 0.10. En este caso ya no hay depósito de Na sobre Cu y se obtiene un voltagrama muy diferente a los anteriores. Finalmente, cuando la fracción molar alcanzó el valor de 0.20 la viscosidad de la disolución aumenta notablemente y el aspecto de la disolución es más parecido a un gel, y no se realizaron experimentos electroquímicos.

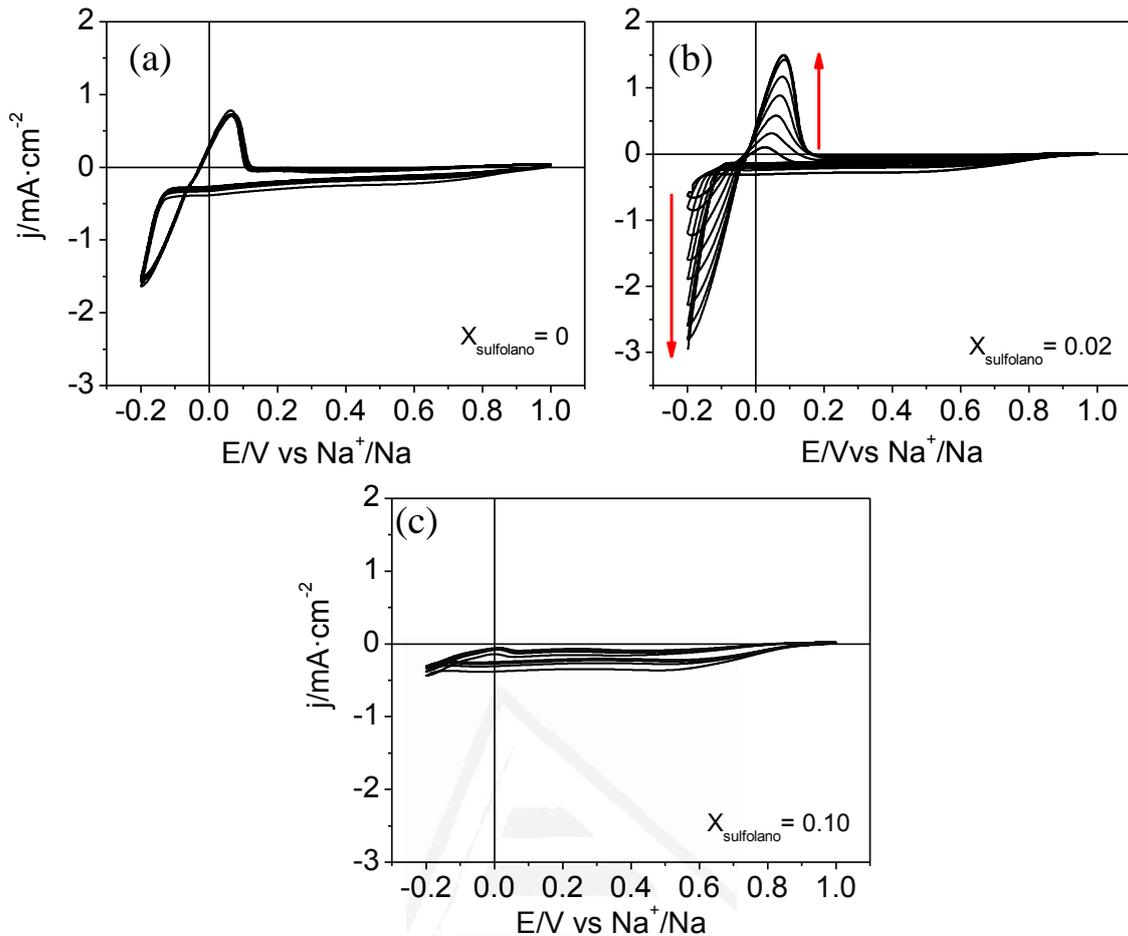


Figura 4.11. Voltagramas cíclicos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para el depósito/disolución de Na sobre Cu en $1 \text{ M NaClO}_4 / \text{PC}$ y diferentes concentraciones de sulfolano, en fracción molar: (a) $X_{\text{sulfolano}} = 0$; (b) $X_{\text{sulfolano}} = 0.02$ y (c) $X_{\text{sulfolano}} = 0.10$.

4.4.3. Imágenes del depósito de Na con y sin aditivos.

En esta sección se muestran algunas imágenes del aspecto de los electrolitos con y sin aditivos (obtenidas con una cámara digital). También se muestran imágenes comparativas del aspecto del Na electrodepositado sobre Cu en electrolitos con y sin aditivos.

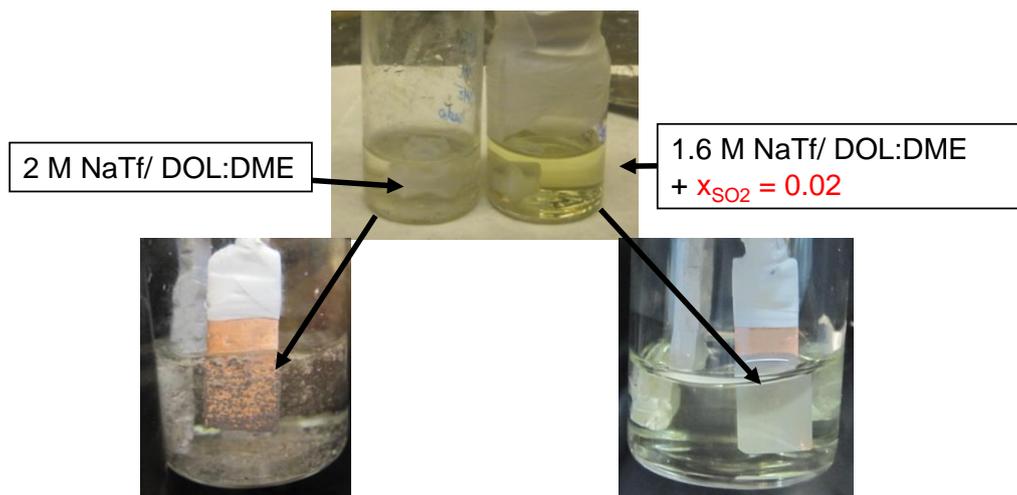


Figura 4.12. La parte superior de la imagen muestra el aspecto de los electrolitos basados en NaTf / DOL:DME con y sin SO_2 . Las imágenes inferiores muestran el aspecto y morfología del Na electrodepositado a partir de una disolución sin aditivo (imagen izquierda), o con aditivo (imagen derecha).

Se observa que la disolución que contiene aditivo tiene un aspecto más amarillento. En la parte inferior de la imagen se muestran dos electrodos de Cu en los que se ha depositado Na. Se aprecia un cambio significativo en cuanto al aspecto y morfología del depósito de Na en ambas disoluciones; mientras que en el electrolito sin aditivo se obtiene predominantemente un depósito de partículas esféricas, para el electrolito con aditivo se obtiene una película homogénea y libre de dendritas.

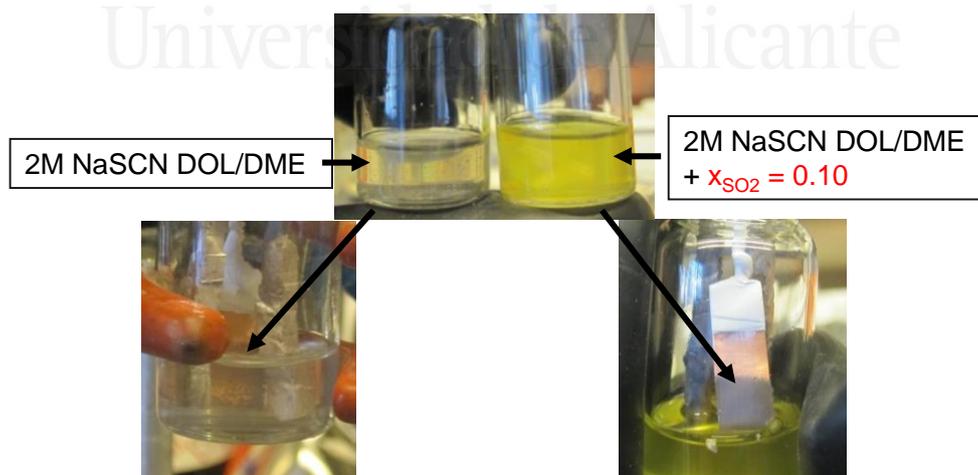


Figura 4.13. La parte superior de la imagen muestra el aspecto de los electrolitos basados en NaSCN / DOL:DME con y sin SO_2 . Las imágenes inferiores muestran el aspecto y morfología del Na electrodepositado a partir de una disolución sin aditivo (imagen izquierda), o con aditivo (imagen derecha).

La Figura 4.14 muestra el aspecto completamente gelificado del electrolito de NaClO_4 con una fracción molar de sulfolano de 0.20.

1 M NaClO_4 / PC + $x_{\text{Sulfolano}} = 0.20$



Figura 4.14. Aspecto del electrolito 1 M NaClO_4 / PC cuando se añade una fracción molar de sulfolano de 0.20. Como se puede observar en la imagen la disolución queda completamente gelificada.

4.4.4. Discusión de los resultados.

Se han mostrado resultados preliminares acerca del uso de aditivos azufrados en electrolitos orgánicos para la mejora del proceso Na^+/Na . En lo que respecta a los electrolitos con SO_2 existe una mejora sustancial del proceso Na^+/Na en presencia del aditivo. Esta mejora se traduce en un aumento entre la relación de cargas anódica y catódica, e incluso en algunos casos hay un cierto aumento de la densidad de corriente asociada al proceso Na^+/Na . Por ejemplo, en el caso del electrolito basado en NaTf , hay un cambio significativo en la forma del voltagrama obtenido en ausencia y presencia del aditivo de SO_2 (Figura 4.6). En el electrolito de NaSCN el efecto del aditivo de SO_2 se manifiesta con un aumento de la eficiencia culómbica del proceso Na^+/Na (Figura 4.7).

La mejora que se obtiene en la electroquímica de depósito de Na se puede atribuir tentativamente a una adsorción de las moléculas del aditivo sobre la superficie del electrodo de Cu. De acuerdo con la bibliografía, el SO_2 se dispone paralelamente sobre la superficie del Cu y la interacción entre adsorbato y adsorbente se puede dar bien a través del átomo de S, o bien a través del átomo de S y al menos uno de los O (Figura 4.15).³⁰⁻

³³ La formación de esta capa de aditivo favorece el acercamiento de los iones Na^+ y

también la reducción de estos facilitando que ocurra el proceso Na^+/Na .^{20,34-36} Adicionalmente, no hay que descartar la posibilidad de formación de SEI formada por la especie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, de acuerdo con la ec. 4.5. El $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ puede favorecer el intercambio de iones Na^+ en la interfase electrodo-disolución y facilitar que ocurra el proceso Na^+/Na .

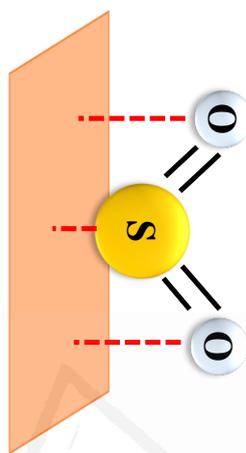


Figura 4.15. Representación esquemática de las interacciones del SO_2 con el sustrato de Cu.

Los resultados mostrados en la Figura 4.11, para el electrolito 1 M NaClO_4 / PC con sulfolano como aditivo sugieren que puede haber una modificación de la interfase electrodo-disolución debido a la adsorción de las moléculas de sulfolano sobre la superficie de Cu, Figura 4.16, de tal modo que el proceso Na^+/Na puede verse afectado. Adicionalmente, existe la posibilidad de que el sulfolano pueda estar implicado en la formación de una SEI sobre la superficie del electrodo. Por analogía con una batería de ion Li, la formación de la SEI al entrar en contacto el Na metálico con el sulfolano viene descrito por:³⁷



La presencia de compuestos sulfurosos puede mejorar la movilidad de los iones Na^+ . Esto puede explicar el aumento de la densidad de corriente con el número de ciclos observado en la Figura 4.11(b). El cambio abrupto en el voltograma mostrado en la Figura 4.11(c), podría estar asociado a un aumento de la viscosidad de la disolución, ya que una

x_{SO_2} de 0.10 corresponde a 0.50 M molar de sulfolano. De hecho, cuando la x_{SO_2} es 0.20 el electrolito se gelifica.

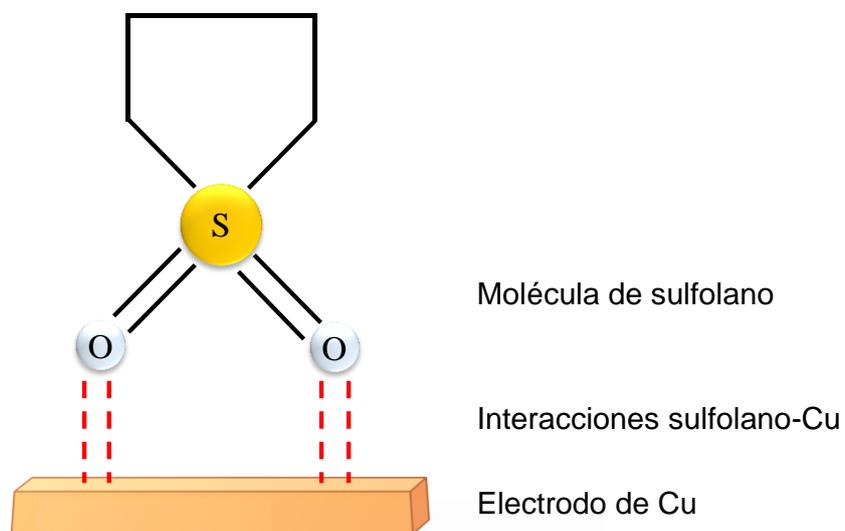


Figura 4.16. Representación esquemática de las posibles interacciones del sulfolano con el sustrato de Cu. Cabe la posibilidad de que el adsorbato esté en paralelo sobre la superficie metálica, con interacción directa de O, S y anillo.

4.5. Conclusiones.

Los resultados electroquímicos mostrados en este capítulo una vez discutidos e interpretados nos permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- Solvato $\text{NaAlCl}_4 \cdot 4\text{SO}_2$:
 - (1) Es posible un electrodeposición de Na sobre Cu en el solvato $\text{NaAlCl}_4 \cdot 4\text{SO}_2$, para el que se obtiene una eficiencia culómbica cercana al 100 % dadas las excelentes propiedades fisicoquímicas que presenta este líquido. El Na electrodepositado sobre Cu se caracteriza por estar uniformemente distribuido en toda la superficie del electrodo y estar libre de dendritas. La elevada reversibilidad y densidad de corriente del proceso Na^+/Na sobre Cu desde el primer ciclo, permite el diseño de un dispositivo en estado descargado, lo que evitaría el uso del Na metálico en el ensamblado de una batería práctica.
 - (2) Al entrar en contacto el Na metálico con el solvato de SO_2 se forma una SEI sobre la superficie del electrodo, compuesta presumiblemente por NaCl, que al mismo tiempo lo protege de la corrosión frente a la formación de otras especies.
- Aditivos azufrados; SO_2 y sulfolano:
 - (3) Se ha mostrado que el uso de fracciones molares relativamente bajas de SO_2 en los electrolitos orgánicos 1.6 M NaTf / DOL:DME, 2 M NaSCN / DOL:DME y 1 M NaClO_4 / PC, mejora la electroquímica del proceso Na^+/Na empleando como sustrato una lámina de Cu.
 - (4) Se ha mostrado que el uso de fracciones molares relativamente bajas de sulfolano en el electrolito 1 M NaClO_4 / PC, también mejora el proceso de depósito Na^+/Na sobre una lámina de Cu.
 - (5) La mejora obtenida en el electrodeposición de Na en los electrolitos orgánicos con aditivos azufrados, esta probablemente asociada con una adsorción preferencial del aditivo sobre la superficie del Cu y a la formación de una SEI sobre la superficie del electrodo de trabajo. La SEI en el caso del SO_2 como aditivo podría estar formada por la especie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (descrita por la ec. 4.5). La SEI en el caso del sulfolano como aditivo podría contener las especies RSO_3Na y Na_2SO_3 , (descritas por la ec. 4.6).

4.7. Bibliografía.

- (1) J. Coetzer. A New High Energy Density Battery System. *J. Power Sources* **1986**, *18*, 377–380.
- (2) Cord-H. Dustmann. Advances in ZEBRA Batteries. *J. Power Sources* **2004**, *127*, 85–92.
- (3) Kim, B.-R.; Jeong, G.; Kim, A.; Kim, Y.; Kim, M. G.; Kim, H.; Kim, Y.-J. High Performance Na-CuCl₂ Rechargeable Battery toward Room Temperature ZEBRA-Type Battery. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600862.
- (4) Fey, G. T.-K. Li/SO₂ Rechargeable Batteries. *J. Power Sources* **1991**, *35*, 153–162.
- (5) Schlaikjer, C. R. Liquid Cathode Primary Battery. *J. Power Sources* **1985**, *14*, 111–122.
- (6) Song, J. et al. Chemically Bonded Phosphorus/Graphene Hybrid as a High Performance Anode for Sodium-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6329–6335.
- (7) Dey, A. N.; Kuo, H. C.; Piliero, P.; Kallianidis, M. Inorganic Electrolyte Li/SO₂ Rechargeable System Development of a Prototype Hermetic C Cell and Evaluation of Its Performance and Safety Characteristics. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2115–2120.
- (8) Hill, I. R.; Anderson, B. G.; Goledzinowski, M.; Dore, R. J. Investigations of the Chemistry of Rechargeable Li/SO₂ Cells Containing Tetrachlorometallate: SO₂ Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 3267–3273.
- (9) Mammone, R. J.; Binder, M. Electrochemical Characterization of LiAlCl₄-SO₂ Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1312–1315.
- (10) Goledzinowski, M.; Dore, R. J.; Hill, I. R. Cyclic Voltammetry and Raman Spectroscopic Studies of the Li/LiAlCl₄/SO₂ and Li/LiGaCl₄/SO₂ Rechargeable Systems. *J. Power Sources* **1995**, *54*, 356–361.
- (11) Kühnl; H., V.; Strumpf, A. Als Akkumulator Verwendbares Galvanisches Element. German Patent No. DE2140146B2, 1973.
- (12) Kühnl; Von, H.; Strumpf, A.; Gladziwa, M. Die Systeme Des Typs MCl/AlCl₃ SO₂ (M=Li, Na, K, NH₄). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *449*, 145–156.
- (13) Jeong, G.; Kim, H.; Sug Lee, H.; Han, Y. K.; Hwan Park, J.; Hwan Jeon, J.; Song, J.; Lee, K.; Yim, T.; Jae Kim, K.; Lee, H.; Kim, Y. J.; Sohn, H. J. A Room Temperature Sodium Rechargeable Battery Using an SO₂ -Based Nonflammable Inorganic Liquid Catholyte. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12827.
- (14) Song, J.; Jeong, G.; Lee, A. J.; Park, J. H.; Kim, H.; Kim, Y. J. Dendrite-Free Polygonal Sodium Deposition with Excellent Interfacial Stability in a NaAlCl₄-2SO₂ Inorganic Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 27206–27214.
- (15) Foster, D. L.; Kuo, H. C.; Schlaikjer, C. R.; Dey, A. N. New Highly Conductive Inorganic Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2682–2686.
- (16) Chastain, J.; King, R. C. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; Perkin-Elmer: Eden Prairie: USA, 1992.
- (17) Dey, A. N. Inorganic Electrolyte Li/CuCl₂ Rechargeable Cell. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1618–1621.
- (18) Heiz, U.; Vayloyan, A.; Schumacher, E. Metal-Metal Coordination Chemistry: Free Clusters of Group 11 Elements with Sodium. *Isr. J. Chem.* **1996**, *100*, 15033–15040.
- (19) Makhlooghiazad, F.; Gunzelmann, D.; Hilder, M.; MacFarlane, D. R.; Armand, M.; Howlett, P. C.; Forsyth, M. Mixed Phase Solid-State Plastic Crystal Electrolytes Based on a Phosphonium Cation for Sodium Devices. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601272.
- (20) Monteiro, M. J.; Ando, R. A.; Siqueira, L. J. A.; Camilo, F. F.; Santos, P. S.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M. Effect of SO₂ on the Transport Properties of an Imidazolium Ionic Liquid and Its Lithium Solution. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9662–9670.
- (21) Tilstam, U. Sulfolane: A Versatile Dipolar Aprotic Solvent. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1273–1278.
- (22) Lewandowski, A.; Kurc, B.; Stepniak, I.; Swiderska-Mocek, A. Properties of Li-Graphite and LiFePO₄ Electrodes in LiPF₆-Sulfolane Electrolyte. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5972–5978.
- (23) Li, S.; Li, B.; Xu, X.; Shi, X.; Zhao, Y.; Mao, L.; Cui, X. Electrochemical Performances of Two Kinds of Electrolytes Based on Lithium Bis(Oxalate)Borate and Sulfolane for Advanced Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2012**, *209*, 295–300.
- (24) Hirata, K.; Morita, Y.; Kawase, T.; Sumida, Y. Electrochemical Performance of an Ethylene Carbonate-Free Electrolyte Based on Lithium Bis(Fluorosulfonyl)Imide and Sulfolane. *J. Power Sources* **2018**, *395*, 163–173.
- (25) Xing, L.; Vatamanu, J.; Borodin, O.; Smith, G. D.; Bedrov, D. Electrode/Electrolyte Interface in Sulfolane-Based Electrolytes for Li Ion Batteries: A Molecular Dynamics Simulation Study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23871–23881.

-
- (26) Sun, X. G.; Angell, C. A. New Sulfone Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. Part I. Oligoether-Containing Sulfones. *Electrochem. commun.* **2005**, *7*, 261–266.
- (27) Xu, K.; Angell, C. A. Sulfone-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A920–A926.
- (28) Watanabe, Y.; Kinoshita, S. ichi; Wada, S.; Hoshino, K.; Morimoto, H.; Tobishima, S. ichi. Electrochemical Properties and Lithium Ion Solvation Behavior of Sulfone-Ester Mixed Electrolytes for High-Voltage Rechargeable Lithium Cells. *J. Power Sources* **2008**, *179*, 770–779.
- (29) Cai, H.; Jing, H.; Zhang, X.; Shen, M.; Wang, Q. Improving High-Voltage Performance of Lithium-Ion Batteries with Sulfolane as an Electrolyte Additive. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A714–A720.
- (30) Baxter, J. P.; Grunze, M.; Kong, C. W. Interaction of SO₂ with Copper and Copper Oxide Surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **1988**, *6*, 1123–1127.
- (31) Galtayries, A.; Grimblot, J.; Bonnelle, J.-P. Interaction of SO₂ with Different Polycrystalline Cu, Cu₂O and CuO Surfaces. *Surf. Interface Anal.* **1996**, *24*, 345–354.
- (32) Nakahashi, T.; Terada, S.; Yokoyama, T.; Hamamatsu, H.; Kitajima, Y.; Sakano, M.; Matsui, F.; Ohta, T. Adsorption of SO₂ on Cu(100) Studied by X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy. *Surf. Sci.* **1997**, *373*, 1–10.
- (33) Pangher, N.; Wilde, L.; Polcik, M.; Haase, J. Structure Determinations of SO₂ and Its Decomposition Product SO Adsor Bed on Cu(100) by Use of X-Ray Absorption Fine-Structure Measurements. *Surf. Sci.* **1997**, *372*, 211–222.
- (34) Ein-Eli, Y.; Thomas, S. R.; Koch, V. R. The Role of SO₂ as an Additive to Organic Li-Ion Battery Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1159–1165.
- (35) Abraham, K. M.; Chaudhri, S. M. The Lithium Surface Film in the Li/SO₂ Cell. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1307–1311.
- (36) Ein-Eli, Y.; Thomas, S. R.; Koch, V. R. New Electrolyte System for Li-Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L195–L197.
- (37) Li, S.; Xu, X.; Shi, X.; Li, B.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Li, Y.; Zhao, W.; Cui, X.; Mao, L. Composition Analysis of the Solid Electrolyte Interphase Film on Carbon Electrode of Lithium-Ion Battery Based on Lithium Difluoro(Oxalate)Borate and Sulfolane. *J. Power Sources* **2012**, *217*, 503–508.

Capítulo 5. Sulfuro de Poliantraquinona



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

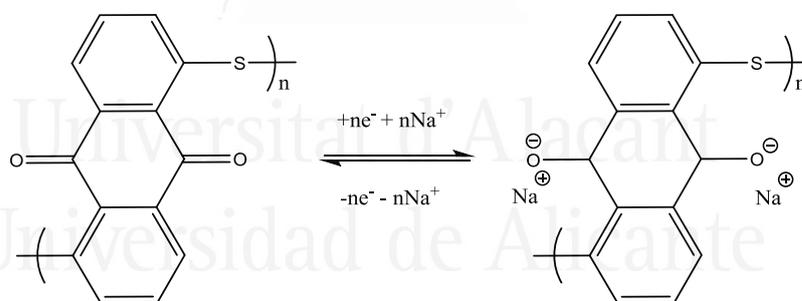
5.1. Introducción.....	249
5.2. Sección experimental.....	251
5.3. Caracterización voltamétrica inicial de un electrodo basado en PAQS	254
5.4. Optimización de la respuesta electroquímica de un electrodo basado en PAQS	257
5.4.1. Variación de la composición del electrodo. Efecto de la presión ejercida con la técnica de prensado en seco.....	257
5.4.2. Efecto del aditivo conductor y el aglomerante en la respuesta electroquímica de un electrodo de PAQS.....	259
5.4.3. Efecto del espesor del electrodo en la respuesta electroquímica de un electrodo de PAQS	261
5.4.4. Optimización del procedimiento empleado para la preparación de los electrodos de PAQS	262
5.5. Límite de potencial negativo de un electrodo de PAQS.....	265
5.6. Carga-descarga y ciclabilidad de un electrodo de PAQS	266
5.7. Conclusiones.....	275
5.8. Bibliografía.....	276

5.1. Introducción.

Como ya se ha mencionado a lo largo de este trabajo, la búsqueda y diseño de dispositivos para el almacenamiento de energía basados en Na, es uno de los principales retos del siglo XXI. Hasta ahora se ha estado haciendo alusión a uno de los componentes fundamentales de una batería, el electrolito. En esta línea también se ha tratado el sodio metálico como ánodo para el diseño de una batería con elevada capacidad. Ésta también es una cuestión relevante para la comunidad científica, ya que el Na metálico reacciona con la mayoría de los electrolitos descritos a día de hoy, lo que hace que predominen los estudios relacionados con las baterías de ion Na.¹⁻³ No obstante, para aumentar la capacidad en el almacenamiento de energía de las baterías se requieren altas capacidades específicas no solo en el ánodo, sino también en el cátodo.

Durante años, los cátodos para las baterías de ion Na se han basado en materiales de inserción inorgánicos como $\text{Na}_x\text{MFe}(\text{CN})_6$ (M=Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, etc.), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ entre otros.⁴⁻⁹ El inconveniente es que estos materiales presentan una cinética de inserción muy lenta, y su capacidad está normalmente limitada a $200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, asociada con la transferencia de un electrón. Otra desventaja que presentan este tipo de materiales inorgánicos es que su síntesis suele ir acompañada por un gran consumo energético y emisión de CO_2 .¹⁰ Afortunadamente, los cátodos orgánicos son capaces de permitir reacciones multielectrónicas ofreciendo una elevada capacidad teórica.¹¹⁻¹³ Además, los compuestos orgánicos pueden obtenerse desde fuentes naturales o ser sintetizados a partir de reacciones a baja o moderada temperatura, lo que abarata el coste del procesado de estos materiales.¹⁴⁻¹⁸ En los últimos 30 años diversos compuestos orgánicos han recibido un gran impulso como material activo en el cátodo debido a su diversidad estructural y sostenibilidad. La mayoría de ellos presentan una estructura flexible y pueden acomodar los relativamente voluminosos iones Na^+ de manera reversible y con una cinética rápida, sin que la estructura global sufra grandes cambios de volumen en los procesos de carga y descarga de la batería.^{11,19-21} Los cátodos orgánicos en las baterías de ion Na están principalmente fundados en la reacción con grupos quinona (grupos carbonilos, $\text{C}=\text{O}$) que han demostrado ser centros redox para las baterías desde hace 40 años.¹⁵ En este contexto se distinguen cuatro tipos de grupos carbonilo: quinonas,^{22,23} carboxilatos,²⁴ anhídridos²⁵ e imidas.²⁶

No obstante, los cátodos orgánicos también presentan algunas limitaciones. Son solubles en el electrolito, lo que provoca un rápido decaimiento de la capacidad del dispositivo con el número de ciclos (baja ciclabilidad del sistema). Además, los compuestos orgánicos son poco conductores.¹³ Recientemente se ha publicado que las interacciones entre las moléculas orgánicas y los nanotubos de carbón (NTs) pueden tanto aumentar la conductividad del material orgánico, como paliar el problema de la disolución.^{27,28} Otro de los métodos efectivos para mitigar la disolución del compuesto orgánico es la polimerización.²⁹⁻³¹ El sulfuro de poliantraquinona, también conocido como PAQS (*polyantraquinonyl sulfide*, por sus siglas en inglés) es un polímero orgánico muy empleado en el contexto de las baterías de Li debido a que combina una buena reversibilidad junto con una baja solubilidad. Presenta dos centros redox activos por cada grupo antraquinónino ofreciendo una capacidad teórica de 225 mA·h·g⁻¹. El Esquema 1 muestra una molécula de PAQS en estado oxidado (izquierda) y en estado reducido en presencia de Na (derecha). Además, la síntesis de este compuesto es relativamente sencilla (ver Capítulo 2). Por esta razón, el electrodo de PAQS se ha empleado como material activo en el cátodo para baterías basadas en Na, Mg y K en medios orgánicos.³²⁻³⁴



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

En el contexto de esta tesis se ha estudiado el comportamiento electroquímico de un electrodo de PAQS en el amoniato NaI·3.3NH₃. Con objeto de obtener el máximo rendimiento del cátodo y minimizar los problemas de disolución del material activo, se han llevado a cabo: (i) un breve proceso de optimizado de su composición, donde se incluyen variaciones tanto del aditivo conductor como del aglomerante, (ii) variaciones en la proporción de cada uno de los componentes en el electrodo y (iii) un tratamiento solvothermal suave del aditivo conductor y el material activo, con objeto de inmovilizar el PAQS sobre la estructura carbonosa. Tras la sección experimental, se presenta la

caracterización morfológica de las partículas de PAQS mediante imágenes SEM, la respuesta voltamétrica de los electrodos de PAQS en función de su composición, el límite de potencial negativo para un electrodo de PAQS y, finalmente, la caracterización electroquímica de un electrodo de PAQS en el amoniato $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$, donde se incluyen experimentos de carga y descarga y de espectroscopía de impedancia electroquímica.

5.2. Sección experimental.

En esta sección se van a detallar brevemente los procedimientos empleados para la preparación de los electrodos de PAQS que se describieron con mayor extensión en el Capítulo 2. Adicionalmente, para facilitar la lectura se muestra aquí una tabla (ya mostrada en el Capítulo 2), que incluye una descripción gráfica de los procedimientos utilizados (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Procedimientos empleados para la preparación de los cátodos orgánicos.

Procedimiento	Descripción	Secado
(1)	Molino de bolas + prensado en seco	80 °C en estufa a vacío durante 12 h
(2)	Molino de bolas + <i>drop casting</i>	60 °C en placa calefactora durante 12 h
(3)	Tratamiento solvotermal + prensado en seco	80 °C en estufa a vacío durante 12 h

Para la preparación de los electrodos de PAQS se han seguido tres procedimientos: El procedimiento (1) consiste en un mezclado físico de las partículas en un molino de bolas seguido de la preparación del electrodo por la técnica de prensado en seco; el procedimiento (2) consiste en un mezclado físico de las partículas en un molino de bolas seguido de la preparación del electrodo por la técnica *drop casting*; finalmente, el procedimiento (3) consiste en un tratamiento solvotermal de partículas de PAQS y aditivo conductor, seguido de un mezclado de las mismas en molino de bolas junto con el aglomerante. El electrodo se prepara por la técnica de prensado en seco. El tratamiento térmico de los electrodos antes de su caracterización electroquímica fue: Los electrodos preparados por el procedimiento (1) y (3) se secan en una estufa a 80 °C a vacío durante

12 h; los electrodos preparados por el procedimiento (2) se secan en placa calefactora a 60 °C durante 12 h en el interior de la caja de guantes. Todos los electrodos se han preparado sobre 1 cm² de Al/C, empleado como sustrato.

Los experimentos electroquímicos mostrados en este capítulo se llevaron a cabo en el interior de una caja de guantes con una concentración de O₂ y H₂O inferior a 0.5 ppm en una celda de dos electrodos *Split cell*, empleando una pieza de Na metálico como electrodo de referencia y contraelectrodo en el amoniato NaI·3.3NH₃. A continuación, se muestran algunas imágenes microscópicas obtenidas por la técnica SEM donde se puede observar la morfología de las partículas de PAQS, así como la homogeneidad en la distribución de las partículas en el electrodo.

La Figura 5.1 muestra varias imágenes de las partículas de PAQS en diferentes condiciones. En concreto la Figura 5.1(a) representa partículas de PAQS tras la síntesis. Estas se caracterizan por tener una morfología esférica con un diámetro promedio entre 7-10 μm. La Figura 5.1(b) muestra partículas de PAQS junto con el carbón conductor y aglomerante tras ser tratadas en un molino de bolas a 300 rpm durante 1 h. Se puede apreciar en la imagen como cada partícula de PAQS está recubierta por nanotubos de carbón y que el tamaño de las partículas ha disminuido tras la molienda, ahora tienen un diámetro promedio entre 1-3 μm. La Figura 5.1(c) muestra partículas de PAQS junto con el carbón conductor y aglomerante, mezclados mediante una dispersión de las partículas en EtOH con agitación magnética durante 4 h. Aparentemente no se aprecia un cambio en cuanto a la distribución y tamaño de partículas respecto del tratamiento mecánico. Finalmente, la Figura 5.1(d) muestra la superficie de un electrodo de PAQS en el que las partículas han sido mezcladas en un molino de bolas y el electrodo ha sido preparado por la técnica prensado en seco. Los puntos más claros y esféricos corresponden al aglomerante (PTFE).

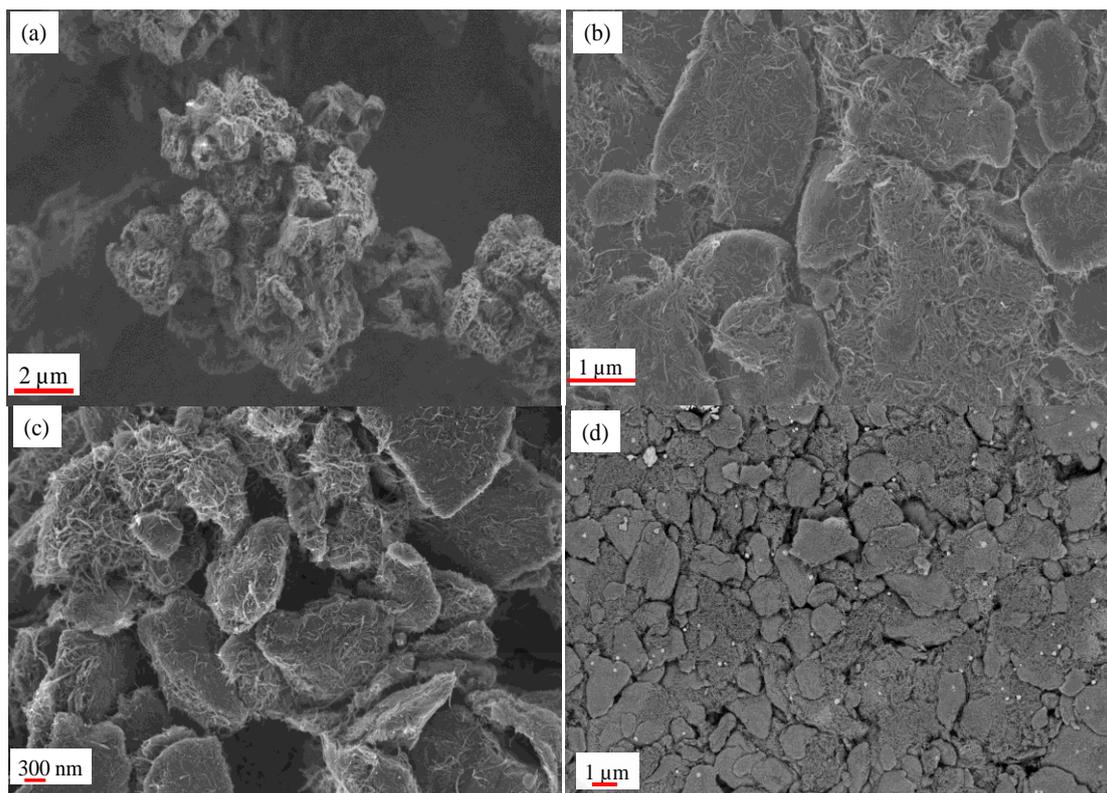


Figura 5.1. Imágenes SEM para el PAQS en diferentes condiciones: (a) polvo de PAQS, (b) PAQS mezclado con carbón conductor y aglomerante en molino de bolas, (c) PAQS mezclado con carbón conductor y aglomerante con dispersión adicional en EtOH; (d) Superficie de un electrodo de PAQS preparado por la técnica de prensado en seco.

La Figura 5.2 muestra nuevamente imágenes que permiten una comparación entre las muestras mezcladas en molino de bolas frente a las que han sido dispersadas en EtOH. En este caso la diferencia reside en el modo en el que se han preparado las muestras; las partículas se dispersaron previamente en un disolvente orgánico y después se soportaron sobre un vidrio para la captura de las imágenes. De este modo se observa más fácilmente si las partículas están más o menos aglomeradas. De hecho, se observa que las partículas que han sufrido un tratamiento mecánico previo tienden a estar más aglomeradas (Figura 5.2(a)) que las que han sido mezcladas adicionalmente en EtOH bajo agitación magnética, Figura 5.2(b).

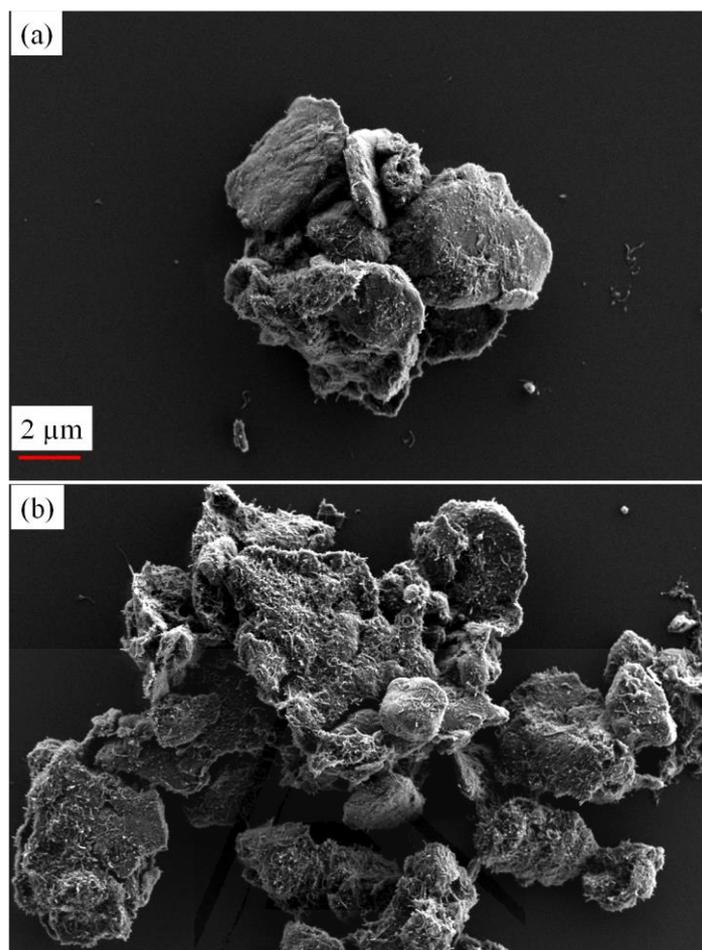


Figura 5.2. Imágenes SEM para partículas de PAQS, carbón conductor y aglomerante en: (a) mezcladas en molino de bolas a 300 rpm 1h; (b) mezcladas adicionalmente en EtOH bajo agitación magnética durante 4 h. En este caso las partículas han sido soportadas en vidrio para la captura de las imágenes.

Universidad de Alicante

5.3. Caracterización voltamétrica inicial de un electrodo basado en PAQS.

En primer lugar, se muestra la respuesta electroquímica de un electrodo de PAQS de composición **PAQS : NTs :PTFE** en una proporción 60: 30: 10 (Figura 5.3(a)) preparado siguiendo el procedimiento (1). El voltagrama se caracteriza por la existencia de dos picos anódicos y dos picos catódicos bien definidos localizados en 1.90 V y 2.2 V y 1.80 V y 1.50 V, respectivamente. Es destacable que existan dos procesos redox para el PAQS, que pueden atribuirse a la reducción de cada uno de los grupos carbonilo. Los picos se encuentran separados por una diferencia de 0.30 V, lo que puede ser indicativo

de una repulsión coulombica o estérica a la entrada del segundo catión Na. Deng y col. observaron un comportamiento electroquímico similar (dos picos redox) para un electrodo de PAQS caracterizado en un electrolito orgánico.³³

En paralelo a esto, se muestra en la Figura 5.3(b) el comportamiento electroquímico de un electrodo de antraquinona (AQ) de composición **AQ : NTs : PVDF** en una proporción 60: 30: 10. Por cuestiones de estabilidad mecánica del electrodo se preparó éste siguiendo el procedimiento (2). Al igual que en el caso del PAQS, la AQ también muestra dos procesos redox de oxidación y reducción bien definidos localizados en 1.90 V y 2.30 V, para el barrido anódico y, 1.70 V y 1.30 V para el barrido catódico. En este caso la diferencia de potencial entre los picos es de 0.40 V, que es superior a la obtenida en el electrodo de PAQS. Al igual que en el caso anterior, esta diferencia de potencial entre ambos picos catódicos y anódicos, está relacionado por impedimento coulombico o estérico a la entrada del segundo catión Na⁺.^{32,35}

Adicionalmente, destacar que a pesar que ambos compuestos tienen la misma estructura química, hay un ligero desplazamiento de los picos tanto anódicos como catódicos del electrodo de PAQS con respecto a los del electrodo de AQ. Esto estaría relacionado con el hecho de que el PAQS es un compuesto polimérico que tiene dos sustituyentes en las posiciones 4 y 9; en la posición 4 se encuentra una cadena polimérica de S, mientras que en la posición 9 es un punto de unión con otra molécula de PAQS. Estos sustituyentes pueden variar la energía de los orbitales moleculares y causar modificaciones en los potenciales.¹⁶

Por otro lado, destacar que un electrodo de PAQS también muestra ventajas respecto a un electrodo de AQ en cuanto a reversibilidad y capacidad específica: Mientras que la ΔE entre el primer pico anódico y el primero catódico del PAQS se encuentra a 0.40 V, esta diferencia es de 0.60 V en el caso de la AQ. Esto indica que la reversibilidad de los procesos redox es superior en el electrodo de PAQS. La unión con los grupos S entre las moléculas de AQ (para formar el PAQS) mejora la cinética de transferencia electrónica desde la disolución hacia el electrodo y viceversa, como consecuencia hay un aumento de la reversibilidad de los procesos redox.³⁶ Adicionalmente, resaltar que a pesar de que la capacidad teórica de la AQ es superior a la del PAQS (290 mA·h·g⁻¹ vs. 225 mA·h·g⁻¹), no hay una diferencia significativa en la capacidad específica obtenida experimentalmente entre ambos electrodos. Este hecho se explica con que los átomos de S que se encuentran formando el polímero de PAQS puedan contribuir a la capacidad

final del electrodo,³⁴ por otro lado, no hay que descartar la posibilidad de que no todo el electrodo de AQ sea electroquímicamente activo, pueden haber algunas zonas que no estén reaccionando.

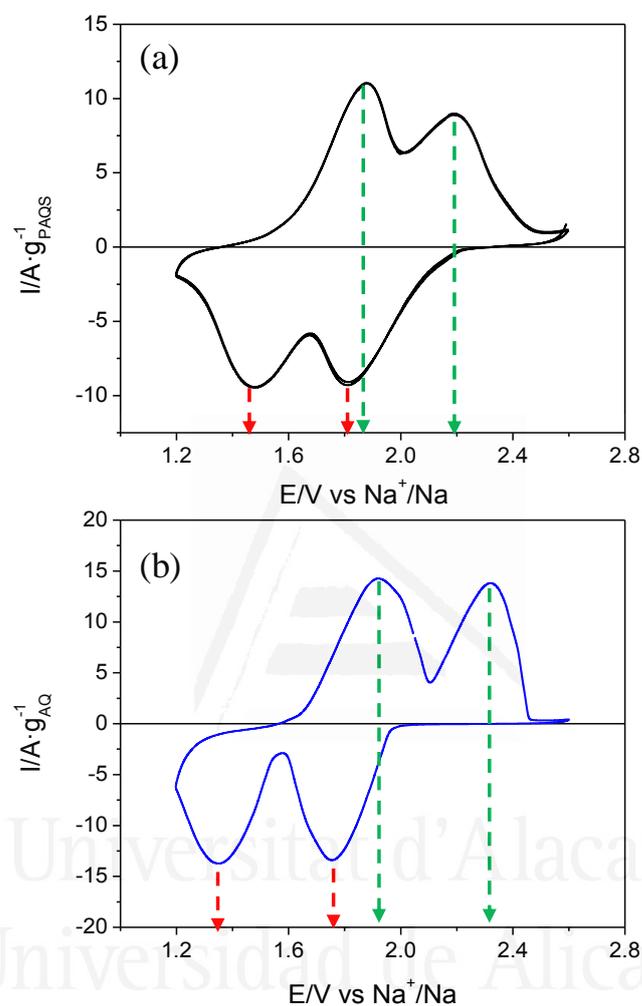


Figura 5.3. Voltagramas cíclicos a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ para: (a) electrodo de PAQS de composición PAQS: NTs :PTFE 60:30:10, (b) electrodo de AQ de composición AQ: NTs: PVDF 60: 30: 10.

5.4. Optimización de la respuesta electroquímica de un electrodo basado en PAQS.

En esta sección se compara la respuesta electroquímica de varios electrodos de PAQS preparados con diferentes formulaciones con objeto de encontrar la más adecuada (aquella que proporcione el máximo rendimiento, capacidad específica y eficiencia culómbica del PAQS). En esta sección la comparación de la respuesta electroquímica de cada uno de los electrodos de PAQS se ha abordado mediante medidas de voltametría cíclica. Para el proceso de optimización se han variado parámetros como:

- I. Proporción de cada uno de los componentes en el electrodo.
- II. Efecto de la presión aplicada sobre un electrodo preparado por la técnica de prensado en seco.
- III. Efectos del aditivo conductor y el aglomerante.
- IV. Efecto de la masa (espesor) del electrodo.
- V. Procedimiento empleado en la preparación de los electrodos de PAQS. Comparación entre los procedimientos (1), (2) y (3).

Cabe decir que los parámetros I y II se estudiaron simultáneamente.

5.4.1. Variación de la composición del electrodo. Efecto de la presión ejercida con la técnica de prensado en seco.

En esta sección se muestra el comportamiento electroquímico de varios electrodos de PAQS sintetizados variando la proporción de material activo, carbón conductor y aglomerante. La preparación de los electrodos se realizó siguiendo el procedimiento (1). La masa de los electrodos fue de $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$ (incluyendo masa de material activo y aditivos).

Con objeto de hallar la presión óptima para el electrodo de PAQS, se aplicaron presiones en un rango comprendido entre 0.5 ton y 2 ton sobre 1 cm^2 durante un tiempo de dos minutos. La Tabla 5.2 muestra las combinaciones realizadas para los electrodos de PAQS y presiones ejercidas sobre cada uno de ellos. El símbolo \checkmark indica que la presión ejercida sobre el electrodo es adecuada, mientras que el símbolo \times quiere decir que la presión aplicada no fue suficiente o fue demasiado elevada y repercutió negativamente en el comportamiento del electrodo.

Tabla 5.2. Optimización de un electrodo basado en PAQS. Efecto de la presión/ton aplicada.

Composición del electrodo de trabajo (% en masa)			Presión aplicada/ton·cm ⁻² durante 2 min			
PAQS / %	NTs / %	PTFE / %	0.5	1	1.5	2
40	50	10	✓	✓	✓	X
50	40	10	X	✓	✓	X
60	30	10	X	✓	✓	X
80	10	10	X	X	X	✓

NTs: Nanotubos de Carbón (multi-walled, O.D. L 6-9 nm 5 μ , > 95 %, Sigma Aldrich)

PTFE: politetrafluoretileno.

Cabe decir que, en la preparación de los electrodos por la técnica de prensado en seco, juega un papel importante la presión ejercida sobre el electrodo con la prensa hidráulica. Si la presión ejercida no es suficiente, probablemente el electrodo resultante no sea mecánicamente estable. Si por el contrario la presión ejercida es demasiado elevada, la porosidad del electrodo podría disminuir considerablemente, repercutiendo negativamente a la mojabilidad del electrodo y con ello en la respuesta electroquímica del mismo. En el contexto de esta tesis, se obtuvo que para la mayoría de los electrodos preparados fue suficiente con aplicar una presión de 1.5 ton durante 2 min.

A continuación, se llevó a cabo la caracterización voltamétrica de los electrodos mostrados en la Tabla 5.2 en función de la composición del mismo y mantenido una presión constante de 1.5 ton en todos los casos. La Figura 5.4 muestra el tercer ciclo para cada uno de los electrodos a 5 mV·s⁻¹. A partir de los resultados mostrados, los electrodos que presentan un mejor comportamiento electroquímico tienen una composición de 50 % y 60 % en PAQS (voltagramas trazados en azul y rojo, respectivamente). Dado que entre estos dos electrodos no hay una diferencia significativa en la capacidad específica, se ha elegido la composición **PAQS : NTs : PTFE** con la proporción 60 : 30 :10 como la composición óptima, y es la que se va a seguir utilizando a lo largo del capítulo.

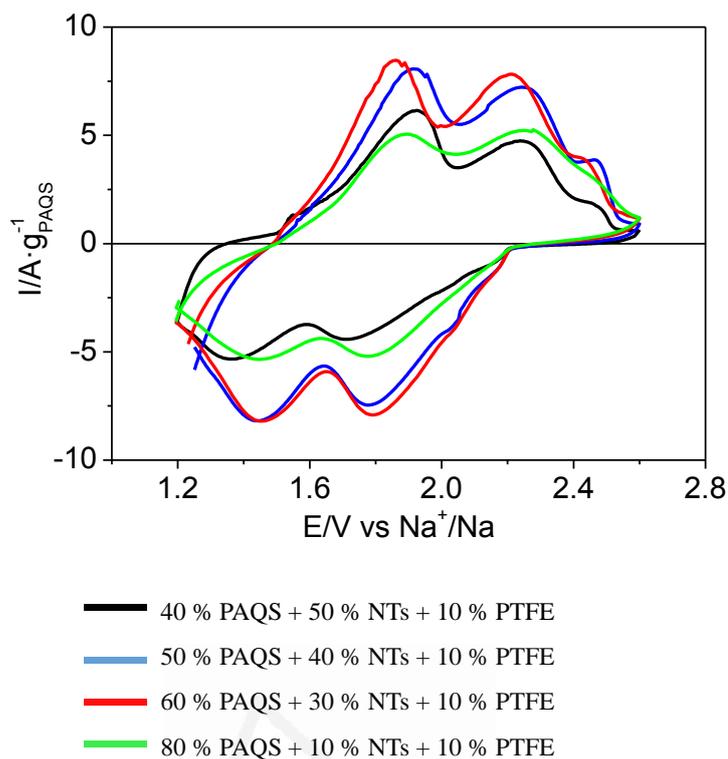


Figura 5.4. Voltagramas cíclicos a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para diferentes formulaciones del electrodo de PAQS en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ en una celda de dos electrodos Split cell empleando una pieza de Na metálico como contraelectrodo.

5.4.2. Efecto del aditivo conductor y aglomerante en la respuesta electroquímica de un electrodo de PAQS.

En esta subsección se muestra cómo afecta la naturaleza del aditivo conductor y del aglomerante en la respuesta electroquímica de un electrodo de PAQS. Los electrodos se prepararon siguiendo el procedimiento (1) con 4 mg de mezcla. La Tabla 5.3 muestra las formulaciones realizadas para el electrodo de PAQS. Como alternativa a los nanotubos de carbón se empleó carbón Super P y, PVDF como alternativa al PTFE.

Tabla 5.3. Efecto del aditivo conductor y aglomerante en el electrodo de PAQS.

Composición del electrodo de trabajo (% en masa)				
PAQS / %	NTs / %	C Super P / %	PTFE / %	PVDF / %
60	0	30	10	0
66.7	33.3	0	0	0
60	30	0	0	10

C Super P: Timcal Graphite & Carbon Super P® Conductive Carbon Black, 80g/bag - EQ-Lib-SuperP

PVDF: Polifluoruro de vinilideno.

La Figura 5.5 muestra los voltogramas obtenidos a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para cada uno de los electrodos de PAQS. Los voltogramas trazados en negro y en rojo, son los que mejor respuesta electroquímica presentan, porque la densidad de corriente es mayor y porque el proceso redox del PAQS está mejor definido. Entre ambos la diferencia reside en el aditivo conductor empleado. Se observa que el electrodo que contiene NTs en su formulación, puede proporcionar una mayor capacidad específica del electrodo de PAQS, frente al que contiene C-Super P. Probablemente esta tendencia se deba a que los NTs tienen mayor área específica y facilitan la transferencia electrónica al material activo. Además, dada su geometría alargada puede establecer un contacto directo entre el sustrato y la superficie del electrodo. En las imágenes SEM de las Figuras 5.1 y 5.2, se puede observar que los NTs tienden a rodear las partículas de PAQS, lo que también facilita un mejor aprovechamiento del material activo. Estos hechos no ocurren con la misma extensión cuando se emplea C Super P como aditivo, probablemente porque las partículas son esféricas y no existe el mismo grado de conexión entre el material activo y el aditivo conductor.^{37,38}

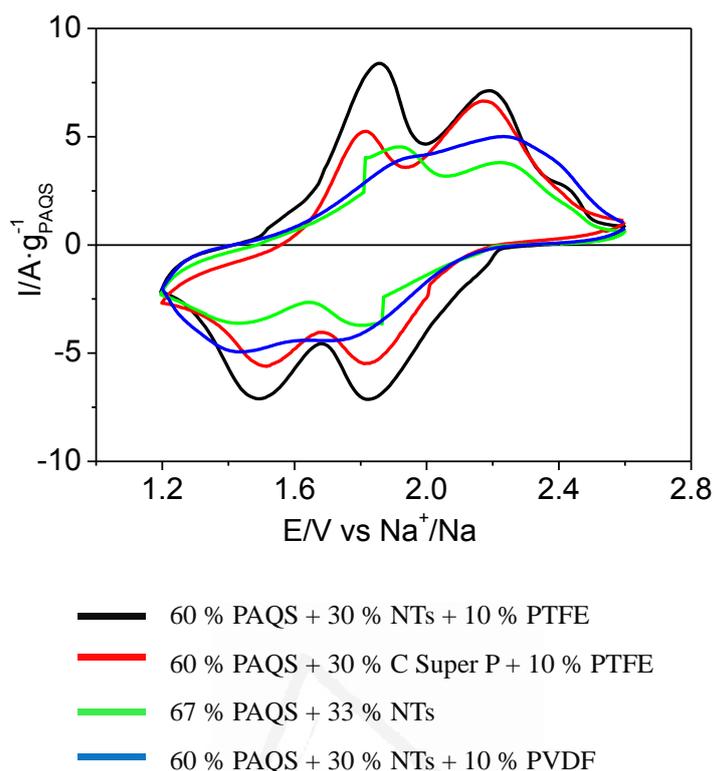


Figura 5.5. Voltagramas cíclicos para electrodos basados en PAQS a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una celda de dos electrodos Split cell en $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$. Efecto del carbón conductor y aglomerante.

5.4.3. Efecto del espesor en la respuesta electroquímica de un electrodo de PAQS.

Finalmente, se llevó a cabo un estudio de la cantidad de materia óptima en el electrodo. Para ello se prepararon electrodos de PAQS (PAQS : NTs : PTFE 60: 30: 10) con masas de 4, 8 y 16 mg de mezcla sobre el sustrato siguiendo el procedimiento (1). La Figura 5.6 muestra los voltagramas cíclicos obtenidos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Se observa que la capacidad gravimétrica del electrodo disminuye linealmente al aumentar la masa del electrodo de trabajo. La definición de los picos redox también va perdiéndose al aumentar el espesor. Este fenómeno puede estar ocasionado por diferentes factores, siendo uno de ellos es la mojabilidad del electrodo. Como es sabido, al aumentar la masa de material sobre una superficie determinada el espesor del electrodo aumenta. Esto junto con la técnica empleada para la elaboración del electrodo, podría tener como consecuencia una disminución en la porosidad del mismo disminuyendo con el ello el mojado del electrodo y su respuesta electroquímica.³⁹ Por otro lado, el acceso del electrolito en las partes más

internas de la estructura porosa se ve dificultada por la tortuosidad de los poros y por la dificultad en la salida del gas atrapado. También se deben considerar limitaciones en el transporte de materia a lo largo del electrodo, que será peor cuanto más grueso sea este. La migración de iones desde el sustrato a la superficie del electrodo se ve ralentizada para un electrodo grueso.

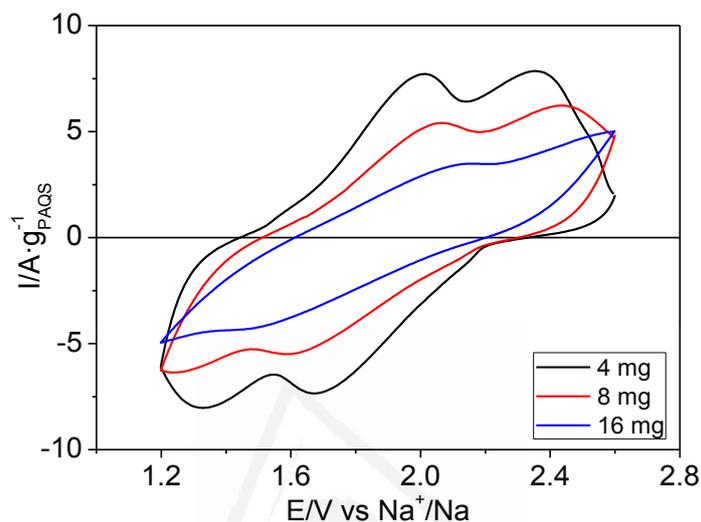


Figura 5.6. Voltagramas cíclicos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para electrodos de PAQS se diferente espesor. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de dos electrodos Split cell empleando una pieza de Na como contraelectrodo.

5.4.4. Optimización del procedimiento empleado para la preparación de los electrodos de PAQS.

En esta subsección se muestra una comparación de la respuesta electroquímica de electrodos de PAQS preparados por el procedimiento (1), (2) y (3). En todos los casos la formulación del electrodo de PAQS fue PAQS : NTs : PTFE en una proporción 60 : 30 :10.

La Figura 5.7 (a), (b) y (c) muestra la respuesta electroquímica de tres electrodos de PAQS preparados siguiendo los procedimientos (1), (2) y (3), respectivamente, a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La masa para cada uno de los electrodos fue de 8 mg, 4 mg y 8 mg de la mezcla de partículas, correspondientemente. En primer lugar, destacar que el primer ciclo catódico de los voltagramas (a) y (c) se caracteriza por un solo pico de reducción alrededor de 1.3 V y una intensidad de corriente superior al resto de ciclos. El hecho de

que el potencial de reducción se desplace hacia valores más negativos sugiere que es necesario un proceso de activación de la molécula de PAQS, al igual que ocurría para el proceso análogo en el Li.³² Sin embargo, este proceso de activación no se ve reflejado en el voltograma (b). Se debe resaltar que el potencial inicial de este electrodo fue sustancialmente inferior respecto a los otros electrodos:

- Figura 5.7(a) → $E_i = 2.3 \text{ V}$
- Figura 5.7(b) → $E_i = 1.6 \text{ V}$
- Figura 5.7(c) → $E_i = 2.1 \text{ V}$

Por otro lado, se puede decir a grandes rasgos que no hay una diferencia significativa en el comportamiento electroquímico de los electrodos de PAQS en función del procedimiento empleado. Todos muestran una capacidad gravimétrica similar y se distinguen los dos procesos redox de la molécula de PAQS. No obstante, se pueden citar algunas diferencias que residen principalmente en la estabilidad mecánica del electrodo de PAQS. Por ejemplo, en el voltograma (b), electrodo preparado siguiendo el procedimiento (2), aumenta la pendiente con el número de ciclos, lo que podría ser una consecuencia de una desestructuración interna del electrodo, bien sea debido a los grandes cambios de volumen que sufre el electrodo durante el ciclado, o bien sea por una falta de sinterizado entre las partículas o incluso con el sustrato, lo que sugiere que este método no es el más adecuado. Finalmente, el electrodo de PAQS preparado siguiendo el procedimiento (3) no muestra mejor respuesta electroquímica que el del procedimiento (1) y, además, el procedimiento (3) es laborioso e implica un volumen considerable de disolvente orgánico (NMP), por lo que no supone ninguna ventaja respecto al procedimiento (1).

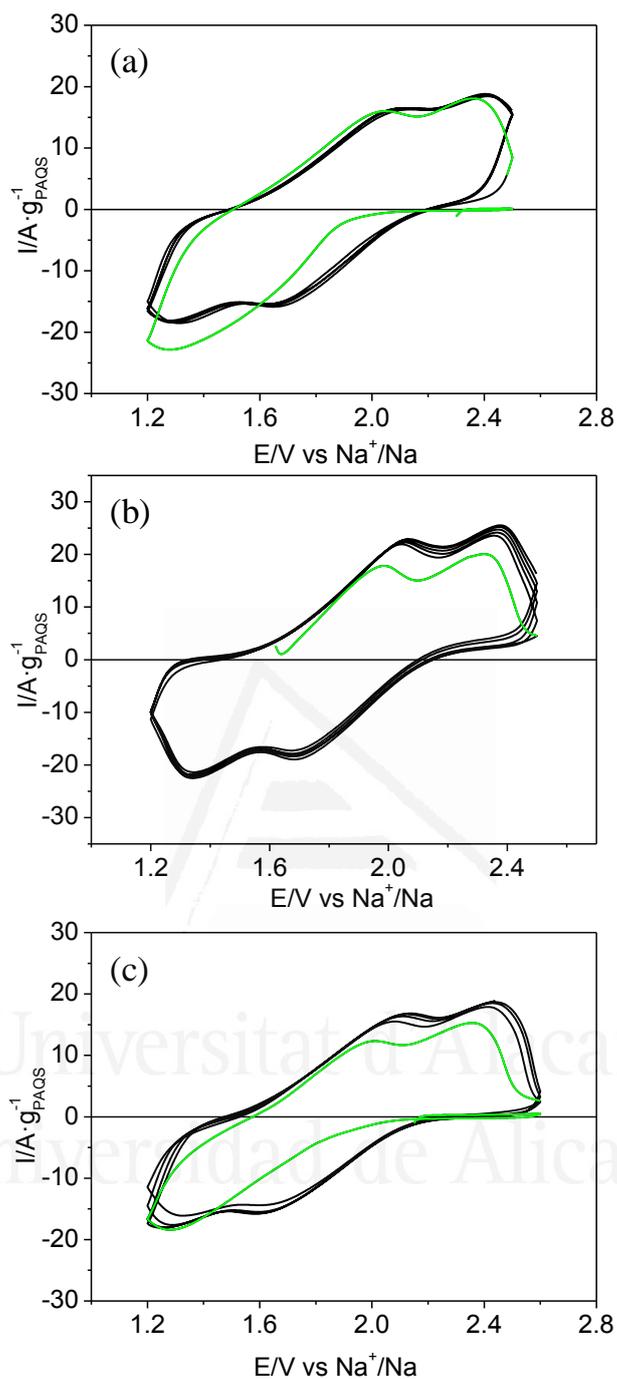


Figura 5.7. Voltagramas cíclicos para electrodos de PAQS a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ preparados siguiendo: (a) el procedimiento (1), 8 mg; (b) el procedimiento (2), 4 mg; (c) el procedimiento (3), 8 mg.

De acuerdo con los resultados mostrados, el procedimiento (1) parece ser el más adecuado para la preparación de los electrodos basados en PAQS dado su sencillez y rapidez, siendo en comparación con los otros dos, es el más económico y fácilmente

escalable puesto que se evita el uso de disolventes orgánicos. En la sección 5.5, se muestran procesos de carga y descarga así como de impedancia para un electrodo de PAQS preparado siguiendo el procedimiento (1).

5.5. Límite de potencial negativo de un electrodo de PAQS.

En esta sección se muestra un estudio realizado acerca del límite de potencial negativo para un electrodo de PAQS. En los resultados que se han ido mostrando a lo largo del capítulo se ha empleado como límite de potencial positivo 2.6 V. Como ya se mostró en el Capítulo 3, no es conveniente alcanzar un potencial más positivo cuando se emplea el NaI·3.3NH₃ como electrolito puesto que hay riesgo de que el yoduro o el amoníaco se oxiden. Para la presentación de los resultados anteriores se ha empleado como límite de potencial negativo 1.2 V tomando como referencia el trabajo de Deng y col.³³ En el desarrollo de esta tesis se ha querido estudiar cuál es el efecto que tiene la disminución del límite de potencial negativo para un electrodo de PAQS de composición óptima.

La Figura 5.8 muestra los voltagramas obtenidos a 5 mV·s⁻¹ alcanzando varios límites de potencial negativo (0.8 V, 0.4 V y 0.2 V). Se observa que a partir de 1.2 V aparece una corriente de reducción abrupta e irreversible (voltagrama trazado en verde). Además, a medida que se alcanzan límites de potencial más negativos, la forma característica del voltagrama del PAQS se pierde, como se aprecia en los voltagramas trazados en azul y rojo. Los resultados mostrados sugieren una reducción irreversible del PAQS a partir de 1.2 V, que podría deberse a la ruptura del enlace S-S.

El límite de potencial negativo coincide con el de otros autores que también han caracterizado el PAQS frente al Na como electrodo de referencia.³³ Además, en este intervalo de potencial se alcanza casi por completo la capacidad teórica del electrodo de PAQS, 225 mA·h·g_{PAQS}⁻¹.³⁴

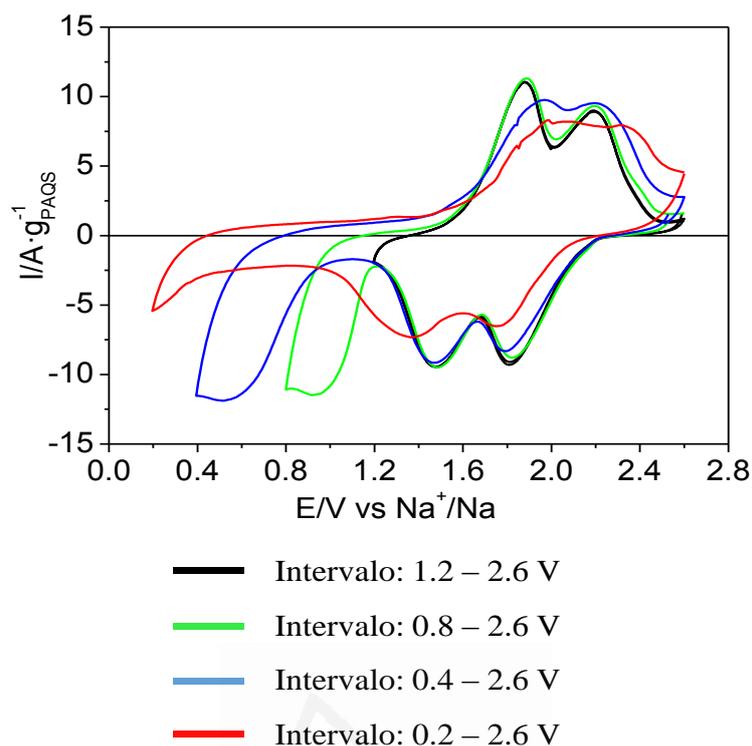


Figura 5.8. Voltagramas cíclicos para un electrodo de PAQS a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ empleando como límite de potencial positivo $2.6 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ y como límite negativo: 1.2 V ; 0.8 V ; 0.4 V , 0.2 V .

5.6. Carga-descarga y ciclabilidad de un electrodo de PAQS.

En esta sección se muestra la caracterización electroquímica de un electrodo de PAQS cuya formulación corresponde a PAQS : NTs : PTFE en una proporción 60 : 30 : 10, preparados siguiendo el procedimiento (1), para una masa de 4 mg , lo que corresponde a 2.4 mg de PAQS por cm^2 . La ventana de potencial se fijó entre 1.2 V y 2.6 V .

La Figura 5.9 muestra la curva de carga-descarga para un electrodo de PAQS empleando una densidad de corriente de 2.5 mA (5 C , $\sim 1300 \text{ mA}\cdot\text{g}_{\text{PAQS}}^{-1}$). En la gráfica se pueden identificar dos mesetas que se corresponden con los dos pares de picos observados en la voltimetría del PAQS. Las flechas rojas indican la evolución de las curvas en ciclos de carga-descarga sucesivos.

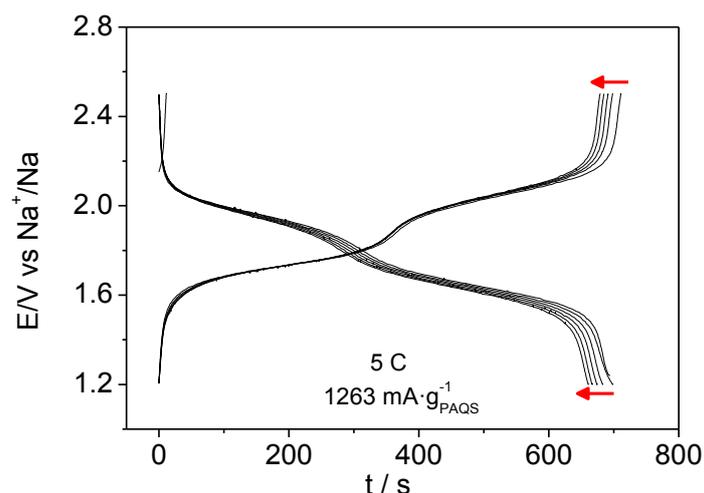


Figura 5.9. Ciclos de carga-descarga para un electrodo de PAQS a 2.5 mA (5 C) en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$.

Se llevó a cabo un estudio acerca de cómo afecta la variación de la velocidad de carga-descarga a la capacidad gravimétrica de un electrodo de PAQS. La Figura 5.10(a) muestra los valores de la capacidad gravimétrica frente al número de ciclos para diferentes velocidades de carga-descarga. Adicionalmente, se quiso estudiar la estabilidad de un electrodo de PAQS para una velocidad de carga-descarga constante. La Figura 5.10(b) muestra la continuación del experimento anterior empleando una corriente fija de 5 mA.

En los resultados mostrados se observa que, tal y como se esperaba, el electrodo de PAQS presenta su máximo de capacidad cuando la densidad de corriente empleada es baja (2.5 mA, 5 C). No obstante, hay que destacar que hay un descenso progresivo de la capacidad del electrodo con el número de ciclos, que se ve atenuado cuando la velocidad de carga-descarga es mayor. En el experimento a velocidad constante, también se observa una disminución progresiva de la capacidad. Esta pérdida continua podría ser producto de la disolución de la especie reducida del PAQS, con lo que en cada ciclo se podría estar perdiendo parte del material activo. Otra razón por la que se puede observar pérdida de capacidad con el número de ciclos sería a consecuencia de una pérdida de contacto en la interfase electrodo/sustrato, es decir, que parte del depósito pierda el contacto con el sustrato, lo que traería consigo un aumento de la resistencia interna del electrodo y una pérdida de capacidad. No obstante, el electrodo de PAQS en el amoniato de NaI experimenta una capacidad específica por encima de $200 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{PAQS}}$ incluso para velocidades de carga y descarga tan elevadas como $10400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{PAQS}}$ (48 C). La energía

y potencia específica de un electrodo de PAQS en el electrolito $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ se podría estimar tentativamente. Para ello se puede tomar como valor promedio de la capacidad $180 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{PAQS}}$ tomado del experimento realizado a 11 C, de la Figura 5.10(b). Con base en estos resultados, se obtiene una energía específica de $324 \text{ Wh kg}^{-1}_{\text{PAQS}}$ y una potencia específica de $3564 \text{ W kg}^{-1}_{\text{PAQS}}$. Cabe decir que estos resultados son comparables e incluso superiores a un sistema análogo basado en un electrodo de PAQS caracterizado en un electrolito orgánico (mezcla DOL/DME 1/1 v/v saturado en NaPF_6), para velocidades de carga y descarga menores que las mostradas en el experimento de la Figura 5.10 (b) y una ventana de potencial 200 mV más amplia, para el ejemplo del electrolito orgánico.³³

Paralelamente al experimento potenciométrico se realizaron voltametrías cíclicas en función del número de ciclos que ha sufrido el electrodo de PAQS (Figura 5.11). Se observa que la forma del voltagrama varía significativamente desde el primer ciclo (voltagrama negro) hasta el ciclo 300 (voltagrama rojo), en el que no solo se puede apreciar una disminución de la respuesta electroquímica del electrodo de PAQS sino que, además, no se identifican los picos característicos de oxidación y reducción del PAQS.

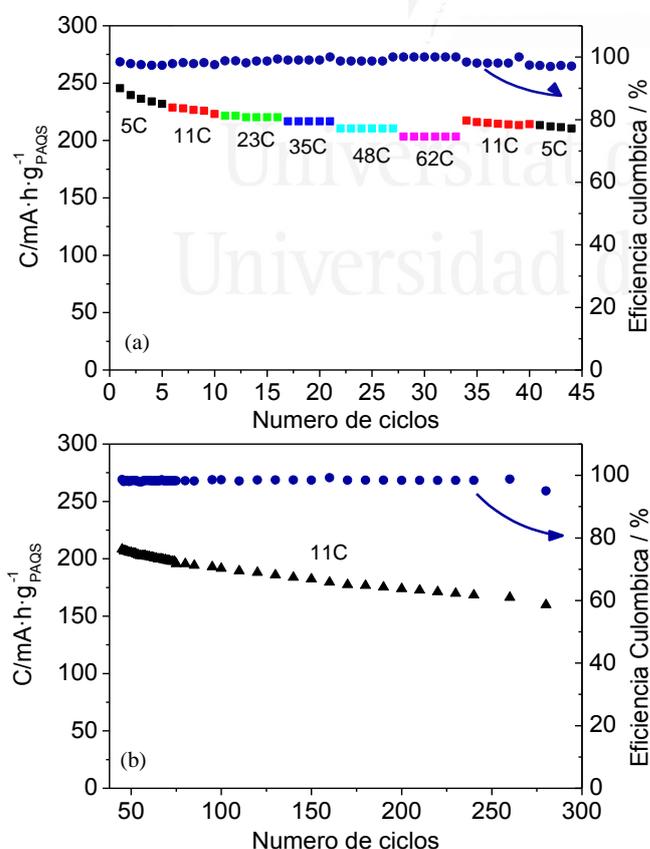


Figura 5.10. Evolución de la capacidad gravimétrica y la eficiencia culómbica de un electrodo de PAQS en $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$. (a) Para diferentes velocidades de carga-descarga: 2.5 mA (5 C); 5 mA (11 C); 10 mA (23 C); 15 mA (35 C); 20 mA (48 C); 25 mA (62 C). (b) Velocidad de carga-descarga constante, 5 mA (11 C). Los puntos azules hacen referencia a la eficiencia culómbica.

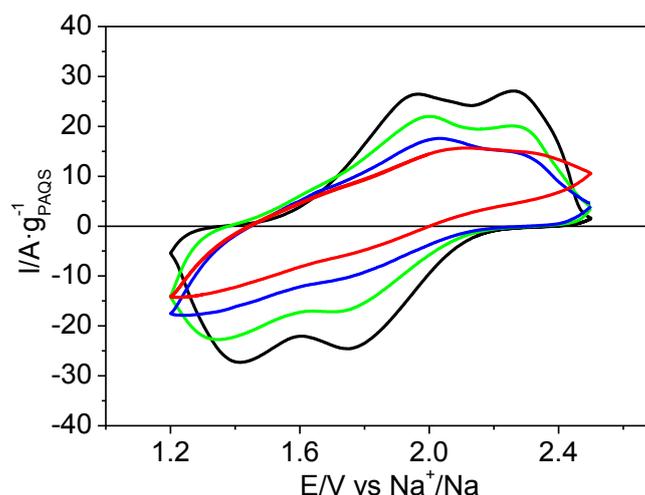


Figura 5.11. Evolución de la voltametría en función del número de ciclos de carga-descarga a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. CV inicial (voltagrama trazado en negra). CV tras 45 ciclos (voltagrama trazado en verde). CV tras 175 ciclos (voltagrama trazado en azul). CV tras 300 ciclos (voltagrama trazado en roja).

Como observaciones a destacar, decir que al abrir la celda electroquímica donde se llevaron a cabo los experimentos, el papel separador Whatman estaba completamente coloreado (Figura 5.12 (a)). La Figura 5.12(b) muestra el estado del electrodo de PAQS tras los experimentos de carga-descarga. La Figura 5.12(c) muestra el estado del electrodo de PAQS después de haberle añadido una cierta cantidad de agua, se observa que el electrodo está completamente deshecho. La coloración observada en todo momento en la celda electroquímica y en el electrodo se debe probablemente a la especie reducida del PAQS. La Figura 5.12 (d) muestra la superficie del electrodo de Na tras los experimentos.

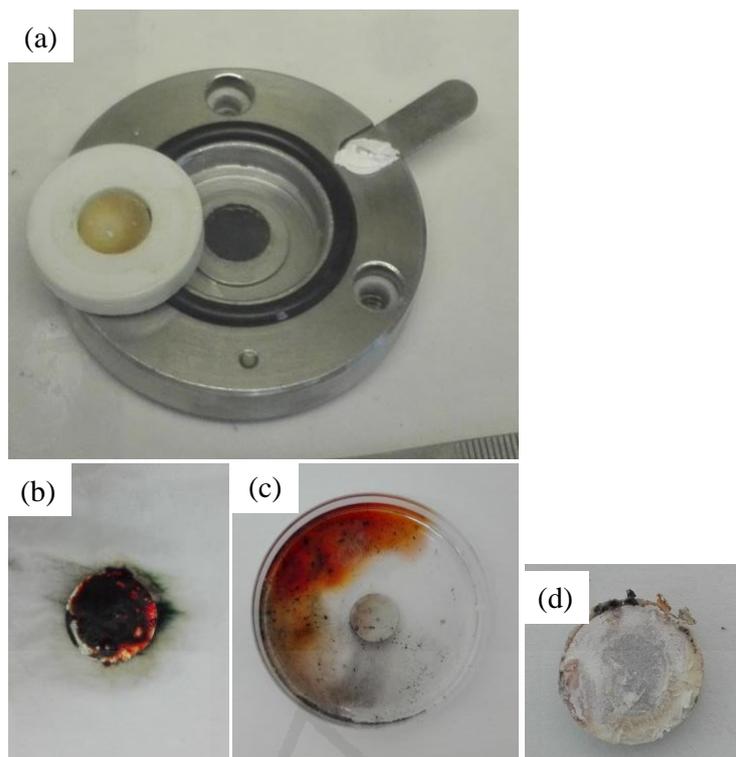


Figura 5.12. (a) Aspecto de la celda electroquímica tras los experimentos de carga-descarga. (b) Aspecto del electrodo de PAQS tras añadirle unas gotas de agua, (c) placa Petri con el electrodo de PAQS disuelto donde se puede apreciar mejor la coloración y su intensidad para PAQS reducido, (d) estado de la superficie del Na tras los experimentos de carga-descarga.

La Figura 5.13 muestra dos imágenes SEM del electrodo de PAQS antes (Figura 5.13 (a)) y después (Figura 5.13 (b)) de haber sido ciclado en experimentos de carga y descarga. Aparentemente no parece haber ningún cambio en la morfología de las partículas tras el ciclado en cuanto a tamaño y morfología, aunque sí parece haber una mayor estructuración y homogeneidad de las partículas.

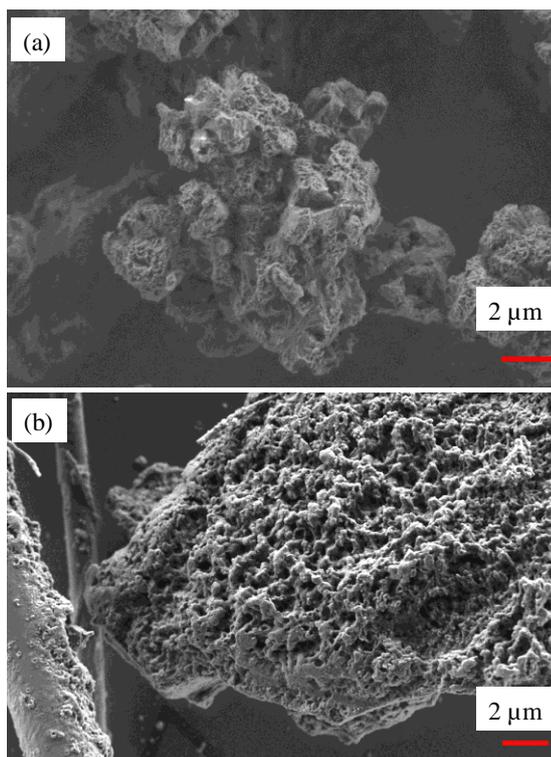


Figura 5.13. Partícula electrodo antes (a) y (b) tras los experimentos de carga-descarga.

Por otro lado, con objeto de apoyar la hipótesis planteada y resolver la duda de si la coloración observada fue debida a la disolución del PAQS reducido o a la oxidación del yoduro presente en el electrolito $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$, se llevó a cabo la reducción del PAQS en una disolución 0.1 M NaOH en MeOH y 0.2 M NaBH_4 . Al introducir el electrodo en la disolución se observó de manera inmediata la aparición de un color pardo-rojizo igual al observado en la celda electroquímica *Split cell* (Figura 5.14), lo que apunta a que la especie reducida del PAQS es muy soluble en el electrolito.

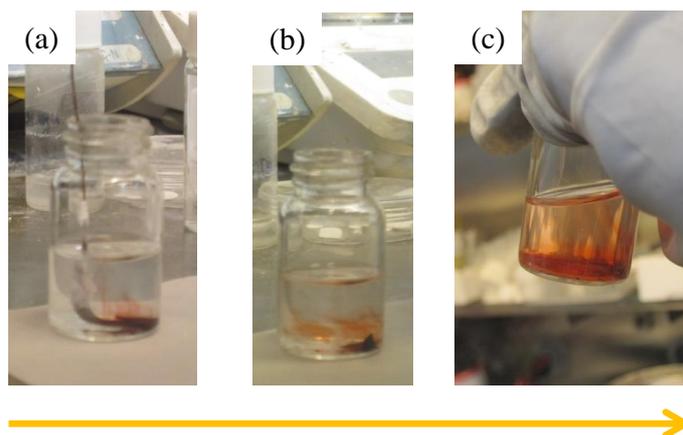


Figura 5.14. Reducción de un electrodo de PAQS en una disolución de NaBH_4 . (a) primeros segundos después de haber introducido el electrodo de PAQS en la disolución. (b) tras unos minutos y (c) aspecto final de la disolución con PAQS reducido.

Se realizaron medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en el electrodo de PAQS. El experimento se realizó en un rango de frecuencias comprendido entre 100 kHz y 10 mHz y con ± 10 mV de amplitud de perturbación. La Figura 5.15 muestra el gráfico de Nyquist obtenido. En el espectro de impedancia predomina una zona de inductancia en la región de frecuencias altas junto con un semicírculo muy poco definido y una línea recta con una pendiente muy superior a 1 en la región de frecuencias más bajas. Cabe destacar que los valores de impedancia obtenidos en todo el espectro son muy pequeños. El diámetro del semicírculo es también muy pequeño, lo que indica que la resistencia a la transferencia de carga igualmente lo es ($R_{tc} = 0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Otro dato significativo que se puede obtener del espectro es la resistencia del electrolito, este parámetro también tiene un valor mucho más pequeño de lo habitual para estos sistemas ($R_e = 2.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Este hecho pone de manifiesto la ventaja que presenta el amoniato de $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ como electrolito de trabajo y la buena interacción de éste con el electrodo de PAQS. Por otro lado, es importante asimismo hacer referencia a la región de frecuencias bajas, que se caracteriza por presentar una tendencia lineal con un ángulo muy superior a 45° , lo que indica que no se cumple el comportamiento controlado por difusión de Warburg. Se observa un comportamiento cuasi-capacitivo.

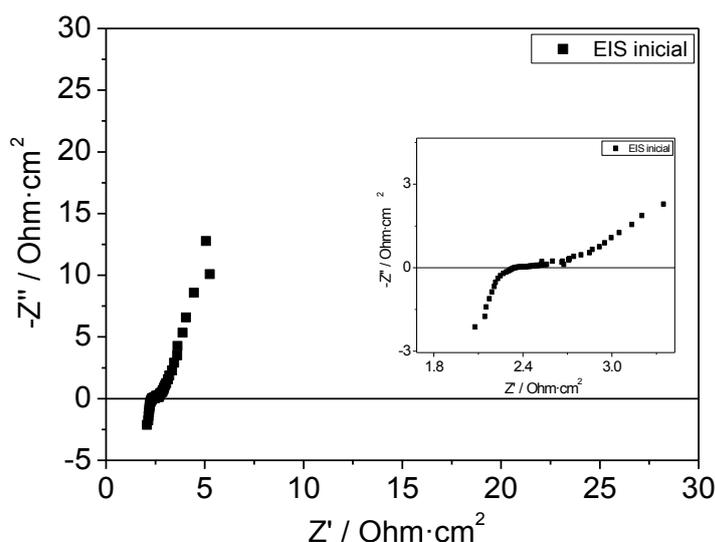


Figura 5.15. Espectro de impedancia para un electrodo de PAQS en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ en una celda electroquímica de dos electrodos Split cell.

Finalmente, se llevaron a cabo experimentos de carga-descarga de dos electrodos de PAQS de 4 y 8 mg de mezcla de composición PAQS : NTs : PTFE 60 : 30 : 10 y se comparó su estabilidad. Los experimentos se llevaron a cabo empleando una densidad de corriente constante de 2.5 mA (5 C) durante 150 ciclos. La Figura 5.16 muestra una comparación de la evolución de la capacidad gravimétrica de ambos electrodos. Como era de esperar, el electrodo más delgado presenta inicialmente una capacidad gravimétrica superior a la del electrodo grueso ($218 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{PAQS}}^{-1}$ vs. $184 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{PAQS}}^{-1}$). Sin embargo, para ambos electrodos hay una disminución de la capacidad con el número de ciclos, debido a la disolución de la especie reducida del PAQS.

De acuerdo con el gráfico de la Figura 5.16, parece que el electrodo más grueso, el de 8 mg, tiende a estabilizarse con el número de ciclos, probablemente al haber mayor cantidad de material activo en el electrodo se llega a una situación en la que se mitiga la disolución del PAQS reducido y ocurre su reoxidación en el espacio interno del electrodo, alejado de la interfase externa electrodo/disolución. Al finalizar el experimento, el electrodo más grueso presentó una capacidad específica ligeramente superior que la del electrodo más delgado ($145 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{PAQS}}^{-1}$ vs. $138 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{PAQS}}^{-1}$).

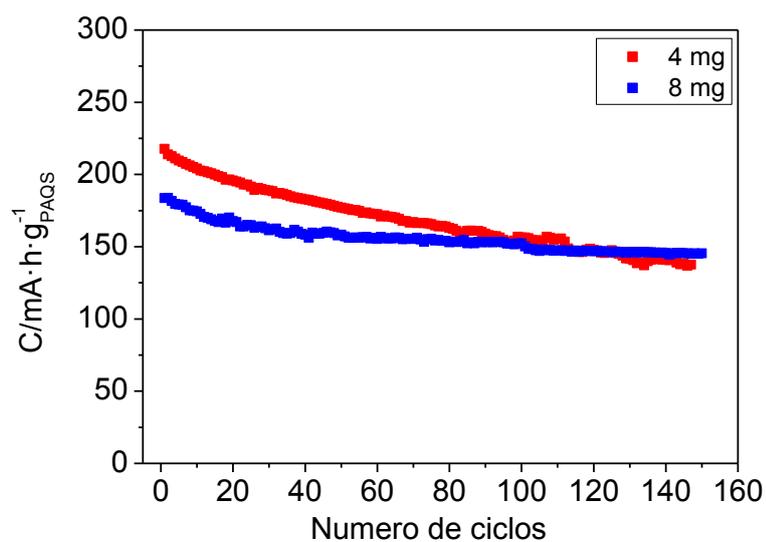


Figura 5.16. Capacidad gravimétrica en función del número de ciclos de carga-descarga a 2.5 mA (5 C) para un electrodo de PAQS en $NaI \cdot 3.3NH_3$.

5.7. Conclusiones.

En este capítulo se ha mostrado el uso de un compuesto polimérico tipo antraquinónico (PAQS) como material activo en el cátodo de una batería recargable de metal Na en la que se ha empleado el amoniato $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ como electrolito. Los experimentos mostrados a lo largo del capítulo y su posterior discusión e interpretación permiten extraer las siguientes conclusiones:

1. El prensado en seco ha demostrado ser adecuado para la preparación de los electrodos de PAQS por encima de los métodos que requieren el uso de disolventes orgánicos.
2. La naturaleza de los aditivos empleados en la formulación del cátodo como son el carbón conductor (NTs y C Super P) y el aglomerante (PTFE y PVDF), influyen en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en PAQS.
3. La proporción de cada uno de los componentes en el electrodo de PAQS repercute en la respuesta electroquímica del mismo. En concreto, se ha mostrado que el electrodo **PAQS : NTs : PTFE 60 : 30 : 10** presenta una composición óptima para una rápida inserción y desinserción de Na.
4. Los límites de potencial de un electrodo de PAQS caracterizado en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ se encuentran en 1.2 V y 2.6 V. Por debajo del límite negativo, el PAQS sufre una sobrerreducción.
5. La cinética de inserción-desinserción de Na^+ en el electrodo de PAQS es rápida, ya que incluso para velocidades de carga y descarga tan elevada como $10400 \text{ mA} \cdot \text{g}_{\text{PAQS}}^{-1}$ la capacidad del electrodo no disminuye drásticamente. Esto supone una ventaja a la hora de diseñar dispositivos con elevada densidad de potencia (carga rápida).
6. La elevada solubilidad de la especie reducida del PAQS en el electrolito de trabajo plantea un problema que trae consigo una baja ciclabilidad del electrodo, que se ve comprometido en tan solo 150 ciclos.

5.8. Bibliografia.

- (1) Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3529–3614.
- (2) Wu, C.; Tong, X.; Ai, Y.; Liu, D. S.; Yu, P.; Wu, J.; Wang, Z. M. A Review: Enhanced Anodes of Li/Na-Ion Batteries Based on Yolk–Shell Structured Nanomaterials. *Nano-Micro Lett.* **2018**, *10*, 40.
- (3) Slater, M. D.; Kim, D.; Lee, E.; Johnson, C. S. Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 947–958.
- (4) Cao, Y.; Xiao, L.; Wang, W.; Choi, D.; Nie, Z.; Yu, J.; Saraf, L. V.; Yang, Z.; Liu, J. Reversible Sodium Ion Insertion in Single Crystalline Manganese Oxide Nanowires with Long Cycle Life. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3155–3160.
- (5) Chihara, K.; Kitajou, A.; Gocheva, I. D.; Okada, S.; Jun Ichi, Y. Cathode Properties of $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [M = Ti, Fe, V] for Sodium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *227*, 80–85.
- (6) Wu, X.; Deng, W.; Qian, J.; Cao, Y.; Ai, X.; Yang, H. Single-Crystal $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ Nanoparticles: A High Capacity and High Rate Cathode for Na-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10130–10134.
- (7) Chandra, M.; Shukla, R.; Rashid, M.; Gupta, A.; Basu, S.; Dhaka, R. S. Synthesis and Physical Properties of Na_xTO_2 (T = Mn, Co) Nanostructures for Cathode Materials in Na-Ion Batteries. *Mater. Res. Bull.* **2018**, *105*, 178–183.
- (8) Jin, T.; Liu, Y.; Li, Y.; Cao, K.; Wang, X.; Jiao, L. Electrospun $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ Nanofibers as Self-Standing Cathode Material for Ultralong Cycle Life Na-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700087.
- (9) Li, W. J.; Chou, S. L.; Wang, J. Z.; Wang, J. L.; Gu, Q. F.; Liu, H. K.; Dou, S. X. Multifunctional Conducting Polymer Coated $\text{Na}_{1+x}\text{MnFe}(\text{CN})_6$ Cathode for Sodium-Ion Batteries with Superior Performance via a Facile and One-Step Chemistry Approach. *Nano Energy* **2015**, *13*, 200–207.
- (10) Wang, S.; Wang, L.; Zhu, Z.; Hu, Z.; Zhao, Q.; Chen, J. All Organic Sodium-Ion Batteries with $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 5892–5896.
- (11) Zhao, Q.; Lu, Y.; Chen, J. Advanced Organic Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601792.
- (12) Vizintin, A.; Bitenc, J.; Kopač Lautar, A.; Pirnat, K.; Grdadolnik, J.; Stare, J.; Randon-Vitanova, A.; Dominko, R. Probing Electrochemical Reactions in Organic Cathode Materials via in Operando Infrared Spectroscopy. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 661.
- (13) Yuan, C.; Wu, Q.; Shao, Q.; Li, Q.; Gao, B.; Duan, Q.; Wang, H. guo. Free-Standing and Flexible Organic Cathode Based on Aromatic Carbonyl Compound/Carbon Nanotube Composite for Lithium and Sodium Organic Batteries. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *517*, 72–79.
- (14) Song, Z.; Zhou, H. Towards Sustainable and Versatile Energy Storage Devices: An Overview of Organic Electrode Materials. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2280–2301.
- (15) Häupler, B.; Wild, A.; Schubert, U. S. Carbonyls: Powerful Organic Materials for Secondary Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1402034.
- (16) Miroshnikov, M.; Divya, K. P.; Babu, G.; Meiyazhagan, A.; Reddy Arava, L. M.; Ajayan, P. M.; John, G. Power from Nature: Designing Green Battery Materials from Electroactive Quinone Derivatives and Organic Polymers. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 12370–12386.
- (17) Sakaushi, K.; Antonietti, M. Carbon- and Nitrogen-Based Organic Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1591–1600.
- (18) Zhu, H.; Yin, J.; Zhao, X.; Wang, C.; Yang, X. Humic Acid as Promising Organic Anodes for Lithium/Sodium Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14708–14711.
- (19) Shacklette, L. W.; Toth, J. E.; Murthy, N. S.; Baughman, R. H. Polyacetylene and Polyphenylene as Anode Materials for Nonaqueous Secondary Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1529–1535.
- (20) Herold, C.; Billaud, D. Electrochemical Doping of Polyparaphenylene with Alkali Metals in Solid State Cell. *Solid State Ionics* **1990**, *40*, 985–987.
- (21) Muench, S.; Wild, A.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Schubert, U. S. Polymer-Based Organic Batteries. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9438–9484.
- (22) Ahmad, A.; Meng, Q.; Melhi, S.; Mao, L.; Zhang, M.; Han, B. H.; Lu, K.; Wei, Z. A Hierarchically Porous Hypercrosslinked and Novel Quinone Based Stable Organic Polymer Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta.* **2017**, 145–152.
- (23) Wu, Y.; Zeng, R.; Nan, J.; Shu, D.; Qiu, Y.; Chou, S. L. Quinone Electrode Materials for Rechargeable Lithium/Sodium Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700278.
- (24) Zhao, L.; Zhao, J.; Hu, Y.-S.; Zhou, Z.; Armand, M.; Chen, L. Disodium Terephthalate

- ($\text{Na}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$) as High Performance Anode Material for Low-Cost Room Temperature Sodium-Ion Battery. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 962–965.
- (25) Luo, W.; Allen, M.; Raju, V.; Ji, X. An Organic Pigment as a High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400554.
- (26) Renault, S.; Mihali, V. A.; Edström, K.; Brandell, D. Stability of Organic Na-Ion Battery Electrode Materials: The Case of Disodium Pyromellitic Diimide. *Electrochem. commun.* **2014**, *45*, 52–55.
- (27) Huang, T.; Lu, D.; Ma, L.; Xi, X.; Liu, R.; Wu, D. A Hit-and-Run Strategy towards Perylene Diimide/Reduced Graphene Oxide as High Performance Sodium Ion Battery Cathode. *Chem. Eng. J.* **2018**, *349*, 66–71.
- (28) Li, H.; Tang, M.; Wu, Y.; Chen, Y.; Zhu, S.; Wang, B.; Jiang, C.; Wang, E.; Wang, C. Large π -Conjugated Porous Frameworks as Cathodes for Sodium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3205–3211.
- (29) Song, Z. P.; Xu, T.; Gordin, M. L.; Jiang, Y. B.; Bae, I. T.; Xiao, Q. F.; Zhan, H.; J. Liu; Wang, D. H. Polymer Graphene Nanocomposites as Ultrafast-Charge and -Discharge Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2205–2211.
- (30) Wang, H. G.; Yuan, S.; Ma, D. L.; Huang, X. L.; Meng, F. L.; Zhang, X. B. Tailored Aromatic Carbonyl Derivative Polyimides for High -Power and Long-Cycle Sodium-Organic Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 403–410.
- (31) Manuel, J.; Zhao, X.; Cho, K.-K.; Kim, J.-K.; Ahn, J.-H. Ultralong Life Organic Sodium Ion Batteries Using a Polyimide/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposite and Gel Polymer Electrolyte. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 8159–8166.
- (32) Xu, W.; Read, A.; Koech, P. K.; Hu, D.; Wang, C.; Xiao, J.; Padmaperuma, A. B.; Graff, G. L.; Liu, J.; Zhang, J. G. Factors Affecting the Battery Performance of Anthraquinone-Based Organic Cathode Materials. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4032–4039.
- (33) Deng, W.; Liang, X.; Wu, X.; Qian, J.; Cao, Y.; Ai, X.; Feng, J.; Yang, H. A Low Cost, All-Organic Na-Ion Battery Based on Polymeric Cathode and Anode. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2671.
- (34) Gomez, I.; Leonet, O.; Alberto Blazquez, J.; Grande, H. J.; Mecerreyes, D. Poly(Anthraquinonyl Sulfides): High Capacity Redox Polymers for Energy Storage. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 419–424.
- (35) Chen, X.; Wang, H.; Yi, H.; Wang, X.; Yan, X.; Guo, Z. Anthraquinone on Porous Carbon Nanotubes with Improved Supercapacitor Performance. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8262–8270.
- (36) Song, Z.; Zhan, H.; Zhou, Y. Anthraquinone Based Polymer as High Performance Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Chem. Commun.* **2009**, *4*, 448–450.
- (37) Zheng, X.; Dong, C.; Huang, B.; Lu, M. Effects of Conductive Carbon on the Electrochemical Performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Composites. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 9869–9880.
- (38) George, C.; Morris, A. J.; Modarres, M. H.; De Volder, M. Structural Evolution of Electrochemically Lithiated MoS_2 Nanosheets and the Role of Carbon Additive in Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7304–7310.
- (39) Huang, X.; Ke, S.; Lv, H.; Liu, Y. A Dynamic Capacity Fading Model with Thermal Evolution Considering Variable Electrode Thickness for Lithium-Ion Batteries. *Ionic (Kiel)*. **2018**, <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2476-8>.

Capítulo 6. Azul de Indantrona



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

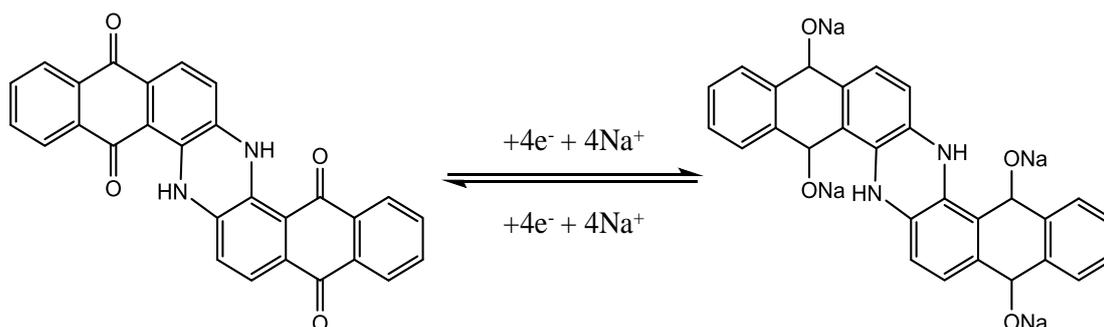
6.1. Introducción.....	283
6.2. Sección experimental	284
6.3. Optimización de la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB	290
6.3.1. Efecto del aditivo conductor en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB.....	293
6.3.2. Efecto del aglomerante en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB.....	294
6.3.3. Efecto de la proporción de los componentes del electrodo en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB	295
6.3.4. Efecto del tratamiento solvotermal en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB.....	297
6.3.5. Efecto del sustrato en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB	299
6.3.6. Estudio de los límites de potencial para un electrodo basado en IB	300
6.4. Ciclos de carga-descarga para un electrodo basado en IB.....	304
6.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica para un electrodo basado en IB	313
6.6. Estudio preliminar de un electrodo de IB en $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$	319
6.7. Conclusiones.....	322
6.8. Bibliografía.....	324

6.1. Introducción.

En el Capítulo 5 se habló acerca de la relevancia de los compuestos orgánicos en las baterías secundarias y de la multitud de ventajas que presentan este tipo de cátodos. Además, se mostró el comportamiento electroquímico de un polímero orgánico tipo antraquinónico sintetizado a partir de una simple reacción de polimerización. Sin embargo, a pesar de que este proceso de síntesis fue sencillo, implica la utilización de un disolvente orgánico, N-metil-2-pirrolidona. Este disolvente presenta una cierta toxicidad y además, su uso encarece el precio del producto y se aleja de los principios de la química verde de la que se viene hablando en los últimos años.¹⁻⁴ Es por eso que la comunidad científica está centrando sus esfuerzos en la búsqueda de nuevos materiales que provengan de fuentes naturales.

Algunos colorantes están constituidos de moléculas orgánicas capaces de proporcionar una elevada capacidad específica junto con una cinética electródica rápida. Recientemente, encontramos en la literatura el uso de pigmentos y colorantes orgánicos tanto en las baterías recargables de Li⁺ como de Na⁺, junto con diversas metodologías empleadas para la inmovilización del compuesto carbonílico a la estructura carbonosa, normalmente nanotubos de carbón u óxido de grafeno reducido.⁵⁻⁹ Las metodologías descritas son sencillas e implican mezcla de partículas con disolventes¹⁰ o mezclado físico de las mismas en molino de bolas¹¹ o técnicas de auto-anclado¹² entre otras.

En este capítulo se muestra el comportamiento electroquímico de un colorante tipo antraquinónico como es el azul de indantrona (IB, por sus siglas en inglés de *Indanthrone Blue*) en el electrolito basado en amoníaco líquido NaI·3.3NH₃. También se muestran algunos resultados preliminares obtenidos con el amoniato NaBF₄·2.5NH₃. El IB también se conoce con el nombre de *Vat Dye 4* y se caracteriza por un color azul intenso con cierto brillo metálico. Se obtiene por condensación de dos moléculas de 2-aminoantraquinona en medio básico y fue patentado por Rene Bohn en 1901 como el primer colorante antraquinónico.¹³ Presenta un punto de fusión cercano a 500 °C, y es capaz de intercambiar hasta 4 electrones, uno por cada grupo carbonílico (Esquema 1) presentando una capacidad teórica de 242 mA·h·g⁻¹.¹⁴



Esquema 1. Proceso redox del IB. A la izquierda, la molécula de IB en estado oxidado, a la derecha, la molécula de IB en estado reducido (Na_4IB).

6.2. Sección experimental.

En el contexto de esta tesis el colorante IB fue obtenido de la casa comercial Proquimac y empleado sin ningún tratamiento previo. Para la elaboración de los cátodos basados en este compuesto se han seguido varios procedimientos que van desde la dispersión de las partículas en disolvente orgánico o mezclado físico de las partículas en molino de bolas, o también un tratamiento solvotermal de las mismas siguiendo el procedimiento descrito por Chen y col.¹⁵ A continuación, se describen brevemente los procedimientos empleados para la preparación de los electrodos junto con algunas imágenes SEM y TEM que revelan la morfología de las partículas de IB así como la distribución de estas con los aditivos (carbón conductor y aglomerante).

Para la preparación de los electrodos de IB se han seguido diversas técnicas de mezclado y de preparación. Las técnicas de mezclado incluyen molino de bolas, dispersión de partículas en un disolvente orgánico (generalmente NMP) y mezcla del material activo (IB) y el aditivo conductor mediante tratamiento solvotermal. El motivo por el que se ha empleado el tratamiento solvotermal se fundamenta en la promoción de fuertes interacciones π - π entre el material activo IB y el aditivo conductor, de tal modo que se forme una estructura estable IB-material carbonoso donde no solo se pueda evitar la disolución del material activo, sino que también se garantice la formación de canales para un rápido transporte electrónico durante las reacciones electroquímicas.¹⁵⁻¹⁷ La preparación de los electrodos se ha realizado mediante las técnicas de *drop casting* y de

prensado en seco. Más detalles acerca de estas técnicas aparecen en el Capítulo 2. La tabla 6.1 muestra un resumen de los diferentes electrodos de IB preparados para abordar este capítulo, junto con la composición de cada uno de ellos, la técnica por la que han sido preparados y el proceso de secado que se ha aplicado antes de la caracterización electroquímica. Para hacer más sencilla la lectura, se muestra en la tabla cuál va a ser la comparación que se va a realizar en lo relativo al comportamiento electroquímico de cada uno de los electrodos, y se relaciona cada composición con la figura correspondiente en el presente capítulo.

La Tabla 6.2 muestra las diferentes formulaciones de los electrodos preparados a través de tratamiento solvotermal de las partículas. En el contexto de esta tesis se han preparado principalmente electrodos con una proporción entre material activo y aditivo conductor de 7/5. No obstante, siguiendo las indicaciones de Chen y col., también se han preparado electrodos con una proporción 5/5 entre el IB y los NTs, con objeto de aumentar el número de canales por donde se produce la transferencia electrónica.¹⁵ Adicionalmente, se han empleado dos tipos de aditivo conductor (NTs y C Super P) y dos tipos de aglomerante (PVDF y PTFE), con la finalidad de analizar el efecto de los aditivos en un electrodo preparado siguiendo este procedimiento. Los electrodos (a)-(d) de la tabla 6.2 se relacionan con los voltagramas (a)-(d) mostrados en la Figura 6.7 de este capítulo. Los electrodos se prepararon por la técnica *drop casting* con 0.12 mL de una dispersión de las partículas en NMP sobre Al/C como sustrato.

Finalmente, también se ha estudiado el efecto que tiene el sustrato en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB. Para abordar este estudio se empleó una formulación para el electrodo: IB/NTs (7/5):PVDF 90:10, para los sustratos Al/C delgado, Al/C grueso y lámina de grafito. Más especificaciones acerca de los sustratos aparecen en el Capítulo 2. Los electrodos se prepararon por la técnica *drop casting* a partir de 0.12 mL de dispersión de las partículas en NMP.

Es importante aclarar respecto a la formulación del electrodo que cuando aparece una barra “ / ”, se está haciendo referencia a un electrodo cuyos componentes (material activo y aditivo conductor) han sido tratados solvotermalmente. El número siguiente que aparece entre paréntesis ((7/5) por ejemplo), hace referencia a la proporción en la que ambos componentes están mezclados. Por último, en la descripción aparece el aglomerante empleado. La ratio final hace referencia a la proporción entre las partículas

mezcladas por tratamiento solvotermal y el aglomerante. La concentración de todas las dispersiones de partículas en NMP fue de 100 mg de mezcla de partículas por cada 3 mL de disolvente.

Los experimentos electroquímicos mostrados en este capítulo se llevaron a cabo en una celda electroquímica de dos electrodos *Split cell*, empleando una pieza de Na metálico como contraelectrodo en el interior de una caja de guantes con una concentración de O_2 y $H_2O < 0.5$ ppm en el amoniato $NaI \cdot 3.3NH_3$ a temperatura ambiente. Adicionalmente, se muestran resultados preliminares de la respuesta electroquímica de un electrodo de IB en el amoniato $NaBF_4 \cdot 2.5NH_3$. Tomando como referencia el electrodo basado en PAQS, se escogió como ventana de potencial la comprendida entre los límites 1.2 V y 2.6 V.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla 6.1. Composición de los electrodos de IB preparados para la optimización de la composición junto con la técnica de preparación y el tratamiento térmico empleado.

EFEECTO DEL ADITIVO CONDUCTOR			
IB:NTs:PVDF 60:30:10 Dispersión de las partículas en NMP y preparación del electrodo por <i>drop casting</i>		IB:C Super P :PVDF 60:30:10 Dispersión de las partículas en NMP y preparación del electrodo por <i>drop casting</i>	
SECADO DE LOS ELECTRODOS: 60 °C en placa calefactora en el interior de una caja de guantes durante 12h			
EFEECTO DEL AGLOMERANTE			
IB:NTs:PVDF 60:30:10 Dispersión de las partículas en NMP y preparación del electrodo por <i>drop casting</i>	IB:NTs:Na-CMC 60:30:10 Dispersión de las partículas en NMP y preparación del electrodo por <i>drop casting</i>	IB:NTs:PTFE 60:30:10 Mezcla de partículas en molino de bolas y preparación del electrodo por la técnica de prensado en seco*	Figura 6.5
SECADO DE LOS ELECTRODOS: 60 °C en placa calefactora en el interior de una caja de guantes durante 12h		SECADO DE LOS ELECTRODOS: 80 °C en estufa a vacío durante 12h	
EFEECTO DE LA COMPOSICIÓN			
IB:NTs:PVDF 40:40:20 Dispersión de las partículas en NMP y preparación del electrodo por <i>drop casting</i>		IB:NTs:PTFE 40:40:20 Mezcla de partículas en molino de bolas y preparación del electrodo por la técnica de prensado en seco*	
SECADO DE LOS ELECTRODOS: 60 °C en placa calefactora en el interior de una caja de guantes durante 12h		SECADO DE LOS ELECTRODOS: 80 °C en estufa a vacío durante 12h	

*1.5 ton/cm² durante dos minutos

Tabla 6.2. Composición de los electrodos con tratamiento solvotermal de los componentes. Los electrodos (a)-(d) se relacionan con los voltagramas (a)-(d) de la Figura 6.7 de este capítulo.

Electrodo	Composición
(a)	IB/NTs(7/5):PVDF 90:10
(b)	IB/NTs(5/5):PVDF 90:10
(c)	IB/NTs(7/5):PTFE 90:10
(d)	IB/C Super P(7/5):PVDF 90:10

A continuación, se muestran algunas imágenes de microscopía electrónica (SEM y TEM) en las que se puede observar la morfología de las partículas de IB, así como la homogeneidad y distribución de las mismas con los aditivos. La Figura 6.1 muestra las partículas de IB sin ningún tipo de aditivo ni tratamiento mecánico, se caracterizan por una morfología alargada en forma de aguja, con una longitud promedio entre 1 y 2 μm y un diámetro promedio entre 150 y 200 nm.

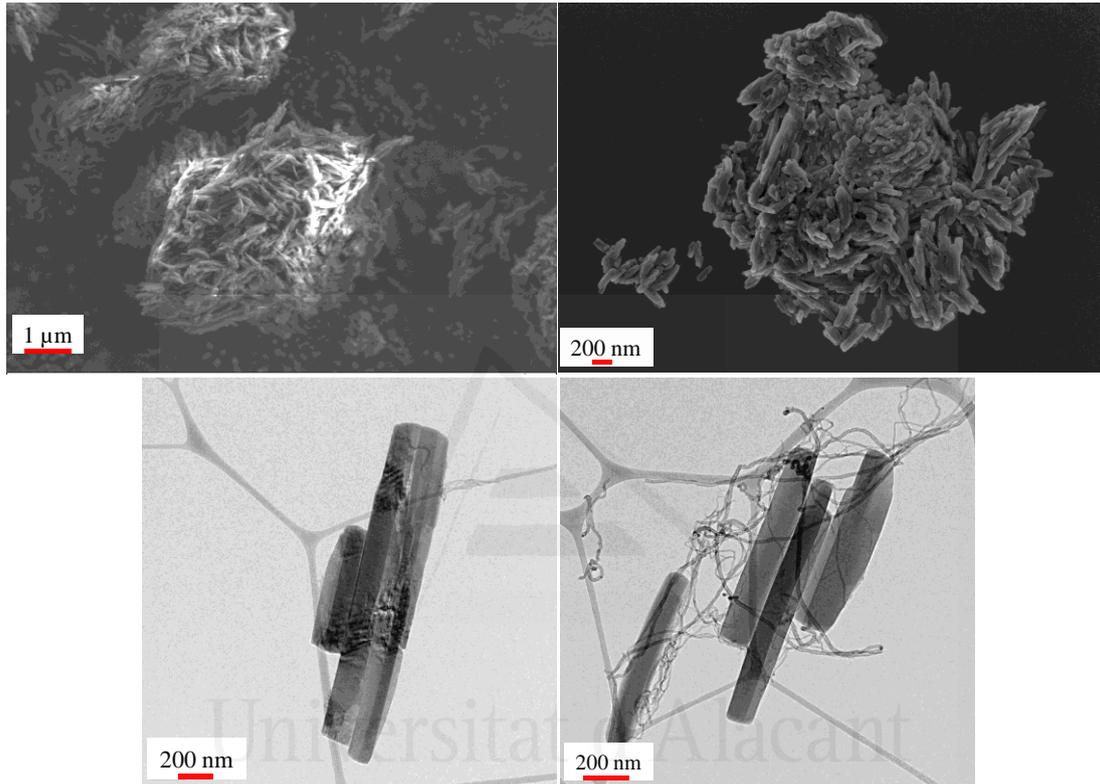


Figura 6.1. Imágenes SEM (parte superior) y TEM (parte inferior) de aglomerados y cristales de IB.

La Figura 6.2 muestra imágenes SEM con la distribución de las partículas (material activo, carbón conductor y aglomerante) en función del procedimiento seguido para su mezclado. La Figura 6.2(a) muestra la distribución de las partículas cuando estas se mezclan por dispersión en NMP como disolvente. La imagen sugiere que con este procedimiento se obtiene una distribución homogénea entre las partículas. La Figura 6.2(b) refleja el estado de las partículas cuando estas se mezclan por tratamiento mecánico en un molino de bolas a 350 rpm durante 1h. Se observa que los NTs tienden a formar agregados y quedan rodeando las partículas de IB. Finalmente, la Figura 6.2(c) y (d) muestra el estado de las partículas de IB y NTs que han sido sometidas a un tratamiento

solvotermal. En este caso no se observa formación de agregados en los NTs, sino que estos se distribuyen a lo largo de la superficie y las partículas de IB quedan entrecruzadas entre ellos.

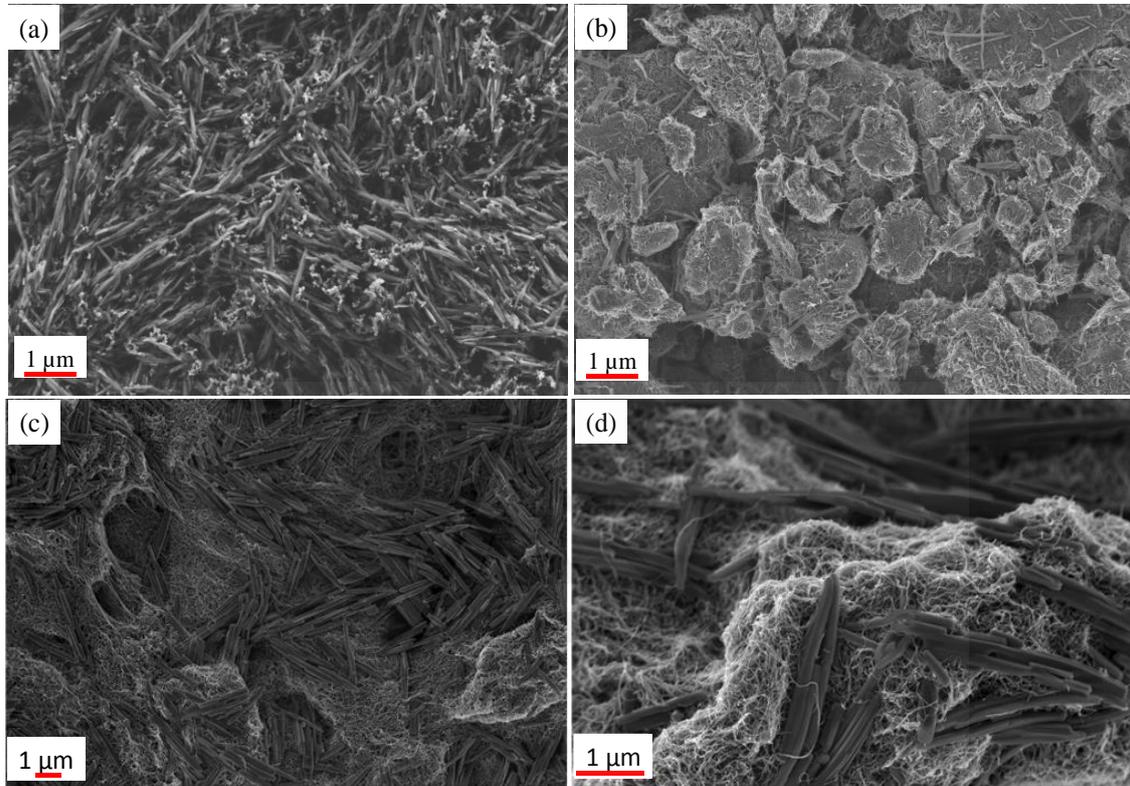


Figura 6.2. Imágenes SEM para partículas de IB, carbón conductor y aglomerante mezcladas por: (a) dispersión en NMP, (b) en molino de bolas a 350 rpm 1h, (c) y (d) tratamiento solvotermal (sin aglomerante).

6.3. Optimización de la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB.

Con objeto de alcanzar el máximo rendimiento de los electrodos basados en azul de indantrona, se llevó a cabo una optimización de los aditivos empleados en la formulación del electrodo de trabajo, así como del procedimiento seguido para la elaboración del mismo. En las siguientes subsecciones se muestra cómo se ve afectado el comportamiento electroquímico de un electrodo de IB en función de la naturaleza del carbón conductor, aglomerante, tratamiento solvotermal de las partículas y el sustrato colector.

Antes de presentar resultados comparativos acerca de cómo afectan los aditivos a la respuesta electroquímica de un electrodo de IB, se muestra el voltograma cuasi-estacionario característico para este material a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y se compara con el comportamiento electroquímico de dos compuestos orgánicos de estructura similar, PAQS y AQ, Figura 6.3. La composición de los electrodos fue:

- Voltograma (a): IB : NTs : PVDF 60 : 30: 10 preparado por *drop casting*.
- Voltograma (b): PAQS : NTs : PTFE 60 : 30: 10 preparado por prensado en seco.
- Voltograma (c): AQ : NTs : PVDF 60 : 30: 10 preparado por *drop casting*.

En todos los casos el sustrato colector fue Al/C de 1 cm^2 .

Los voltogramas mostrados en la Figura 6.3 presentan una morfología similar, lo que no es de extrañar, ya que el material activo de cada uno de los electrodos representados tiene una estructura basada en un compuesto antraquinónico. El voltograma de la Figura 6.3(a) corresponde al electrodo basado en IB, y se caracteriza por la existencia de dos picos anódicos bien definidos localizados a 2.1 V y 2.5 V, y tres picos catódicos localizados a 2.0 V, 1.6 V y 1.3V. El desdoblamiento de los picos anódicos podría estar ocasionado porque la molécula de IB presentan grupos carbonilo que se pueden considerar simétricos dos a dos ya que poseen diferente entorno químico, es decir, dos grupos carbonilo en la molécula de IB están próximos al sustituyente -NH-, mientras que hay otros dos grupos carbonilo que se encuentran más alejados del sustituyente -NH-. Esta distinción entre los grupos carbonilo tendría como resultado la aparición de dos procesos redox. Adicionalmente, es relevante el hecho de que se puedan distinguir tres picos catódicos. Este comportamiento podría estar relacionado con una repulsión

culómbica o estérica a la entrada del tercer catión Na^+ , comportamiento similar al observado en los análogos de PAQS y AQ.^{18,19}

Cabe destacar que los procesos redox de la molécula de IB ocurren a potenciales más positivos que los análogos de PAQS o AQ. Como se dijo en el capítulo anterior, los sustituyentes en las moléculas antraquinónicas pueden hacer variar la energía de los orbitales moleculares, lo que tiene como consecuencia una modificación de los potenciales en los que ocurren los procesos redox.²⁰ El hecho de que los potenciales redox de la molécula de IB estén desplazados hacia valores más positivos hace que este material sea mejor candidato a cátodo que el PAQS o la AQ, ya que puede dar lugar a dispositivos con mayor densidad de energía.

En lo que respecta a la reversibilidad de los procesos redox, cabe decir que un electrodo de PAQS es más reversible que un electrodo de IB, y a su vez éste es más reversible que uno de AQ. Probablemente, la mayor reversibilidad en los compuestos IB y PAQS respecto a la AQ esté ligado a la presencia de sustituyentes en la molécula que pueden facilitar el transporte electrónico durante los procesos de oxidación y reducción. Adicionalmente, a pesar de que la capacidad teórica de la AQ ($290 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) es superior a la del PAQS ($225 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) y a la del IB ($242 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), no parece haber una diferencia significativa en la capacidad específica entre cada uno de los voltagramas mostrados en la Figura 6.3.

Otra de las características relevantes de la molécula de IB es que esta podría llegar a intercambiar 4 electrones en los procesos de carga y descarga (uno por cada grupo carbonilo), lo que brinda la posibilidad de diseñar electrodos con mayor capacidad en comparación con los basados en PAQS. Además, dado que es una molécula con una estructura más compleja, se espera que la solubilidad de la misma sea inferior que la del PAQS y a la de la AQ.⁴

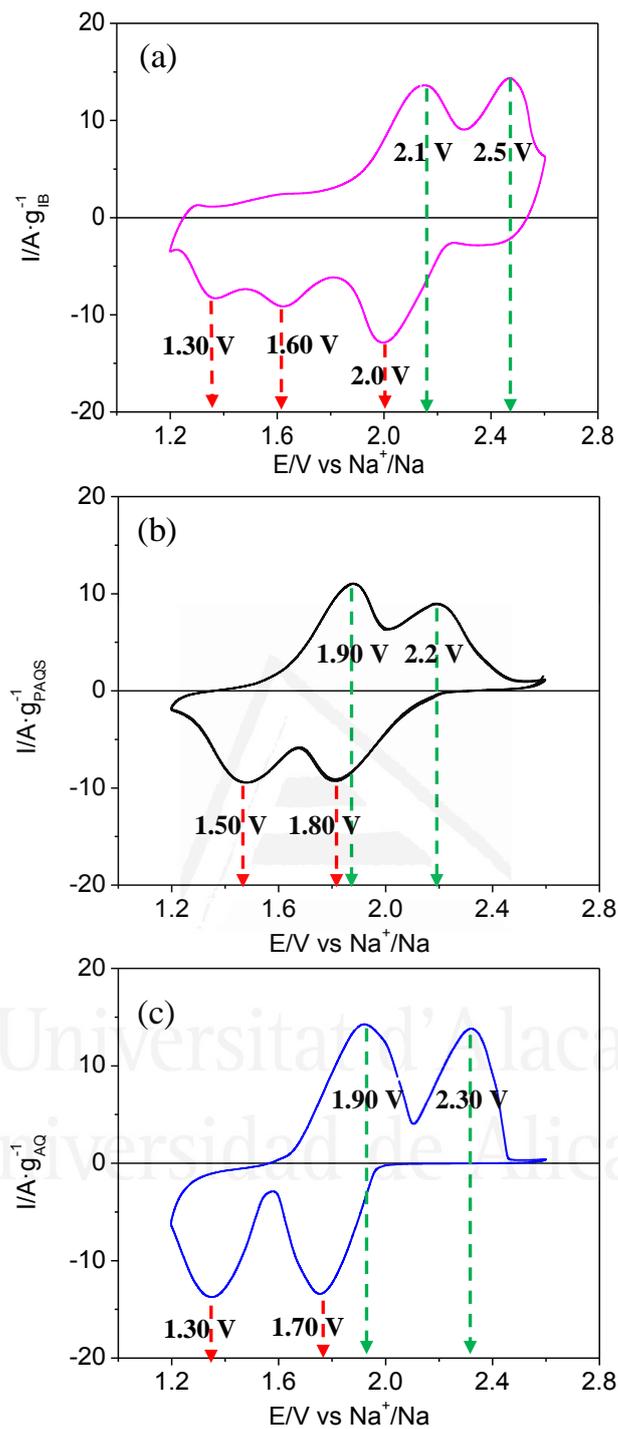


Figura 6.3. Voltagramas cíclicos a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ para los electrodos: (a) IB:NTs:PVDF; (b) PAQS:NTs:PTFE y (c) AQ:NTs:PVDF. Todos en una proporción 60 : 30 :10.

6.3.1. Efecto del aditivo conductor en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB.

La Figura 6.4 muestra el efecto del aditivo conductor en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB. La composición de los electrodos viene dada en la Tabla 6.1, (sección 6.2 de este capítulo). Ambos voltagramas fueron obtenidos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Las características principales de estos voltagramas residen en que ambos electrodos presentan un potencial a circuito abierto elevado, concretamente de 2.10 V en el voltagrama (a) y de 1.90 V en el voltagrama (b), ambos trazados en color azul. Este hecho pone de manifiesto que el electrodo se encuentra inicialmente en un estado oxidado; además, el primer barrido hacia potenciales más positivos presenta una densidad de corriente cercana a cero. Al invertir el barrido (en el primer ciclo) hacia potenciales más negativos, se puede distinguir un único proceso de reducción alrededor de 1.4 V, al igual que ocurría con el análogo del PAQS, este primer ciclo puede estar relacionado con un proceso de activación del electrodo de IB.¹⁹

Destacar que no hay una diferencia significativa en la capacidad específica del electrodo respecto del hecho de emplear uno u otro carbón conductor. Sin embargo, el voltagrama obtenido para el electrodo que contiene NTs muestra unos picos de oxidación y reducción más definidos. Este fenómeno está probablemente relacionado con la morfología de los NTs, que pueden envolver mejor cada partícula de IB y, dada la longitud de estos, pueden formar un camino directo para los electrones hasta el sustrato colector.^{20,21}

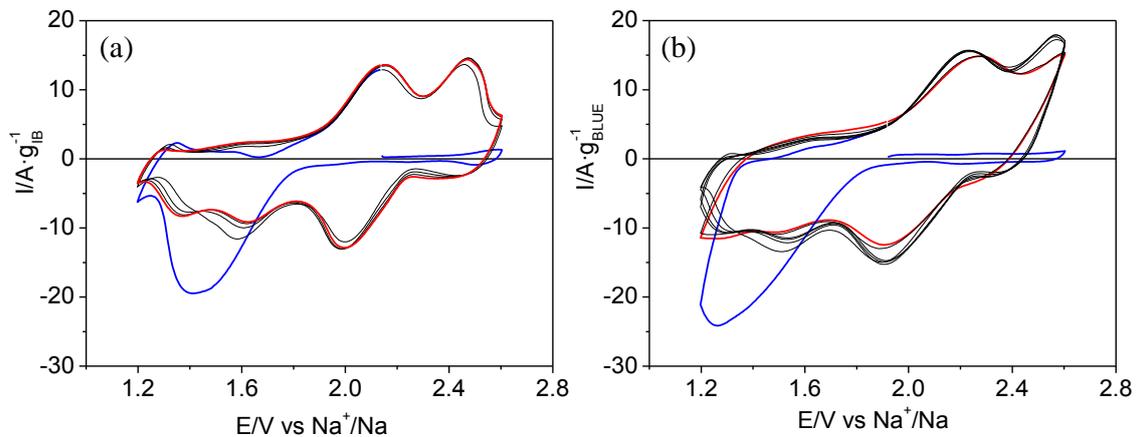


Figura 6.4. Voltagramas cíclicos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ para los electrodos: (a) IB: NTs :PVDF, (b) IB: C Super P: PVDF, ambos con una proporción entre sus componentes 60:30:10.

6.3.2. Efecto del aglomerante en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB.

En esta subsección se muestra la respuesta electroquímica de tres electrodos de IB en los que se ha variado el tipo de aglomerante en su formulación. La Tabla 6.1 (sección 6.2) muestra la composición de cada uno de los electrodos y cómo han sido preparados. La Figura 6.5 muestra las voltametrías cíclicas obtenidas para cada uno de los electrodos en función del aglomerante a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La Figura 6.5(a) muestra el voltagrama para el electrodo con el aglomerante de PVDF, la 6.5(b) el de PTFE y, finalmente, la Figura 6.5(c) el aglomerante de Na-CMC (carboximetil celulosa de Na).

Se observa que hay una ligera diferencia en el comportamiento electroquímico de los electrodos mostrados. El voltagrama de la Figura 6.5(b) es más achatado y con unos picos redox menos definidos en comparación con los mostrados en (a) y (c), lo que puede derivar del método de preparación del electrodo, ya que fue sometido a 1.5 ton de presión durante 2 min con la prensa hidráulica y la porosidad del electrodo pudo verse afectada. El voltagrama de la Figura 6.5(c) muestra valores de densidad de corriente ligeramente superiores al resto de electrodos. Algunos autores describen que el Na-CMC puede crear una mejor interfase entre las partículas y el aglomerante debido a sus cadenas poliméricas y acomodar mejor los cambios de volumen durante los procesos de sodiación-desodiación. Esta característica del Na-CMC podría mejorar el ciclado del electrodo y, también puede influir ligeramente en aumentar la capacidad gravimétrica del mismo.²² Por otro lado, en el proceso de optimización y mejora mecánica del electrodo de IB también se empleó el óxido de polietileno como aglomerante, pero en este caso los electrodos mostraron grietas en la superficie tras el proceso de secado y no llegaron a ser caracterizados electroquímicamente.

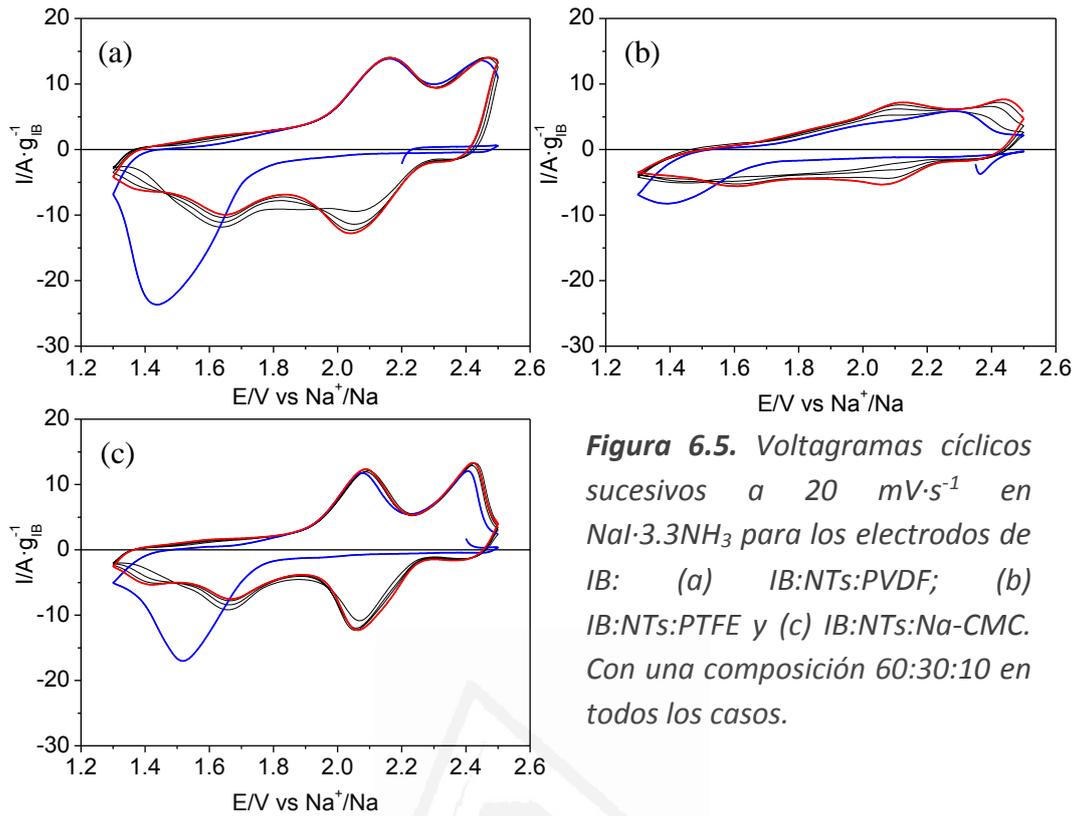


Figura 6.5. Voltagramas cíclicos sucesivos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ para los electrodos de IB: (a) IB:NTs:PVDF; (b) IB:NTs:PTFE y (c) IB:NTs:Na-CMC. Con una composición 60:30:10 en todos los casos.

6.3.3. Efecto de la proporción de los componentes del electrodo en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB.

Se varió la proporción de los componentes en el electrodo de trabajo y se llevó a cabo la caracterización electroquímica mediante voltametría cíclica a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La formulación de los electrodos caracterizados en este apartado fue IB:NTs:PVDF y IB:NTs:PTFE, ambos con una proporción entre sus componentes de 40:40:20. La Figura 6.6 muestra cinco ciclos sucesivos para cada uno de los electrodos. Más detalles acerca de la preparación de los electrodos se puede encontrar en la Tabla 6.1.

La Figura 6.6(a) muestra el voltagrama para el electrodo con PVDF. El comportamiento electroquímico de este electrodo se compara con el de uno análogo de composición 60:30:10, cuyo voltagrama se muestra en la Figura 6.6(a') (anteriormente representado en la Figura 6.5(a)). Al comparar los voltagramas de la Figura 6.6(a) y 6.6(a'), se observa que tanto los picos anódicos como catódicos están mucho mejor definidos en el voltagrama (a). Probablemente, el 10% adicional de NTs mejora la cobertura de las partículas de IB y aumenta el número de vías de conexión posibles por

donde pueden circular los electrones entre material activo y sustrato durante los procesos redox.

La Figura 6.6(b) muestra el voltagrama para el electrodo con PTFE. El comportamiento electroquímico de este electrodo se compara con el de uno análogo de composición 60:30:10, cuyo voltagrama se muestra en la Figura 6.6(b'). El voltagrama mostrado en 6.6(b) es significativamente diferente a los que se han mostrado hasta ahora. Se observa que hay un aumento gradual de la densidad de corriente con el número de ciclos. Este comportamiento podría estar causado por dos factores: el primero de ellos deriva de la metodología empleada en la preparación del electrodo de trabajo (prensado en seco) que puede afectar a la porosidad del electrodo debido a que éste es sometido a una elevada presión ($1.5 \text{ ton}\cdot\text{cm}^{-2}$). La disminución de la porosidad del electrodo puede tener como consecuencia una disminución de la respuesta electroquímica del mismo. Adicionalmente, existe la posibilidad de que no haya buena interacción entre las partículas de PTFE y el electrolito, efecto que se ve agravado por el hecho de haber aumentado un 10 % la cantidad de aglomerante en la formulación del electrodo. Destacar que los potenciales a los que ocurren los procesos redox característicos del IB están ligeramente desplazados hacia valores más negativos respecto a los de la Figura 6.3(a), esto sugiere que la formulación de este electrodo probablemente no es la más adecuada.^{23,24}

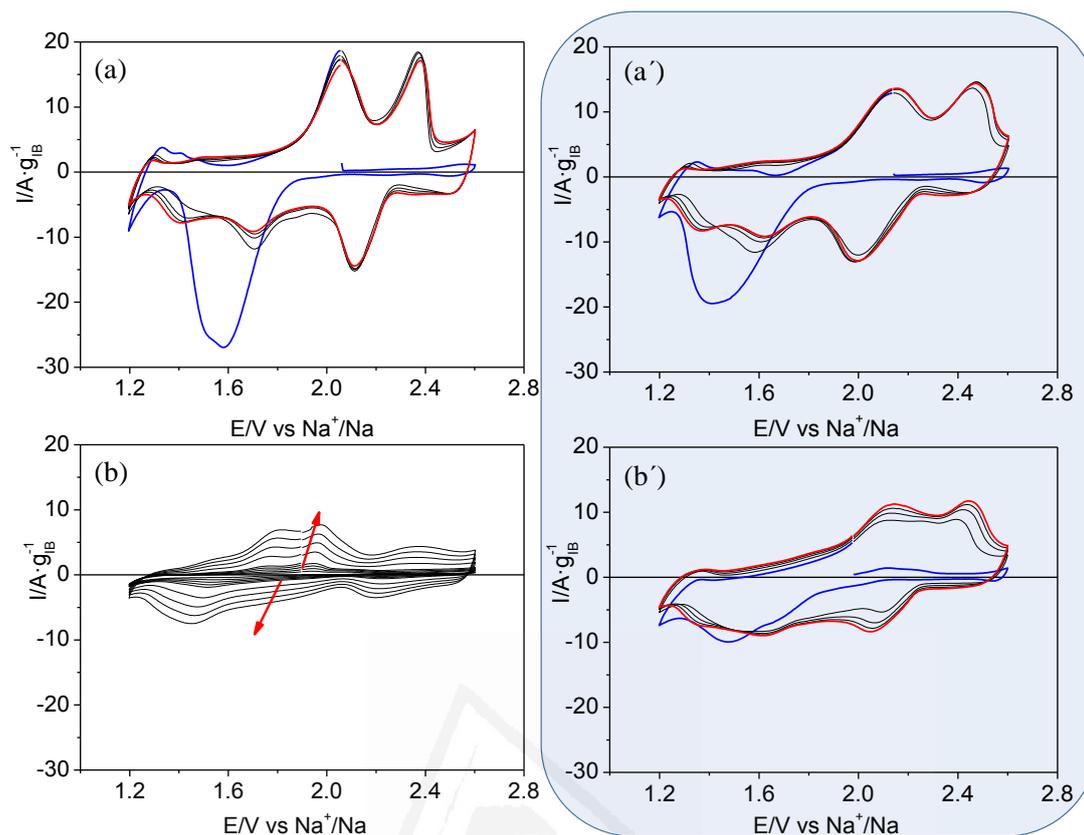


Figura 6.6. Voltagramas cíclicos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ para los electrodos: (a) IB:NTs:PVDF 40:40:20, (a') IB:NTs:PVDF 60:30:10, (b) IB:NTs:PTFE 40:40:20 y (b') IB:NTs:PTFE 60:30:10. El voltagrama trazado en azul hace referencia al primer ciclo voltamétrico mientras el rojo hace referencia al ciclo número 5, en los ejemplos (a), (a') y (b').

6.3.4. Efecto del tratamiento solvotermal en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB.

Hasta ahora se ha mostrado la caracterización electroquímica de los electrodos de IB para los que las partículas han sido mezcladas o bien a través de una mezcla física en un molino de bolas, o bien mediante dispersión de estas en un disolvente orgánico, NMP. En esta subsección, se muestra qué efecto tiene un tratamiento térmico previo de las partículas de IB y carbón conductor en la respuesta electroquímica de los electrodos de IB. El detalle experimental acerca del procedimiento seguido para el tratamiento solvotermal se muestra en el Capítulo 2. No obstante, para facilitar la lectura se muestra en la Tabla 6.2 de este capítulo la formulación de los electrodos preparados por este procedimiento. Aunque ya se dijo en la sección 6.2, decir nuevamente que los electrodos

(a), (b), (c) y (d) de la Tabla 6.2 dan lugar a los voltagramas (a), (b), (c) y (d) de la Figura 6.7.

La Figura 6.7 muestra los voltagramas cíclicos obtenidos para cada uno de los electrodos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Se observa que no hay una diferencia significativa en la respuesta electroquímica entre los electrodos (a) y (b) por el hecho de haber aumentado la cantidad de aditivo conductor en la formulación. Este hecho podría estar relacionado o con la pérdida del exceso de NTs en el proceso de lavado de la muestra tras la síntesis (porque no se han anclado al material activo, IB), o la formación de aglomeraciones de NTs debido al exceso de aditivo conductor. En cualquier caso, no hay nuevas partículas de IB recubiertas con NTs. La respuesta voltamétrica mostrada en la Figura 6.7(c) muestra el comportamiento voltamétrico de un electrodo que contiene PTFE en su formulación, que se caracteriza por una pobre definición de los procesos redox del IB junto con un ligero desplazamiento del potencial de los mismos (hacia valores menos positivos respecto a los dados en la Figura 6.3). Este comportamiento podría estar ocasionado si el PTFE no está cumpliendo con su función como aglomerante (sinterización entre las partículas y estas con el sustrato). Finalmente, el voltagrama correspondiente al electrodo (d) (Figura 6.7(d)), se caracteriza porque no se identifican los picos redox propios del IB. El hecho haber utilizado C Super P como aditivo conductor, no mejora el comportamiento electroquímico del IB respecto del comportamiento de referencia (Figura 6.3(a)). El motivo podría estar relacionado con la morfología más esférica de las partículas de C Super P y, en consecuencia, no existe el mismo grado de conexión entre el material activo y el aditivo conductor, al contrario de lo que ocurre con los NTs.²⁵⁻²⁷

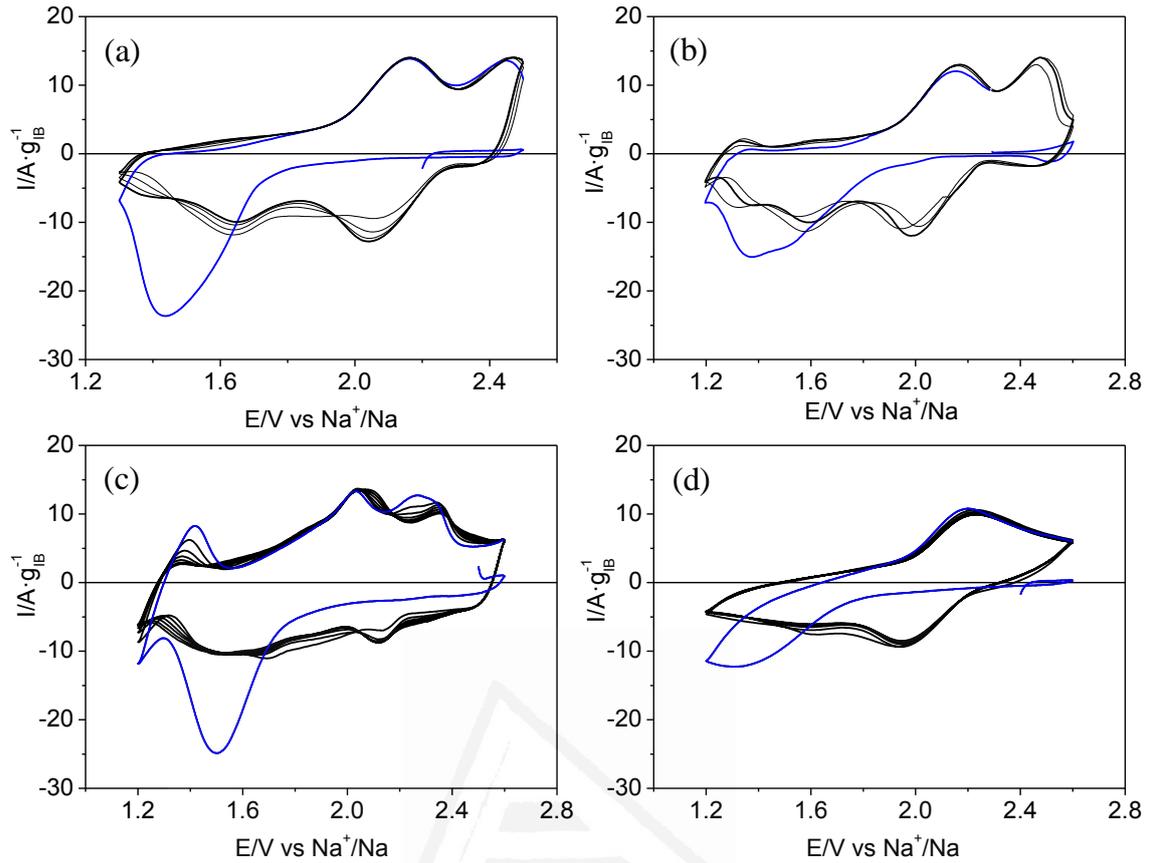
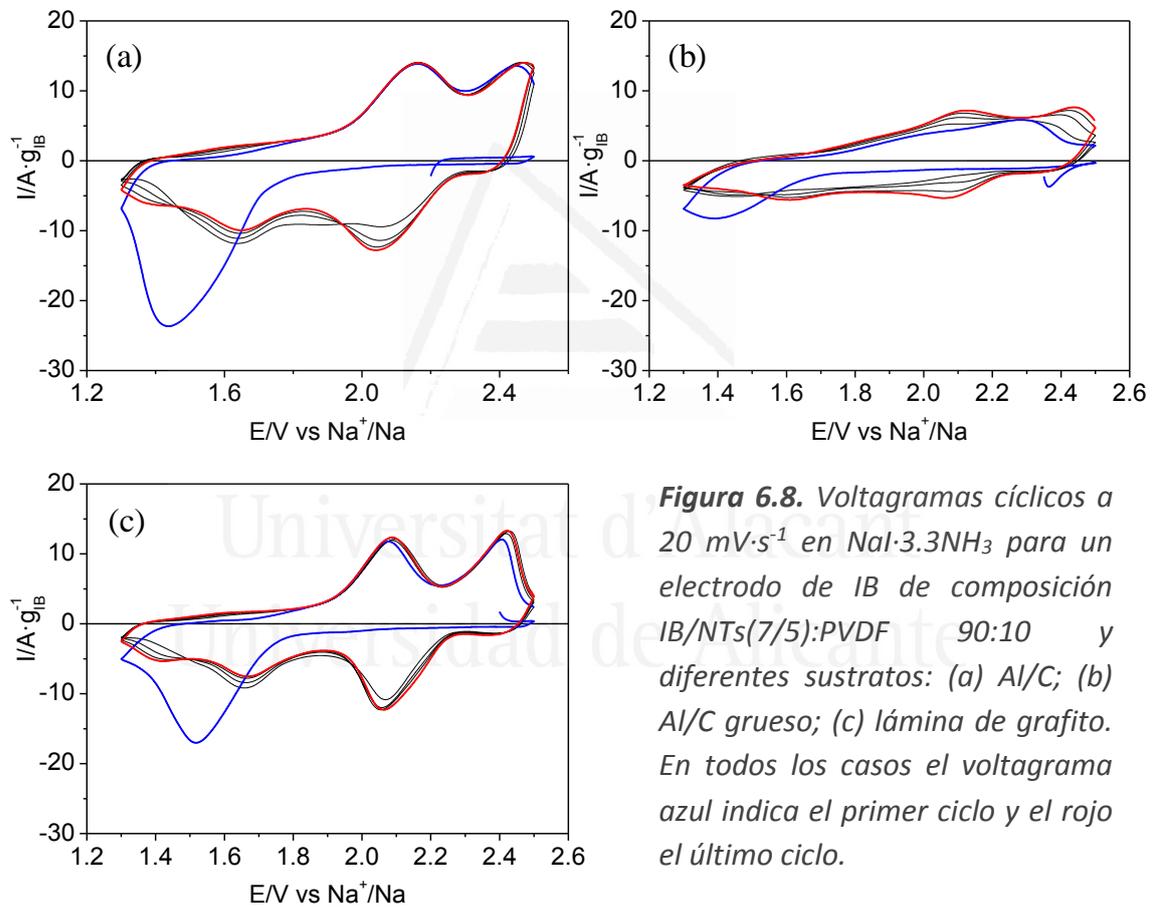


Figura 6.7. Voltagramas cíclicos a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en $\text{NaI} \cdot 3\text{NH}_3$ para los electrodos de IB: (a) IB/NTs(7/5):PVDF 90:10, (b) IB/NTs(5/5):PVDF 90:10, (c) IB/NTs(7/5):PTFE 90:10, (d) IB/C Super P(7/5):PVDF 90:10. En todos los casos el voltagrama trazado en azul indica el primer ciclo voltamétrico.

6.3.5. Efecto del sustrato en la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB.

Se han empleado otros tipos de sustratos o colectores de corriente para el electrodo de IB con objeto de estudiar si hay una mejora de la adherencia del material catódico hacia el sustrato. Se empleó una lámina de aluminio recubierta con $80 \mu\text{m}$ de carbón (Al/C grueso) y una lámina de grafito, y se comparó la respuesta electroquímica de estos electrodos con la del electrodo de referencia mostrado en la Figura 6.3(a), para el que se empleó Al/C delgado o Al/C (lámina de aluminio recubierta con $1 \mu\text{m}$ de carbón). Más especificaciones acerca de los sustratos aparecen en el Capítulo 2. La composición del electrodo de trabajo en todo momento fue IB/NTs(7/5):PVDF 90:10. El electrodo se preparó por la técnica *drop casting* aplicándose 0.12 mL de una dispersión de partículas en NMP sobre 1 cm^2 de sustrato. Esto es equivalente a 2.1 mg por cm^2 de IB.

La Figura 6.8 muestra los voltagramas obtenidos a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para cada uno de los electrodos con diferentes sustratos; Figura 6.8(a) sustrato Al/C, 6.8(b) Al/C grueso y 6.8(c) lámina de grafito. Se observa en la Figura 6.8(b) que tanto la densidad de corriente y la definición de los picos redox es menor que en los otros casos. Esto podría estar relacionado con una peor interacción del material catódico con el sustrato. La Figura 6.8(c) muestra la respuesta voltamétrica para un electrodo de IB con la lámina de grafito como sustrato. En este caso se definen mejor los procesos redox a causa de una mejor interacción del material catódico con este sustrato, sin embargo, dado los costes asociados no es viable a nivel práctico el uso de la lámina de grafito como sustrato colector.



6.3.6. Estudio de los límites de potencial de un electrodo basado en IB.

En esta sección se ha estudiado el límite de potencial negativo de un electrodo de IB de composición IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 en el amoniato $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$. La Figura 6.9 muestra los voltagramas obtenidos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ alcanzando en sucesión secuencial los

límites de potencial negativo de 1.2 V, 0.8 V, 0.4 V y 0.2 V, que corresponden a los voltogramas (a), (b), (c) y (d), respectivamente. El límite de potencial positivo se mantuvo a 2.6 V en todos los casos. El voltograma 6.9(a) es análogo al mostrado de la Figura 6.3(a) pero a una velocidad de barrido 4 veces menor. Este efecto se traduce en una mayor definición de los procesos redox junto con un aumento de la reversibilidad de los mismos, ahora la ΔE entre el primer pico anódico y el primero catódico se ha reducido a 0.2 V. En la secuencia de voltogramas mostrados se observa que, a medida que se van alcanzando límites de potencial menos positivos la forma del voltograma se modifica y aparecen nuevos picos redox. La aparición de estos nuevos picos podría ser consecuencia de la participación de nuevos grupos carbonilo de la molécula de IB, que no habían participado limitando el potencial a 1.2 V. no se puede descartar totalmente, la posibilidad de que los puente -NH- participen en procesos redox.

Para la interpretación de estos voltogramas se ha considerado como hipótesis inicial que el IB intercambia dos electrones cuando alcanza 1.2 V como límite negativo (Figura 6.9(a)). Seguidamente, se obtuvo la carga catódica de cada uno de los voltogramas y se halló que la carga catódica del voltograma (c) es el doble que la del voltograma (a), lo que quiere decir que, si la hipótesis planteada es cierta, para que se intercambien $4 e^-$ en la molécula de IB (participación de los 4 grupos carbonilos), se tiene que alcanzar como límite de potencial negativo 0.4 V. Una estimación de la capacidad específica para estos dos límites de potencial conduce a un valor de $124.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{IB}}$ para el límite de 1.2 V, y $247.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{IB}}$ para el límite de 0.4 V. Se observa que para el límite negativo de 0.4 V el electrodo de IB responde por completo, alcanzando la capacidad teórica del material. Adicionalmente, en el voltograma 6.8(c) se pueden distinguir 4 picos anódicos localizados a los potenciales de 1.54 V, 2.01 V, 2.13 V y 2.30 V, junto con 5 picos catódicos localizados en 2.17 V, 1.75 V, 1.5 V, 1.11 V y 0.83 V. El hecho de que exista un pico catódico adicional podría estar relacionado con un impedimento coulombico o estérico a uno de los procesos de sodiación, como ya se

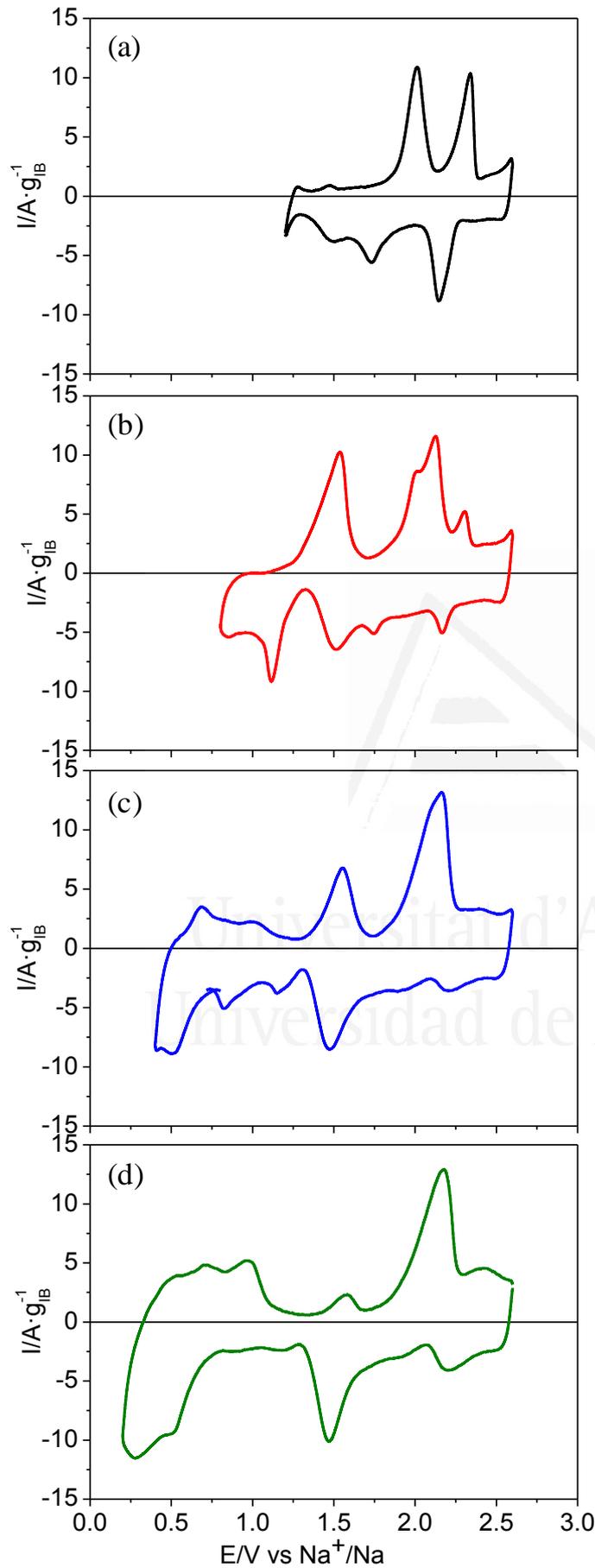


Figura 6.9. Voltagramas cíclicos a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en $NaI \cdot 3.3NH_3$ para un electrodo de IB de composición IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 empleando como límite de potencial positivo 2.6 V y como límites negativos: (a) 1.2 V, (b) 0.8 V, (c) 0.4 V y (d) 0.2 V.

dijo anteriormente. No obstante, también es posible que la molécula se encuentre en diferentes estados cristalinos y el proceso de sodiación pudiera ocurrir a diferentes potenciales, como ocurre en el caso de los procesos pseudocapacitivos. Por otro lado, cuando se alcanza el límite de potencial de 0.2 V, (Figura 6.9(d)) el balance entre la carga anódica y catódica queda descompensado, siendo el valor de la carga catódica ligeramente superior al de la anódica. Es posible que ocurra una reacción parásita irreversible cuando se alcanzan esos límites de potencial tan negativos.

Como observaciones a destacar decir que al abrir la celda electroquímica tras los experimentos, se observó coloración verdosa en el papel separador (Figura 6.10), la especie reducida del IB (Na_nIB) parece tener cierta solubilidad en el amoniato.



Figura 6.10. Estado del papel separador tras el estudio del límite de potencial negativo para un electrodo de IB de composición IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$.

Con objeto de confirmar la solubilidad de la especie Na_nIB en el electrolito, se llevó a cabo una descarga lenta del electrodo IB en una celda electroquímica de tres electrodos aplicando una densidad de corriente de $-0.02 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La Figura 6.11(a) muestra el estado inicial de la celda, el E_{reposo} fue de 2.23 V. En las primeras 3 h de descarga no se observó coloración en el electrodo de IB. Sin embargo, cuando éste alcanzó un potencial de 1.6 V se comenzó a observar una cierta coloración verdosa alrededor del electrodo de trabajo. Suponiendo que cada uno de los cuatro picos observados en los voltagramas de la Figura 6.9 corresponde a la reducción de un grupo C=O, para un potencial de 1.6 V se habría formado la especie Na_2IB . Las imágenes de la derecha muestran el estado del electrolito antes (1) y después (2) de haber realizado la

descarga del electrodo basado en IB. El electrolito adquirió cierta coloración debido a la disolución parcial de la especie reducida del IB.

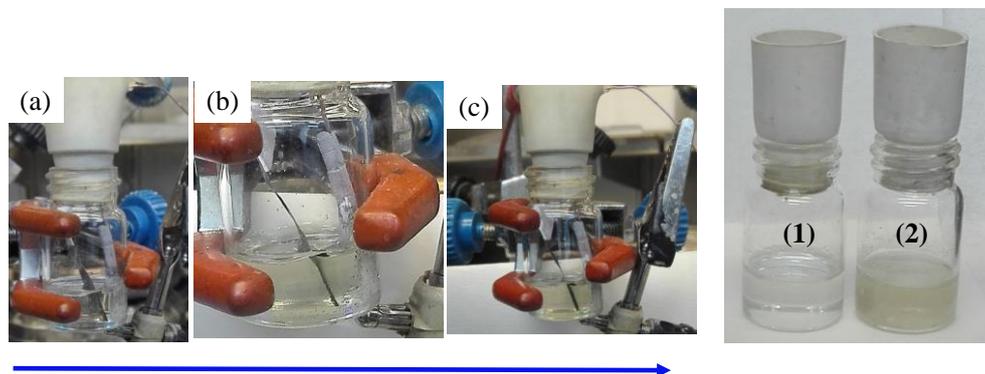


Figura 6.11. Descarga de un electrodo de IB en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ para $j = -0.02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. La dirección de la flecha indica la secuencia de imágenes obtenidas en función del potencial del electrodo. Las imágenes etiquetadas con número indican: (1) apariencia del electrolito antes de la descarga del IB, (2) apariencia del electrolito después de la descarga del IB.

Tras la evaluación del experimento mostrado en la Figura 6.11 se puede decir que existe una solubilidad parcial de la especie reducida del IB en el electrolito de trabajo.

6.4. Ciclos de carga-descarga para un electrodo basado en IB.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de los experimentos cronopotenciométricos (carga-descarga) aplicados a un electrodo basado en IB de composición: IB/NTs(7/5):PVDF 90:10. El electrodo se preparó por la técnica *drop casting* con 0.12 mL (2.1 mg de IB) ó 0.08 mL (1.4 mg de IB) de una dispersión de las partículas en NMP sobre 1 cm^2 de Al/C como sustrato. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de dos electrodos *Split cell* en el interior de una nevera a $4 \text{ }^\circ\text{C}$, con objeto de minimizar pérdidas del electrolito por evaporación. Para los experimentos de carga-descarga se limitó la ventana de potencial de trabajo entre 1.3 V y 2.5 V, dado que hay ciertas evidencias de la solubilidad de la especie reducida del IB en el amoniato

de NaI, y se sospecha que el electrodo pueda experimentar grandes cambios de volumen en los procesos de sodiación y desodiación.

La Figura 6.12 muestra la variación del potencial frente al tiempo para un electrodo basado en IB (2.1 mg) aplicando una densidad de corriente de 2.5 mA (10 C, $\sim 1190 \text{ mA} \cdot \text{g}_{\text{IB}}^{-1}$). Previamente el electrodo había sido sufriendo 10 ciclos voltamétricos a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. En la gráfica se pueden identificar dos mesetas que se corresponden con los dos pares de picos de la voltametría del IB (Figura 6.3(a)). Se muestran 10 ciclos de carga y 10 de descarga en los que la capacidad específica del electrodo se mantiene constante alrededor de $120 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{IB}}^{-1}$ con una eficiencia culómbica cercana al 100 %.

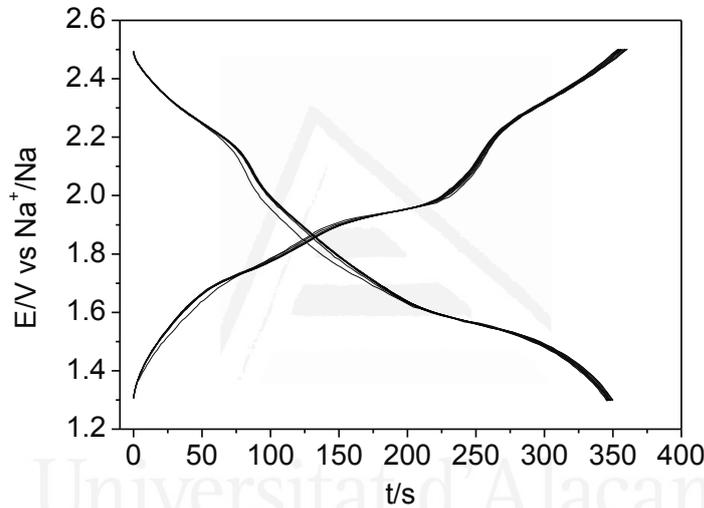


Figura 6.12. Ciclos de carga-descarga a 2.5 mA (10 C) en NaI·3.3NH₃ para un electrodo de IB de composición IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 con 2.1 mg de material activo. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de dos electrodos Split cell a 4°C.

Seguidamente, se estudió cómo afecta la variación de la velocidad de carga-descarga a la capacidad gravimétrica del electrodo de IB (Figura 6.13). Se emplearon densidades de corriente de 5 (22 C), 2.5 (10 C), 1 (4 C), 0.5 (2 C), 2.5 (10 C), 5 (22 C) y 0.2 (0.9 C) mA·cm². Como era de esperar, la capacidad del electrodo de IB aumenta ligeramente al disminuir la corriente empleada en el proceso de carga-descarga. Cuando se emplean velocidades de carga y descarga lentas se espera que el ion Na⁺ pueda intercalarse en mayor extensión en la estructura del cátodo llegando a un mayor

aprovechamiento del material activo. Sin embargo, en los experimentos mostrados en la Figura 6.13 solo hay un ligero aumento de la capacidad al pasar de una velocidad de 22 C a 4 C y, apenas hay diferencia al bajar de 4 C a 2 C, es más, incluso hay un leve descenso de la capacidad. Finalmente, se empleó una velocidad de 0.9 C y la capacidad del electrodo no se vio alterada respecto a la obtenida para 22 C. Se observa que la eficiencia coulombica del sistema es menor para velocidades de carga y descarga lentas. Este fenómeno puede estar relacionado con la existencia de un proceso farádico adicional. La Figura 6.14 muestra la variación del potencial *vs.* tiempo a 0.9 C (0.2 mA). Se observa que existe un tiempo “extra” durante el proceso de carga en el que la corriente se invierte en un proceso farádico adicional. Debido a los grandes cambios de volumen a los que está sometido el electrodo de IB durante los procesos de sodiación-desodiación, es posible que el electrodo sufra una deslaminación a nivel interno durante el ciclado. Este hecho se vería acentuado cuando los procesos son lentos. La corriente farádica “extra” que se observa durante el proceso de carga podría ser debida a la oxidación del Al; al sufrir el cátodo esa deslaminación, parte del sustrato quedaría expuesto al electrolito y se oxidaría. En el Capítulo 3 se vio que el Al/C comenzaba a oxidarse a 2.8 V *vs.* Na⁺/Na en el NaI·3.3NH₃, este proceso podría aparecer a potenciales menos positivos por el hecho de que la capa protectora de carbón perteneciente al sustrato queda adherida al material carbonoso del electrodo de trabajo, quedando expuesta libremente la superficie del Al hacia el electrolito. Cabe destacar que, al abrir la celda electroquímica tras los procesos de carga y descarga, parte del material catódico estaba adherido al papel separador (Figura 6.15) este fenómeno se observó en repetidas ocasiones. Una estimación cruda de la energía y potencia específica de un electrodo basado en IB en el electrolito NaI·3.3NH₃ conduce a los valores de 216 Wh·kg⁻¹_{IB} para la energía específica y 2227 W·kg⁻¹_{IB} para la potencia específica (para una descarga realizada a 10 C). Estos resultados son comparables a los obtenidos por un sistema análogo de ion litio basado en un colorante tipo antraquinónico, empleando como electrolito 1 M LiPF₆ en una mezcla equimolar de carbonato de etileno, etil metil carbonato y dimetil carbonato.⁵

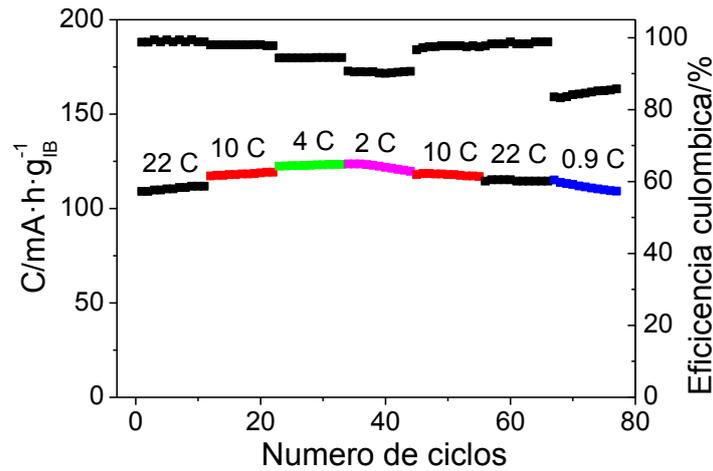


Figura 6.13. Ciclos de carga-descarga para un electrodo de IB de composición IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 en NaI·3.3NH₃ a diferentes densidades de corriente: 5 mA (22 C); 2.5 mA (10 C); 1 mA (4 C); 0.5 mA (2 C); 2.5 mA (10 C); 5 mA (22 C) y 0.2 mA (0.9 C). Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de dos electrodos Split cell a 4°C.

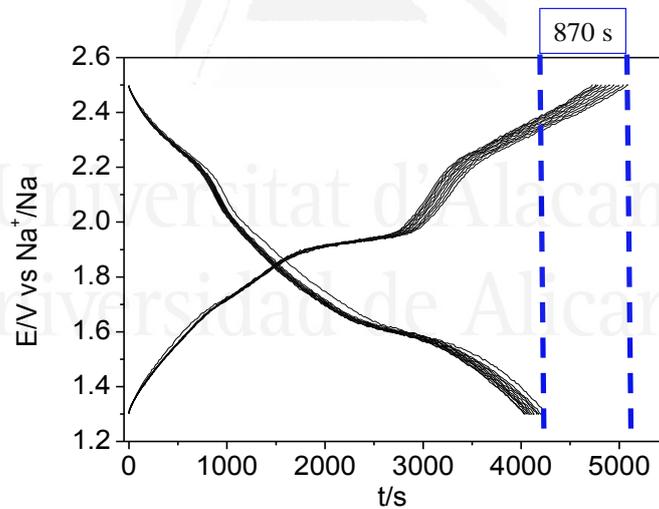


Figura 6.14. Ciclos de carga-descarga para un electrodo de IB de composición IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 en NaI·3.3NH₃ a 0.2 mA (0.9 C). Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de dos electrodos Split cell a 4°C.

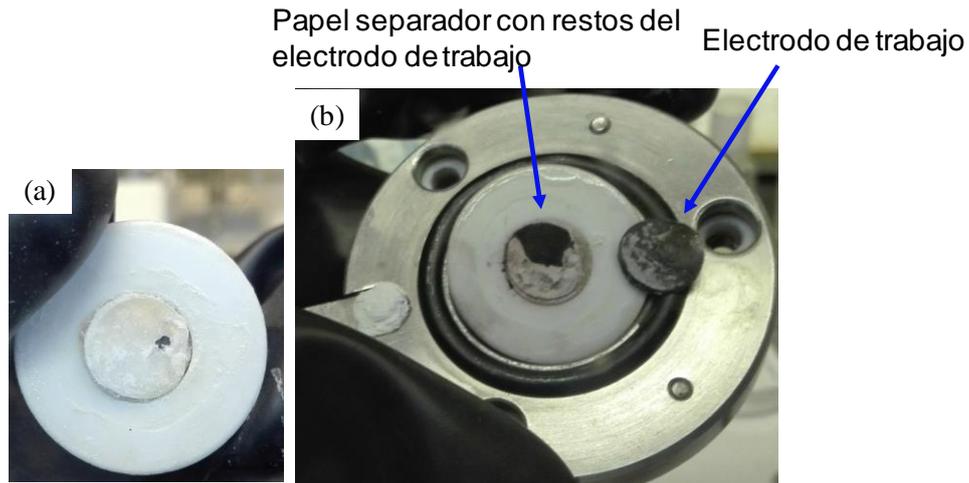


Figura 6.15. Imágenes fotográficas muestran el estado del electrodo de trabajo tras procesos de carga y descarga. La imagen (a) es el caso más general en el que el electrodo solo ha sufrido ciclos voltamétricos a velocidades de barrido elevadas. La imagen (b) es un electrodo de IB tras varios ciclos de carga-descarga.

Los experimentos anteriores plantean dudas acerca de la estabilidad mecánica del electrodo de IB. Con objeto de aumentar la estabilidad mecánica del electrodo se estudió la ciclabilidad de un electrodo de IB de composición IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 preparado con 0.08 mL (1.4 mg) de depósito sobre Al/C. Los experimentos se llevaron a cabo aplicando una densidad de corriente constante de 2.5 mA (10 C, $1790 \text{ mA} \cdot \text{g}_{\text{IB}}^{-1}$) (Figura 6.16).

Se observa en la Figura 6.16 que hay un aumento de la capacidad del electrodo durante los primeros ciclos, hecho que puede estar relacionado con una mejora del mojado del electrodo en los primeros minutos del experimento. Sin embargo, a partir del ciclo 150 la capacidad del electrodo comienza a descender. Incluso se puede apreciar en la figura un descenso más pronunciado de la capacidad hacia la mitad de experimento. Este comportamiento podría deberse a una pérdida de contacto parcial entre el electrodo y el sustrato, o bien entre las partículas del electrodo, o las dos. Como observaciones a destacar decir que tras los 1000 ciclos de carga y descarga, el electrodo de IB estaba completamente desprendido del sustrato de Al/C. La Figura 6.17 muestra una imagen del estado final del electrodo.

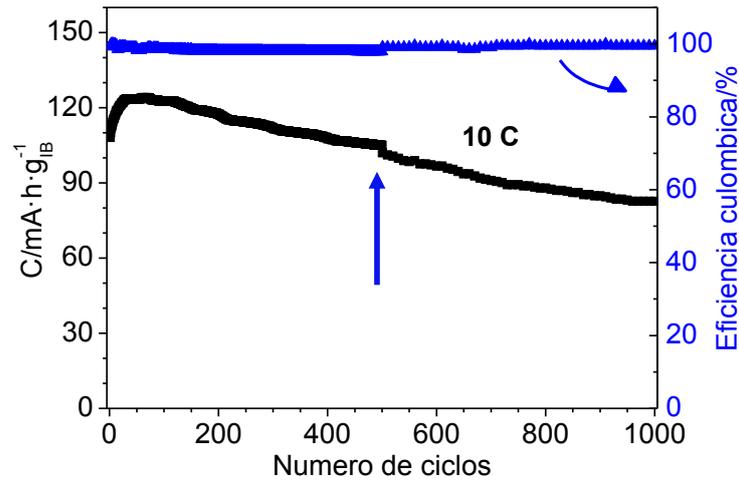


Figura 6.16. Estudio de la ciclabilidad (capacidad gravimétrica en función del número de ciclos de carga-descarga) de un electrodo de IB de composición IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 con 0.08 mL (1.4 mg) de depósito a 2.5 mA en el amoniato NaI·3.3NH₃ en una celda electroquímica de dos electrodos Split cell a 4 °C.

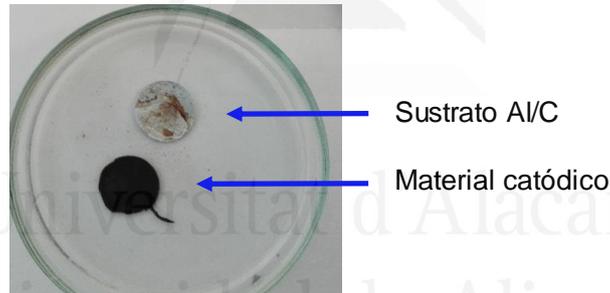


Figura 6.17. Electrodo de IB tras 1000 ciclos de carga-descarga para una densidad de corriente de 2.5 mA·cm⁻². La capa de material catódico estaba completamente desprendida del sustrato. Además, se debe destacar que en el sustrato no se aprecia la capa de carbón que recubre al Al.

La Figura 6.18 muestra cómo varía la morfología del voltagrama cíclico tras los 1000 ciclos de carga-descarga. Se observa que la capacidad del electrodo ha disminuido considerablemente y, la definición de los picos redox se ha perdido prácticamente por completo.

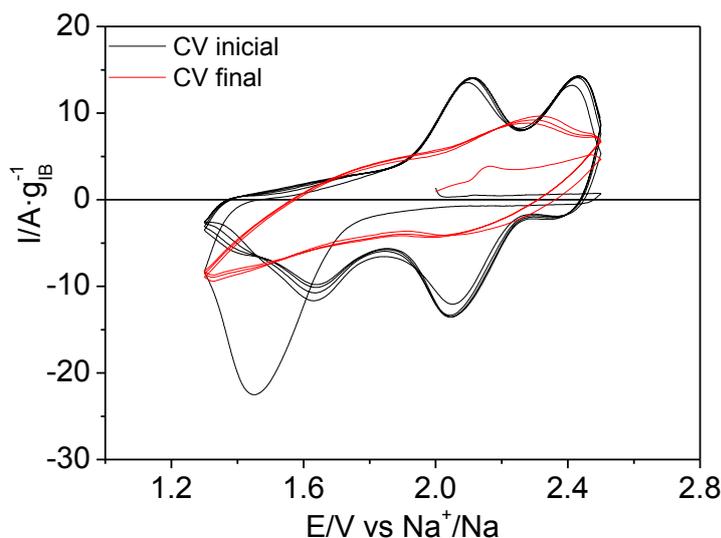


Figura 6.18. Comparación del voltagrama cíclico de un electrodo de IB de composición IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 con 0.08 mL (1.4 mg) de depósito sin ciclos de carga-descarga (voltagrama trazado en negro) y con 1000 ciclos de carga-descarga (voltagrama trazado en rojo).

A la vista de los resultados mostrados se puede decir que un electrodo basado en IB puede llegar a alcanzar una capacidad específica de hasta $120 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ para una velocidad de carga-descarga de 10 C ($2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), en el intervalo de potencial comprendido entre 1.3 V y 2.5 V (Figura 6.16). Este valor de capacidad corresponde con el 50 % de la capacidad teórica del material ($242 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$). Teniendo en cuenta que en la ventana de potencial de trabajo es probable que solo estén ocurriendo dos de los procesos redox del IB (la Figura 6.9 apunta a que para que ocurran los 4 procesos redox del IB, hay que alcanzar potenciales de alrededor de 0.4 V vs. Na^+/Na), se podría decir que se está alcanzando la capacidad máxima a la que puede llegar este electrodo, por lo que prácticamente está respondiendo todo el material activo del electrodo de trabajo. La pérdida de capacidad observada con el número de ciclos estaría relacionada con:

- a) El electrodo sufra una deslaminación interna debido a los grandes cambios de volumen que soporta durante los procesos de sodiación-desodiación. Esto puede provocar que las partículas pierdan el contacto entre ellas y también con el sustrato colector, lo que tendría como consecuencia una pérdida de la capacidad del electrodo. En la literatura encontramos que la deslaminación interna del electrodo de trabajo también podría estar ocasionada por una

recristalización de las partículas de IB durante los procesos de carga-descarga, ya que parte de la especie reducida podría volver a cristalizar en el interior del electrodo en el proceso de carga.²⁹ Este factor también puede ocasionar la pérdida de contacto de las partículas entre sí y con el sustrato colector de corriente. La Figura 6.19 muestra dos imágenes SEM del IB. La Figura 6.19(a) corresponde a partículas de IB antes de haber sido sometidas a procesos de carga-descarga. La imagen 6.19(b) muestra el IB tras dicho experimento. Se observa que el tamaño de las partículas ha aumentado tras el ciclado. Las imágenes mostradas son representativas de un conjunto de muestras.

- b) Otro factor que puede influir en la pérdida de capacidad podría estar relacionado con un secado parcial del electrolito durante el experimento. A pesar de que el ciclado se llevó a cabo a 4 °C, la densidad de corriente que se hace circular por el sistema es relativamente elevada, lo que puede provocar aumentos de la temperatura en el interior de la celda electroquímica de manera local. Teniendo en cuenta que el amoniato empleado tiene un punto de ebullición bajo, este podría evaporarse en algunos puntos formando cristales de NaI que podrían dificultar el transporte de iones en el sistema.

No obstante, a pesar del decaimiento de la capacidad del electrodo de IB con el ciclado, la capacidad y ciclabilidad de este material es comparable a la del los colorantes descritos en la literatura a día de hoy tanto para el Na como para el Li.^{5-7,29,30}

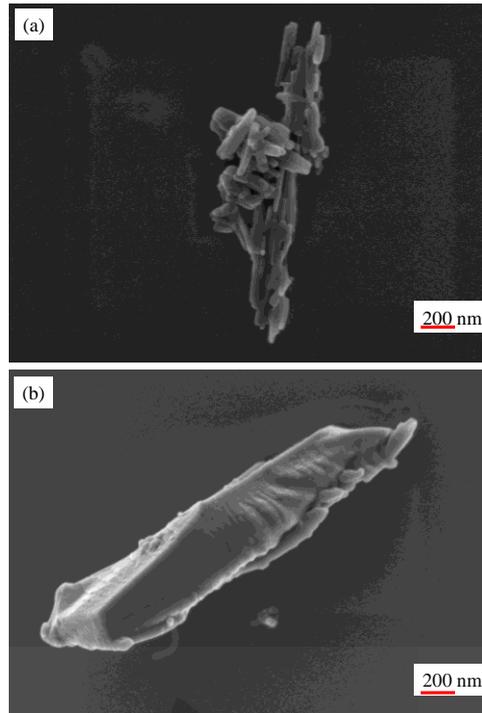


Figura 6.19. Imágenes SEM para partículas de IB: (a) antes de procesos de carga-descarga, (b) tras varios ciclos de carga-descarga.

Para mitigar la pérdida del amoniato por evaporación en experimentos de larga duración, se pueden emplear pilas de botón que están dotadas con un cierre más hermético. En el contexto de esta tesis se prepararon varias pilas de botón tipo 2032 para intentar paliar la fuga del amoniato. El cierre de las carcasas se realizó con una prensa hidráulica específica para el cierre de estos dispositivos de la casa MTI battery.³¹ La Figura 6.20 muestra varios viales que contienen pilas de botón con el sistema IB/NaI·3.3NH₃/Na. Para monitorear de forma simple la fuga de amoniato se colocó papel indicador de pH en cada uno de los viales. Como se observa, en la mayoría de los casos las pilas se han abierto debido a una sobrepresión interna, dada la elevada presión de vapor del amoniato a temperatura ambiente. Este experimento sugiere que para el diseño de dispositivos basados en amoniatos líquidos como electrolito, se debería utilizar un diseño de celda en bolsa, comúnmente conocido como *pouch cell*.

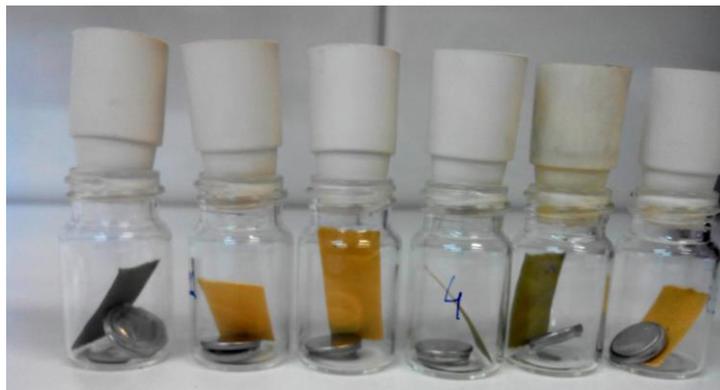


Figura 6.20. Pilas de botón para el sistema IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 || NaI·3.3NH₃ || Na dentro de viales cerrados con septum para mantener la hermeticidad. El papel indicador que hay en el interior de cada uno de ellos muestra cierta coloración verdosa, lo que indica fuga del electrolito. Tras unas horas, todas las pilas de botón se acabaron abriendo por la sobrepresión contenida en el interior de la celda.

6.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica para un electrodo basado IB.

Para profundizar en el estudio electroquímico de un electrodo de IB, se llevaron a cabo medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) sobre el sistema IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 || NaI·3.3NH₃ || Na. Se realizaron experimentos de EIS en función del número de ciclos de carga-descarga del electrodo de IB, y en función del potencial aplicado al electrodo de IB. En ambos casos se empleó un rango de frecuencias comprendido entre 100 kHz y 10 mHz y perturbaciones de ± 10 mV de amplitud.

La Figura 6.21 muestra los gráficos de Nyquist obtenidos a 2.2 V vs. Na⁺/Na en función del número de ciclos de carga-descarga a los que ha sido sometido el electrodo de IB. El espectro de impedancia se caracteriza por un semicírculo muy poco definido en la región de frecuencias altas junto con una línea recta de pendiente muy superior a 1 en la región de frecuencias más bajas (Figura 6.21(a)). El comportamiento a frecuencias bajas no se corresponde al comportamiento controlado por difusión (elemento de Warburg), sino que se trata de un comportamiento cuasicapacitivo.³² La Figura 6.21(b) muestra de forma aumentada la región de frecuencias altas, en la que se puede apreciar con mayor facilidad la variación del espectro con el número de ciclos del electrodo de IB.

Concretamente, se observa que hay una variación en el tamaño del semicírculo con el número de ciclos. Por ejemplo, si se compara el espectro negro (inicial) con el espectro rojo (tras 50 ciclos de carga y descarga) se aprecia una disminución sustancial del diámetro del semicírculo, es decir, disminuye el valor de la R_{tc} . Este comportamiento está relacionado con el aumento de mojabilidad del electrodo durante los primeros ciclos. Tras 100 ciclos de carga-descarga (espectro verde) el valor de la R_{tc} aumenta con tendencia a alcanzar el valor inicial, hasta alcanzar el ciclo 150 (espectro azul) en el que el valor de la R_{tc} es ligeramente superior a la inicial y llegándose a distinguir dos semicírculos en la región de frecuencias altas.

La Figura 6.22 muestra el gráfico de Nyquist tras 1000 ciclos de carga-descarga obtenido en las mismas condiciones. Se observa una variación abrupta en la morfología del espectro respecto a los anteriores (Figura 6.21). El espectro se caracteriza por semicírculo en la región de frecuencias altas en el que el valor de la R_e y el de la R_{tc} han aumentado considerablemente. Además, cabe destacar que en la zona de frecuencias bajas hay mucha dispersión de puntos en lugar de una línea recta.

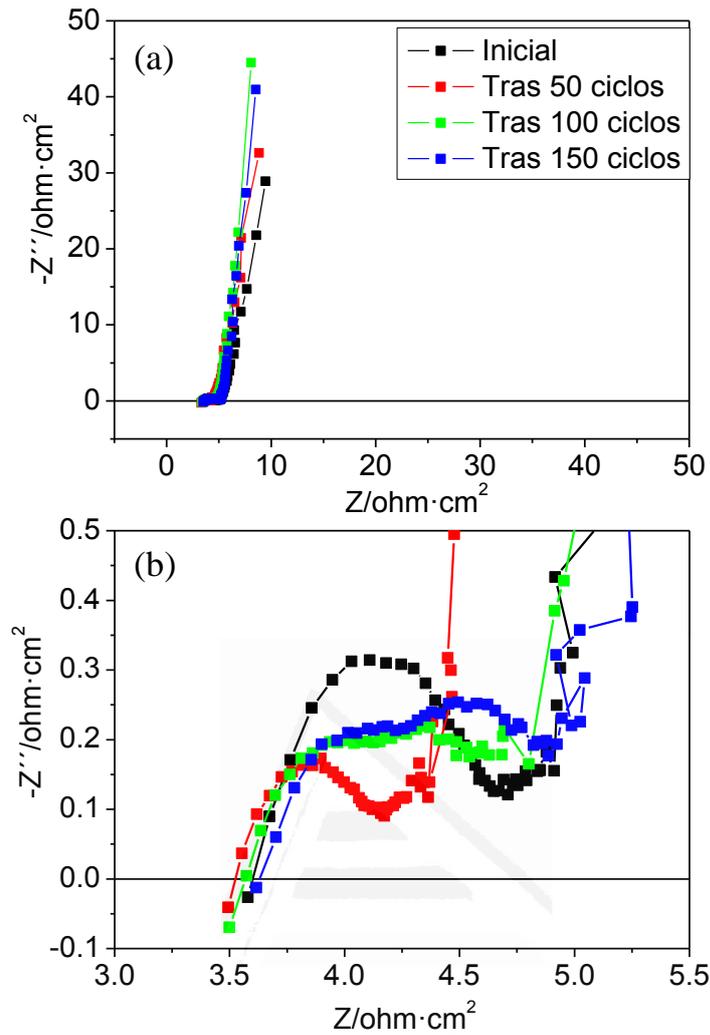


Figura 6.21. Espectros de impedancia obtenidos entre 100 kHz y 10 mHz y ± 10 mV de amplitud a un potencial constante de 2.2 V para un electrodo de IB de composición IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 en NaI·3.3NH₃ en una celda electroquímica de dos electrodos Split cell. Se muestra la variación del espectro de impedancia en función del número de ciclos de carga-descarga.

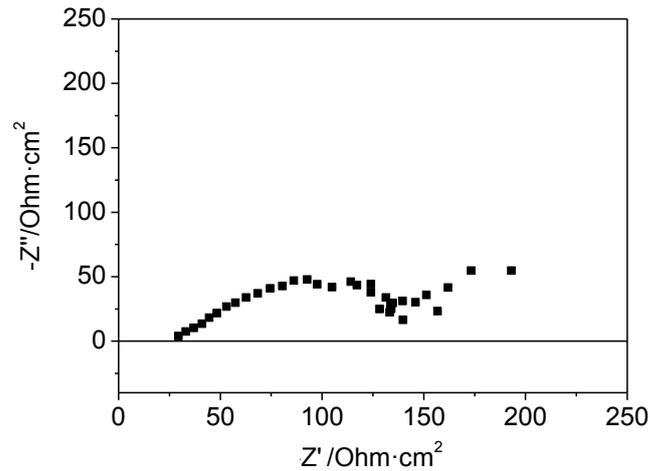


Figura 6.22. Gráfico de Nyquist tras 1000 ciclos de carga-descarga para un electrodo de IB.

Dado que el estado de carga de un electrodo depende fuertemente de su potencial, también se llevaron a cabo experimentos de EIS en un electrodo de IB en función de su potencial. Se obtuvieron espectros de impedancia para los potenciales de 2.5 V y 1.3 V vs. Na⁺/Na, y se comparó como varía la morfología de estos espectros con el obtenido a 2.2 V (correspondiente al de la Figura 6.21 en el estado inicial). En cada caso, el potencial fue estabilizado durante 2 min previo a la realización de las medidas. La Figura 6.23 muestra los gráficos de Nyquist obtenidos para cada uno de los potenciales citados. El espectro obtenido a 2.5 V es prácticamente coincidente con el obtenido a 2.2 V, en esta situación la batería está cargada (IB oxidado). Sin embargo, el espectro obtenido a 1.3 V (potencial en el que la batería está descargada, IB reducido) está desplazado hacia la derecha en el eje de impedancia real y se llega a distinguir con mayor facilidad un semicírculo en la región de frecuencias altas. En los tres espectros representados en la Figura 6.23 la región de frecuencias bajas se caracteriza por una línea recta de pendiente superior a uno.

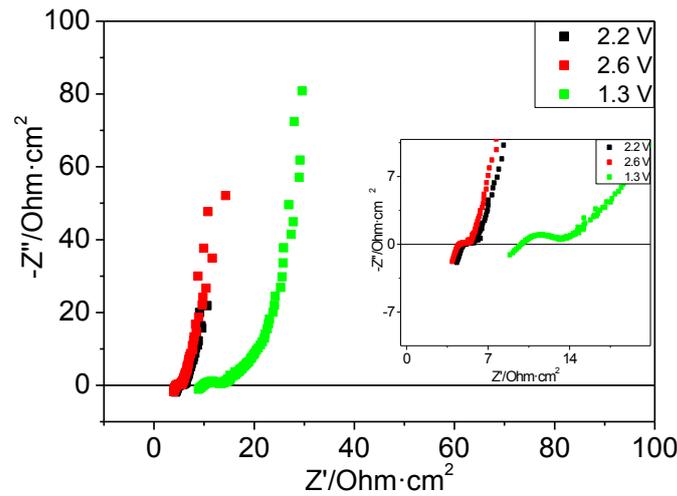


Figura 6.23. Espectros de impedancia obtenidos entre 100 kHz y 10 mHz y $\pm 10\text{mV}$ de amplitud para un electrodo de IB de composición IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 en $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ en una celda electroquímica de dos electrodos Split cell. Se muestra la variación del espectro de impedancia en función del potencial aplicado al electrodo.

Finalmente, se realizó el ajuste del circuito equivalente para el sistema descrito utilizando para ello el software *EIS Spectrum Analyser*.³³ La Figura 6.24(a) muestra el circuito eléctrico equivalente, compuesto por siete elementos: R1 que equivale a R_e , R2 y R3 que equivale a la R_{tc} del electrodo de Na y del IB, CPE1 y CPE2 “constant phase element”, relacionado con la capacidad del electrodo de Na y de IB, respectivamente, y W representa la impedancia de Warburg referida a la difusión de los iones Na^+ . La Figura 6.24(b) representa dos gráficos de Nyquist: los puntos rojos corresponden a los datos experimentales obtenidos del sistema objeto de estudio, la curva verde muestra el ajuste obtenido por el software citado. Cabe destacar que el ajuste en la zona de frecuencias bajas está sujeto a un error elevado. A este respecto sólo se han tomado con confianza los valores correspondientes de R_e y R_{tc} de los espectros mostrados en las Figuras 6.21 y 6.23. El valor de R_{tc} del Na se mantuvo prácticamente constante en todos los experimentos de EIS realizados (entre 1.5 y 2 $\Omega\cdot\text{cm}^2$). La Tabla 6.3 muestra los resultados obtenidos.

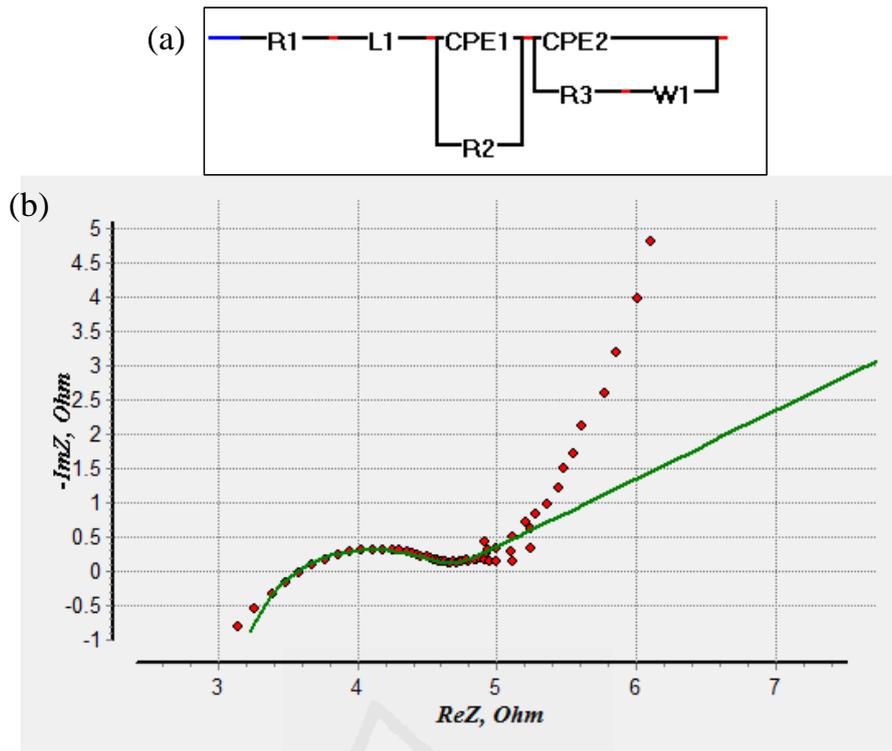


Figura 6.24. (a) Circuito equivalente del sistema IB | NaI·3.3NH₃ | Na. (b) Muestra la curva experimental (curva roja), junto con la curva obtenida tras el ajuste con el software (curva verde). El espectro experimental se obtuvo en un intervalo de frecuencias entre 100 kHz y 10 mHz y ± 10 mV de amplitud a 2.2 V.

Tabla 6.3. Valor de los parámetros R_e y R_{tc} para un electrodo de IB de 1 cm² de área en NaI·3.3NH₃.

Variación de R_e y R_{tc} con el número de ciclos (2.2 V)		
$R_e = 3.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (cte para los ciclos mostrados)		
Inicial		$R_{tc} = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$
Ciclo 50		$R_{tc} = 0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$
Ciclo 100		$R_{tc} = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$
Ciclo 150		$R_{tc} = 1.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$
Variación de R_e y R_{tc} en función del potencial del electrodo		
2.2 V	$R_e = 3.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{tc} = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$
2.6 V	$R_e = 5 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{tc} = 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$
1.3 V	$R_e = 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{tc} = 3 \Omega \cdot \text{cm}^2$

Los espectros de impedancia mostrados en las Figuras 6.21 y 6.23, se caracterizan por un semicírculo en la región de frecuencias altas con un diámetro pequeño en todos los casos, lo que indica que la R_{tc} tiene un valor bajo en todos los casos. Estos resultados

ponen de manifiesto la superioridad electroquímica del amoniato de $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ como electrolito de trabajo y de la buena interacción de este con el electrodo de IB. El comportamiento observado en la Figura 6.21(b) tras 150 ciclos (distinción de dos semicírculos), podría estar relacionado con una deslaminación del electrodo de IB debido a los grandes cambios de volumen a los que es sometido en los procesos de carga y descarga. Esta hipótesis se refuerza con el espectro de impedancia obtenido tras 1000 ciclos de carga-descarga (Figura 6.22), en el que se observa que el valor de la R_{ic} y el de la R_e han aumentado de manera considerable. No obstante, no se puede descartar un cambio de la interfase electrodo-disolución debido a la disolución parcial de la especie reducida del IB en el electrolito,³⁴ así como tampoco se puede descartar un secado en gran extensión del electrolito, debido a que durante el ciclado el sistema (cátodo|separador-electrolito|ánodo) puede calentarse localmente y provocar el secado del amoniato.

6.6 Estudio preliminar de un electrodo de IB en $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$.

Antes de concluir con el capítulo, se muestra la respuesta electroquímica de un electrodo de IB de composición IB/NTs (7/5):PVDF 90:10 en el amoniato $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de dos electrodos *Split cell* a 4°C empleando los límites de potencial desde 1.4 V hasta 3 V. La Figura 6.25(a) muestra la respuesta voltamétrica estacionaria a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (el electrodo fue previamente sometido a diez ciclos voltamétricos a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). En el voltograma mostrado se pueden distinguir tres picos anódicos localizados a 1.6 V, 2.5 V y 2.9 V, y cuatro picos catódicos localizados a 2.6 V, 1.75 V, 1.55 V y 1.2 V. El hecho de que se puedan diferenciar tres picos anódicos para el electrodo de IB en el amoniato de NaBF_4 , sugiere que en la ventana de potencial de trabajo pueden llegar a ocurrir hasta tres procesos de sodiación del IB. Si se hace una comparación del voltograma mostrado en la Figura 6.25(a) con el de la Figura 6.9(a) (electrodo de IB en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), se observa que los procesos redox se han desplazado hacia valores más positivos de potencial en el amoniato de NaBF_4 . La Figura 6.25(b) muestra varios ciclos de carga-descarga de un electrodo de IB en $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$ empleando una densidad de corriente

constante de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se observa que la capacidad puede alcanzar un valor de hasta $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Este ligero aumento de la capacidad respecto a la obtenida para el mismo electrodo en el amoniato de NaI (Figura 6.16), puede estar relacionada con que la ventana de potencial en este experimento es 300 mV más amplia. También influye la existencia de un nuevo par redox localizado a un potencial alto (2.9 V pico anódico 2.6 V pico catódico). Sin embargo, no se pudo obtener un elevado número de ciclos de carga y descarga para este sistema debido a la evaporación continua del electrolito, que tiene como consecuencia el secado del papel separador.

A la vista de los resultados se puede decir que el desplazamiento de los pares redox del electrodo de IB en el amoniato de $\text{NaBF}_4\cdot 2.5\text{NH}_3$ hacia valores más positivos, sugiere la posibilidad de diseñar un dispositivo con elevada densidad de energía, haciendo uso de un electrolito 5 veces más económico que un electrolito orgánico convencional. Sin embargo, la mayor limitación que presenta el amoniato de NaBF_4 es su elevada presión de vapor que incluso realizando los experimentos electroquímicos a temperaturas bajas (4°C), existen problemas graves de evaporación del electrolito durante los experimentos.

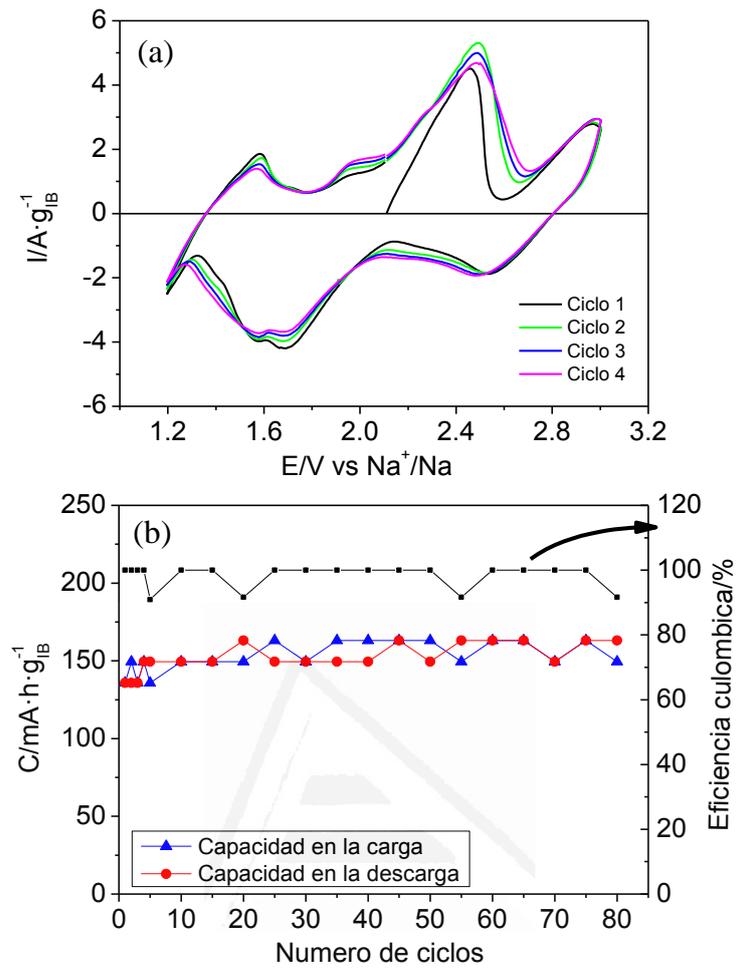


Figura 6.25. Respuesta electroquímica de un electrodo de IB de composición IB/NTs(7/5):PVDF 90:10 con 0.08 mL (1.4 mg) de depósito en el amoniato NaBF₄·2.5NH₃ en una celda electroquímica de dos electrodos Split cell a 4 °C: (a) voltametría cíclica a 5 mV·s⁻¹, (b) 80 ciclos de carga-descarga a 2.5 mA·cm⁻².

6.7. Conclusiones.

Tras la secuencia de resultados mostrados en este capítulo se obtienen las siguientes conclusiones:

1. Se ha demostrado el uso de un compuesto orgánico tipo antraquinónico, como es el azul de indantrona, como material activo en el cátodo para una batería recargable de metal sodio basada en un electrolito de amoníaco líquido ($\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ y $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$). Este material presenta varias ventajas como que es económico, ecológico, muy estable en condiciones ambientales y ofrece una elevada capacidad teórica de más de $240 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Además, dado que los grupos cetónicos que presenta este material son químicamente lábiles, no es necesario ningún tipo de procesado previo para la activación de los centros redox, este proceso ocurre durante la primera reducción del IB. Esto simplifica y reduce el coste en un eventual proceso de escalado.
2. Se ha demostrado que los aditivos empleados en la formulación del electrodo de trabajo (aditivo conductor y aglomerante), repercuten en la respuesta electroquímica del electrodo de IB, al igual que el modo de preparación del mismo.
3. Para poder observar los 4 procesos redox del IB asociados a los 4 grupos C=O que hay en la molécula hay que alcanzar 0.4 V como límite de potencial negativo. Sin embargo, alcanzar potenciales tan negativos trae como consecuencia una gran desestabilización mecánica del electrodo, debido a los grandes cambios de volumen asociados a los procesos de inserción-desinserción de Na. Adicionalmente, se puede potenciar la disolución de la especie reducida del IB, que empezó a manifestar su solubilidad alrededor de 1.6 V. El hecho de que no se puedan alcanzar valores de potencial más negativos que 1.3 V para el ciclado del electrodo, limita el uso de la capacidad teórica del IB.
4. Se ha mostrado que los procesos redox involucrados en este compuesto son muy reversibles. Este hecho no es debido solamente a que la cinética de los procesos redox en el IB sea rápida, sino que también está reforzado por la elevada concentración de iones Na^+ presentes en el electrolito $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$,

que incluso para velocidades tan elevadas como $2500 \text{ mA}\cdot\text{g}_{\text{IB}}^{-1}$, no hay agotamiento del Na^+ en el electrolito embebido en el sólido. Este hecho brinda la posibilidad de diseñar dispositivos con elevada densidad de energía y potencia.

5. El electrodo de IB optimizado puede realizar 1000 ciclos de carga-descarga alcanzando una capacidad de hasta $120 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, para una velocidad de 10 C que es equivalente a $1790 \text{ mA}\cdot\text{g}_{\text{IB}}^{-1}$, manteniendo una eficiencia culómbica cercana al 100%. Estos valores son comparables e incluso superiores a los que hay descritos a día de hoy en la literatura tanto para baterías de ion Li como de ion Na.^{6,7,16,29,30}
6. Con el valor de capacidad obtenido en los experimentos de carga-descarga y teniendo en cuenta que en la ventana de potencial en las que se realizan los experimentos tan solo se dan dos de los procesos redox asociados al IB, se puede decir que el material activo contenido en el electrodo de trabajo está respondiendo prácticamente por completo.
7. Si se compara la respuesta electroquímica de un electrodo basado en IB con respecto a uno basado en PAQS o en AQ, se observa que el IB es un compuesto mucho más prometedor como material activo, ya que presenta varias ventajas:
 - a. El proceso de oxidación ocurre a potenciales más positivos, y los de reducción pueden alcanzar potenciales más negativos. El electrodo de IB presenta un rango de potenciales de trabajo de hasta 2.4 V mientras que el del PAQS es de tan solo 1.4 V, por lo que un dispositivo basado en IB presentará mayor densidad de energía que uno basado en PAQS y la AQ.
 - b. La especie reducida del IB no presenta una solubilidad excesiva en el electrolito de trabajo, mientras que esto si ocurre en el caso del PAQS y la AQ.
8. Una de las ventajas más relevantes del IB como material catódico es que el proceso de síntesis asociado es sencillo, económico y fácilmente escalable.

6.8. Bibliografía.

- (1) Haiyan, C.; Michel, A.; Gilles, D.; Franck, D.; Philippe, P.; Jean-Marie, T. From Biomass to a Renewable $\text{Li}_x\text{C}_6\text{O}_6$ Organic Electrode for Sustainable Li-Ion Batteries. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 348–355.
- (2) Chen, H.; Armand, M.; Courty, M.; Jiang, M.; Grey, C. P.; Dolhem, F.; Tarascon, J.-M.; Poizot, P. Lithium Salt of Tetrahydroxybenzoquinone: Toward the Development of a Sustainable Li-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8984–8988.
- (3) Zhu, X.; Liu, X.; Deng, W.; Xiao, L.; Yang, H.; Cao, Y. Perylenediimide Dyes as a Cheap and Sustainable Cathode for Lithium Ion Batteries. *Mater. Lett.* **2016**, *175*, 191–194.
- (4) Zhao, Q.; Lu, Y.; Chen, J. Advanced Organic Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601792.
- (5) Ai, W.; Zhou, W.; Du, Z.; Sun, C.; Yang, J.; Chen, Y.; Sun, Z.; Feng, S.; Zhao, J.; Dong, X.; et al. Toward High Energy Organic Cathodes for Li-Ion Batteries: A Case Study of Vat Dye/Graphene Composites. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1603603.
- (6) Lee, J.; Park, M. J. Tattooing Dye as a Green Electrode Material for Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602279.
- (7) Luo, W.; Allen, M.; Raju, V.; Ji, X. An Organic Pigment as a High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400554.
- (8) Wu, C.; Tong, X.; Ai, Y.; Liu, D. S.; Yu, P.; Wu, J.; Wang, Z. M. A Review: Enhanced Anodes of Li/Na-Ion Batteries Based on Yolk–Shell Structured Nanomaterials. *Nano-Micro Lett.* **2018**, *10*, 40.
- (9) Chandra, M.; Shukla, R.; Rashid, M.; Gupta, A.; Basu, S.; Dhaka, R. S. Synthesis and Physical Properties of Na_xTO_2 (T = Mn, Co) Nanostructures for Cathode Materials in Na-Ion Batteries. *Mater. Res. Bull.* **2018**, *105*, 178–183.
- (10) Minah, L.; Jihyun, H.; Haegyem, K.; Hee-Dae, L.; Baek, C. S.; Kisuk, K.; Beum, P. C. Lithium-Ion Batteries: Organic Nanohybrids for Fast and Sustainable Energy Storage. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2608.
- (11) Wang, S.; Wang, L.; Zhang, K.; Zhu, Z.; Tao, Z.; Chen, J. Organic $\text{Li}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$ Nanosheets for Lithium-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4404–4409.
- (12) Hua, W.; Pengfei, H.; Jie, Y.; Guangming, G.; Lin, G.; Xiaodong, C. Renewable-Juglone-Based High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2348–2354.
- (13) Franco Brunello. *The Art of Dyeing in the History of Mankind*; Poza, N., Ed.; VICENZA, 1973.
- (14) Booth, G.; Heinrich Zollinger; McLaren, K.; Gibbard Sharples, W.; Westwell, A. *Dyes, General Survey*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co Weinheim, 2000.
- (15) Chen, X.; Wang, H.; Yi, H.; Wang, X.; Yan, X.; Guo, Z. Anthraquinone on Porous Carbon Nanotubes with Improved Supercapacitor Performance. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8262–8270.
- (16) Ai, W.; Zhou, W.; Du, Z.; Sun, C.; Yang, J.; Chen, Y.; Sun, Z.; Feng, S.; Zhao, J.; Dong, X.; et al. Toward High Energy Organic Cathodes for Li-Ion Batteries: A Case Study of Vat Dye/Graphene Composites. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1603603.
- (17) Ai, W.; Du, Z. Z.; Liu, J. Q.; Zhao, F.; Yi, M. D.; Xie, L. H.; Shi, N. E.; Ma, Y. W.; Qian, Y.; Fan, Q. L.; et al. Formation of Graphene Oxide Gel via the π -Stacked Supramolecular Self-Assembly. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12204–12209.
- (18) Deng, W.; Liang, X.; Wu, X.; Qian, J.; Cao, Y.; Ai, X.; Feng, J.; Yang, H. A Low Cost, All-Organic Na-Ion Battery Based on Polymeric Cathode and Anode. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2671.
- (19) Xu, W.; Read, A.; Koech, P. K.; Hu, D.; Wang, C.; Xiao, J.; Padmaperuma, A. B.; Graff, G. L.; Liu, J.; Zhang, J. G. Factors Affecting the Battery Performance of Anthraquinone-Based Organic Cathode Materials. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4032–4039.
- (20) Miroshnikov, M.; Divya, K. P.; Babu, G.; Meiyazhagan, A.; Reddy Arava, L. M.; Ajayan, P. M.; John, G. Power from Nature: Designing Green Battery Materials from Electroactive Quinone Derivatives and Organic Polymers. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 12370–12386.
- (21) Mai, L.; Tian, X.; Xu, X.; Chang, L.; Xu, L. Nanowire Electrodes for Electrochemical Energy Storage Devices. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11828–11862.
- (22) Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3529–3614.
- (23) Gao, P.; Xie, Z.; Ouyang, C.; Tao, T.; Wu, X.; Huang, Q. Electrochemical Characteristics and Interfacial Contact Resistance of Ni-P/TiN/PTFE Coatings on Ti Bipolar Plates. *J. Solid State Electrochem.* **2018**, *22*, 1971–1981.
- (24) Veeramuneni, S.; Drelich, J.; Miller, J. D.; Yamauchi, G. Hydrophobicity of Ion-Plated PTFE

- Coatings. *Prog. Org. Coatings* **1997**, *31*, 265–270.
- (25) Zheng, X.; Dong, C.; Huang, B.; Lu, M. Effects of Conductive Carbon on the Electrochemical Performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Composites. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 9869–9880.
- (26) George, C.; Morris, A. J.; Modarres, M. H.; De Volder, M. Structural Evolution of Electrochemically Lithiated MoS_2 Nanosheets and the Role of Carbon Additive in Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7304–7310.
- (27) Sheem, K.; Lee, Y. H.; Lim, H. S. High-Density Positive Electrodes Containing Carbon Nanotubes for Use in Li-Ion Cells. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 1425–1430.
- (28) Banda, H.; Damien, D.; Nagarajan, K.; Raj, A.; Hariharan, M.; Shaijumon, M. M. Twisted Perylene Diimides with Tunable Redox Properties for Organic Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1701316.
- (29) Yang, G.; Bu, F.; Huang, Y.; Zhang, Y.; Shakir, I.; Xu, Y. In-Situ Growth and Wrapping of Aminoanthraquinone Nanowires within 3D Graphene Framework as High-Performance Foldable Organic Cathode for Lithium Ion Batteries. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3419–3426.
- (30) Yuan, C.; Wu, Q.; Shao, Q.; Li, Q.; Gao, B.; Duan, Q.; Wang, H. guo. Free-Standing and Flexible Organic Cathode Based on Aromatic Carbonyl Compound/Carbon Nanotube Composite for Lithium and Sodium Organic Batteries. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *517*, 72–79.
- (31) MTI battery <http://www.mtixtl.com/CompactHydraulicCrimpingMachineOneforAllButtonCells-MSK-110.aspx>.
- (32) Song, J.; Bazant, M. Z. Effects of Nanoparticle Geometry and Size Distribution on Diffusion Impedance of Battery Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A15–A24.
- (33) Aliaksandr.,B.;Genady,R.EISSpectrumAnalyser
<http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/program/program.htm>.
- (34) Huet, F. A Review of Impedance Measurements for Determination of the State-of-Charge or State-of-Health of Secondary Batteries. *J. Power Sources* **1998**, *70*, 59–69.

Capítulo 7. Nanoestructuras de TiO_2 para
baterías de ion Na en el electrolito
 $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

7.1. Introducción.....	331
7.2. Efecto de las condiciones de anodizado en la morfología de los NTs-TiO ₂	333
7.3. Caracterización física de los NTs-TiO ₂	335
7.3.1. Difracción de Rayos X	335
7.3.2. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión.....	336
7.4. Estimación de la masa activa de un electrodo basado en NTs-TiO ₂	340
7.5. Estudio del comportamiento electroquímico de un electrodo de NTs-TiO ₂	346
7.5.1. Efecto del electrolito en la respuesta electroquímica de un electrodo de NTs-TiO ₂ : electrolito inorgánico vs. electrolito orgánico.....	347
7.5.2. Efecto de las condiciones de anodizado	350
7.5.3. Efecto del tratamiento térmico.....	353
7.6. Ciclos de carga-descarga para un electrodo de NTs-TiO ₂	355
7.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica en un electrodo de NTs-TiO ₂	358
7.8. Caracterización electroquímica de otras nanoestructuras de TiO ₂	363
7.9. Conclusiones.....	366
7.10. Bibliografía.....	368

7.1. Introducción.

La búsqueda de materiales efectivos y económicos destinados al uso de baterías recargables tanto de metal como de ion sodio sigue siendo una prioridad para la comunidad científica.¹⁻³ El dióxido de titanio (TiO₂) es un material versátil que se emplea en múltiples aplicaciones tecnológicas incluyendo saneamiento medioambiental (purificación del agua y del aire)⁴, en aplicaciones fotovoltaicas como en algunas células solares de tercera generación^{5,6} y también, para la producción y acumulación de energía.⁷ La Figura 7.1 muestra un esquema de las principales aplicaciones.⁸

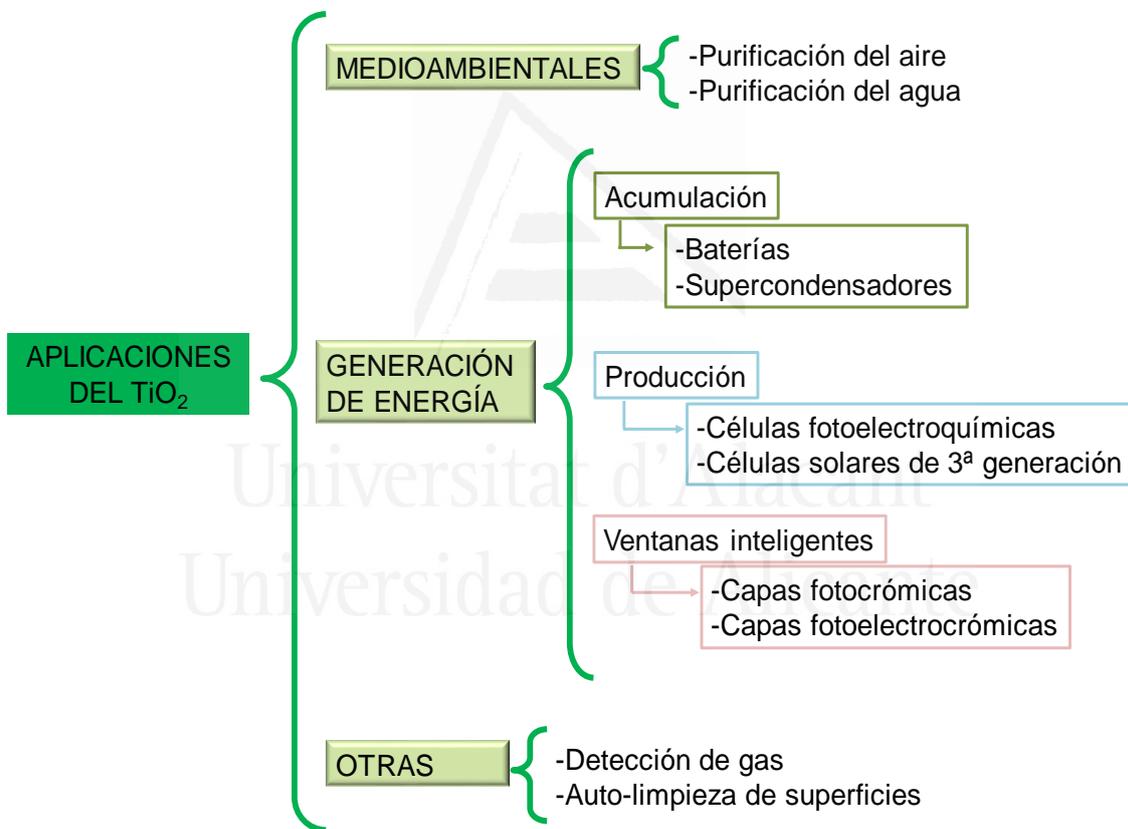


Figura 7.1. Esquema de las principales aplicaciones de las nanoestructuras de TiO₂.

El TiO₂ es un material con multitud de ventajas; es químicamente estable, es un material ecológico, económico debido a su abundancia en la corteza terrestre, no es tóxico y es fácilmente procesable. Estos beneficios hacen del TiO₂ un candidato prometedor para los dispositivos de producción y almacenamiento de energía. En el año 1979, se comenzó a describir el uso del TiO₂ en celdas primarias de ion Li,⁹ y es que el TiO₂ es uno de los pocos óxidos de metales de transición que puede intercalar iones Li a bajos potenciales (~1.5 V vs. Li⁺/Li). Dado el éxito que mostró el TiO₂ como material anódico en baterías de ion Li, no se tardó demasiado en comenzar a estudiarlo como material de inserción en las baterías de ion Na. La coordinación octaédrica de los átomos de Ti en el TiO₂ permite que su estructura esté compuesta por túneles y caminos adecuados para una rápida y eficiente inserción de iones Na.¹⁰ Esto trae como consecuencia pequeños cambios de volumen (< 4%) en la estructura del TiO₂ durante los procesos de inserción y desinserción de Na, es decir, durante los procesos de carga y descarga de la batería, lo que brinda la posibilidad de diseñar electrodos mecánicamente estables. En el año 2011, Xiong y col. reportaron por primera vez el uso de nanotubos de TiO₂ amorfo como ánodo en baterías de ion Na.¹¹ Desde entonces, diversas nanoestructuras de TiO₂ han ido surgiendo como candidatas prometedoras para tal aplicación en todas sus fases polimórficas estables como anatasa, rutilo y brookita.¹²⁻¹⁷ Sin embargo, el uso del TiO₂ no se limita solamente a sus fases polimórficas sino que también encontramos en la literatura multitud de artículos donde se describe el uso del TiO₂ en diferentes morfologías, como nanopartículas,¹⁸⁻²⁰ nanobarras,²¹⁻²³ nanofibras,²⁴ nanotubos,^{25,26} etc. En lo que respecta a los electrodos basados en nanotubos de TiO₂ se reportan valores de capacidad de entre 70 y 250 mA·h·g⁻¹, en el contexto de las baterías de ion Na, para velocidades de carga/descarga desde 10 C hasta 0.3 C para formulaciones de electrodos que contienen aditivos conductores y aglomerantes. Por otro lado, a pesar de que se han realizado grandes esfuerzos en la síntesis de electrodos de TiO₂ en sus diferentes fases y morfologías con objeto de optimizar el valor de la capacidad del dispositivo, un esfuerzo significativamente menor se ha realizado en testear estos electrodos en diferentes tipos de electrolitos. Gran parte de las investigaciones se centran en el uso del electrolitos orgánicos con disolventes apróticos y, en los últimos años, también se han empleado algunos líquidos iónicos.²⁷⁻³³

En este capítulo se muestra el comportamiento electroquímico de electrodos basados en nanotubos de TiO₂ amorfo (NTs-TiO₂) que han sido sintetizados por un proceso de anodizado. Se mostrará también qué efecto tiene la variación de los parámetros

del proceso de anodizado en la morfología de los nanotubos y en la respuesta electroquímica de los mismos. Por otro lado, se presentará un estudio comparativo de la respuesta electroquímica de un electrodo de NTs-TiO₂ en dos electrolitos. En concreto, se compararán resultados de carga/descarga en el electrolito inorgánico NaI·3.3NH₃ frente a un electrolito orgánico comúnmente empleado en la literatura de baterías de Na: 1 M NaClO₄ en propilencarbonato (PC). En este capítulo también se muestra la respuesta electroquímica de un electrodo de NTs-TiO₂ cristalizado en su fase anatasa. Finalmente, se mostrará la respuesta electroquímica de electrodos basados en otras nanoestructuras de TiO₂ como nanopartículas, nanohilos de rutilo y de un electrodo con estructura jerárquica, esto es, con nanoobjetos de dos tamaños marcadamente diferentes. La preparación de los electrolitos y las diferentes nanoestructuras de TiO₂ viene detallada en el Capítulo 2.

7.2. Efecto de las condiciones de anodizado en la morfología de los NTs-TiO₂.

La familia de los NTs-TiO₂ preparada por anodizado de una lámina de Ti ha sido dividida en tres generaciones en función del electrolito empleado en el proceso de fabricación. En la primera generación, la longitud de los NTs se limitaba a 500 nm y se empleaban electrolitos acuosos con HF.³⁴ En la segunda generación la longitud de los NTs llegó a alcanzar unas pocas micras de longitud, en este caso se ajustaba el pH del electrolito con una disolución tampón.³⁵ Finalmente, la tercera generación implicó el uso de electrolitos no acuosos en los que se emplean disolventes orgánicos como etilenglicol y glicerol y sales que contienen iones F⁻. Los NTs generados con estos electrolitos llegan a alcanzar longitudes de 10 micras y se han podido fabricar de hasta 1 mm.³⁶⁻³⁸ Los NTs-TiO₂ generados con la tercera generación de electrolitos forma estructuras muy organizadas que están orientadas verticalmente sobre el sustrato de Ti. El proceso de anodizado está controlado por varios parámetros que afectan a la morfología final del nanotubo como son el voltaje de anodizado aplicado, el tiempo de anodizado empleado y la concentración de NH₄F presente en el electrolito. A continuación, se va a describir brevemente el mecanismo de formación de los nanotubos de TiO₂ y cómo afectan las condiciones citadas anteriormente a la morfología del nanotubo y consecuentemente, a la electroquímica del electrodo. Se mostrarán resultados electroquímicos obtenidos para el

NaI·3.3NH₃, 1 M NaClO₄/PC y en algunos casos para el 1 M NaTf/DME (NaCF₃SO₃ en dimetoxietano).

La Figura 7.2 muestra de manera esquemática la variación de corriente frente al tiempo durante el proceso de anodizado. Se observa que el gráfico queda dividido en tres zonas. En la zona I es donde se comienza a formar la capa de óxido y va acompañado por una caída abrupta de la corriente. Tras la formación de la capa inicial de óxido, los aniones O²⁻ migran a través de la capa de TiO₂ hasta llegar a la interfase Ti/óxido donde reaccionan con el metal para formar el TiO₂. Mientras, en el cátodo se produce H₂. En la zona II se comienzan a formar poros de diferente tamaño sobre la superficie del metal, los iones F⁻ comienzan a disolver el TiO₂ y el Ti(OH)₄, lo que provoca un aumento de la corriente. Además, los iones Ti⁴⁺ migran hacia la interfase TiO₂-electrolito para formar las especies solubles [TiF₆]²⁻. Finalmente, en la zona III se alcanza una situación estacionaria en la que tiene lugar el crecimiento del tubo.

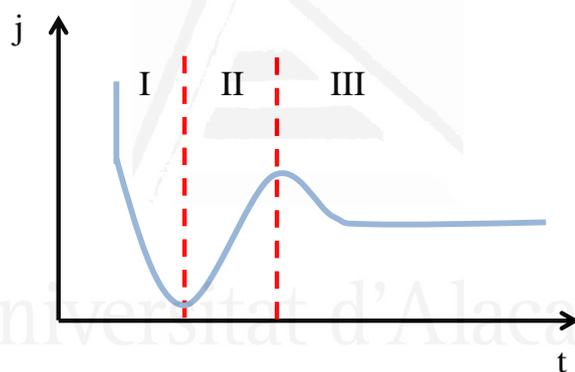


Figura 7.2. Representación del gráfico corriente-tiempo obtenido durante el proceso de anodizado.

Como se ha mencionado, los factores durante el proceso de anodizado repercuten en la morfología del NTs-TiO₂, por ejemplo, la disolución química del óxido está determinada por la concentración de iones F⁻; al aumentar la concentración de F⁻ aumenta la disolución química del óxido, favoreciendo el electropulido del metal. Por el contrario, a bajas concentraciones de F⁻ se forman capas de óxido compactas. En ambos casos la capacidad del electrodo disminuye. Por otro lado, encontramos en la bibliografía que un aumento del voltaje de anodizado da lugar a un aumento del diámetro interno del tubo y,

parcialmente, disminuye la longitud de este. Finalmente, otro parámetro a determinar en el proceso de anodizado es el tiempo, por el que varía la longitud del tubo linealmente. Si el tiempo de anodizado es muy largo, se pueden llegar a formar estructuras irregulares en la superficie de los NTs, las paredes de los nanotubos se van haciendo delgadas y pueden llegar a colapsar.

7.3. Caracterización física de los NTs- TiO_2 .

7.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Se muestra en esta sección el patrón de difracción de nanotubos de TiO_2 sintetizados por anodizado bajo las condiciones de 1h, 40 V y una concentración de 0.15 M de NH_4F en la disolución precursora. Este electrodo fue tratado térmicamente a 500 °C durante una hora en atmósfera de aire con objeto de obtener la estructura cristalina anatasa.³⁹ La Figura 7.3 muestra el patrón de difracción obtenido.

El patrón de DRX de la Figura 7.3 muestra dos picos característicos de la estructura anatasa; a 25° correspondiente al plano (101), y a 62.8° para el plano (211).⁴⁰ Los picos del difractograma son intensos y estrechos, lo que indica que existe un elevado grado de cristalinidad y una gran dimensión de dominios ordenados.

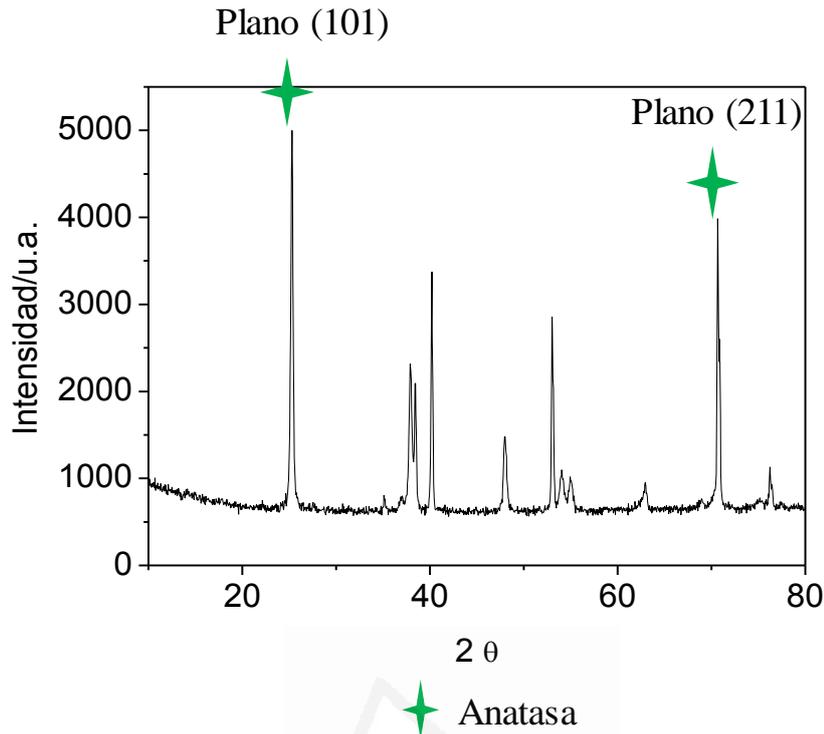


Figura 7.3. Patrón de difracción de Rayos X para un electrodo de NTs-TiO₂ cristalizado a 500 °C. Los asteriscos marcan los picos característicos de la anatasa, el resto corresponde al sustrato de Ti.

7.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

Las técnicas de SEM y TEM fueron empleadas para caracterizar la morfología y microestructura de las diferentes nanoestructuras de TiO₂ preparadas. Las imágenes SEM muestran que los NTs están alineados y bien organizados. La Figura 7.4 corresponde a una vista de perfil de un electrodo de NTs-TiO₂. Independientemente del tiempo de anodizado, los NT-TiO₂ se caracterizan por paredes delgadas con un diámetro interno de unos 100 nm aproximadamente y un espesor de pared de unos 15 nm. La longitud de los NTs varía con el tiempo de anodizado siendo de unas 3 μm para una hora y 12 μm para 5 horas. Como se ha comentado en la introducción, el tamaño del poro y el espesor de la pared del mismo depende del voltaje de anodizado, mientras que la longitud del tubo depende del tiempo de anodizado hasta llegar a un valor máximo.⁴¹

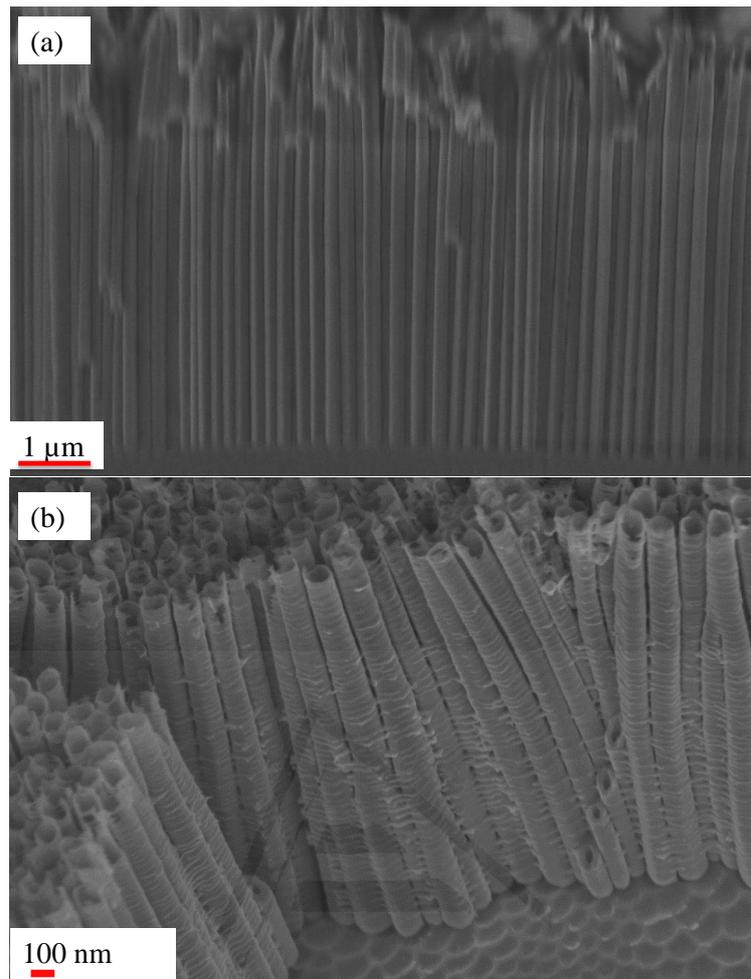


Figura 7.4. Imágenes SEM y FE-SEM del perfil de un electrodo de nanotubos de TiO_2 sintetizado bajo las condiciones de 1 h, 40 V y 0.15 M $[NH_4F]$ a diferentes magnificaciones ((a) y (b)).

La Figura 7.5 muestra vistas superiores de un electrodo de NTs- TiO_2 . Se puede observar el pequeño espesor de las paredes del tubo y cómo estas estructuras tienden a ordenarse en fajos.

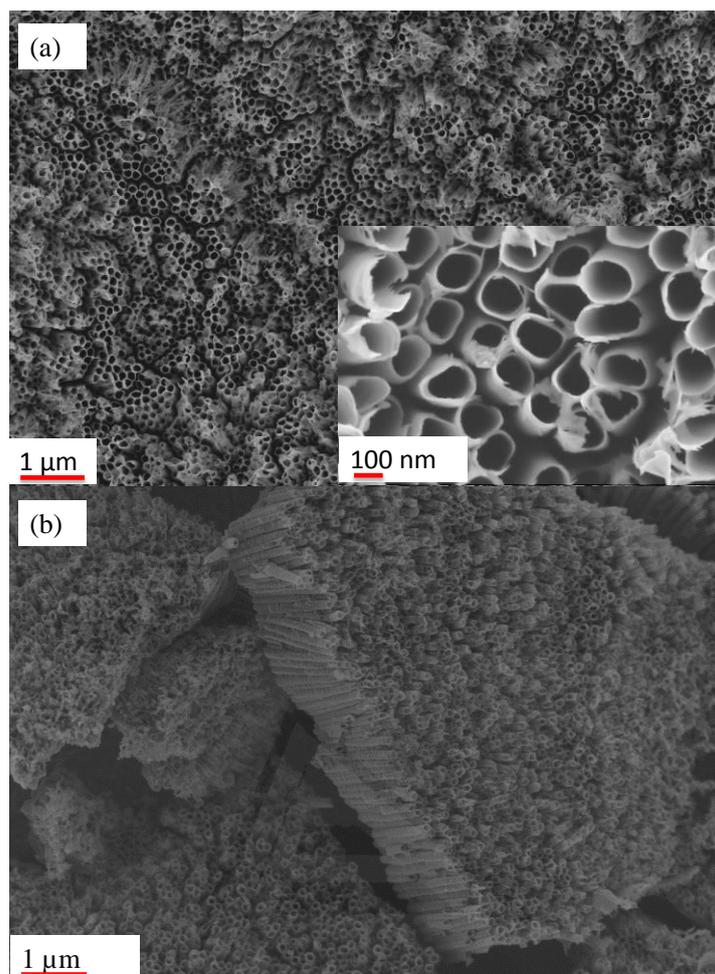


Figura 7.5. Imágenes SEM y FE-SEM de la superficie de un electrodo de nanotubos de TiO_2 sintetizado bajo las condiciones de 1 h, 40 V y 0.15 M de $[\text{NH}_4\text{F}]$ a diferentes magnificaciones ((a) y (b)).

La Figura 7.6 muestra imágenes FE-SEM para NTs- TiO_2 sintetizados bajo las condiciones de 1 h, 40 V y diferentes concentraciones de NH_4F (a mayores concentraciones de F^- aumenta la disolución química del óxido). Como se puede observar en las imágenes, una variación en la concentración de iones F^- influye en la compacidad de las nanoestructuras generadas: a menor concentración de iones F^- más compacta es la capa de NTs. Por el contrario, si la concentración de fluoruro es muy elevada, se favorece la disolución del óxido de titanio durante el anodizado y las bocas de los nanotubos no quedan bien definidas.

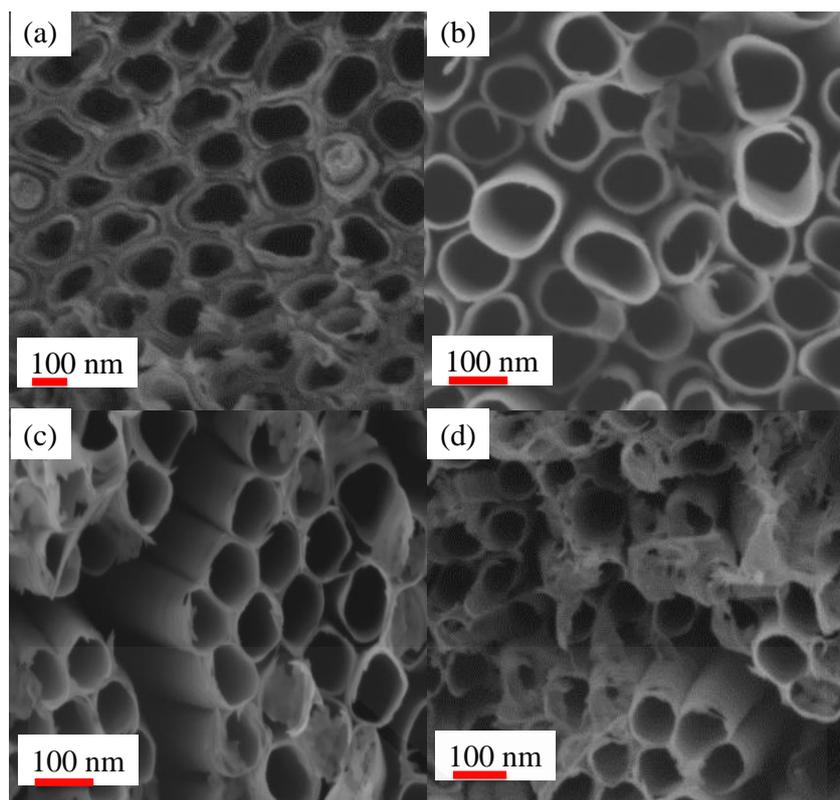


Figura 7.6. Imágenes SEM para varios electrodos de nanotubos de TiO_2 sintetizados bajo las condiciones de 1 h, 40 V y una concentración de $[\text{NH}_4\text{F}]$ de (a) 0.05 M, (b) 0.15 M, (c) 0.25 M y (d) 0.50 M.

Finalmente, la Figura 7.7 corresponde a imágenes TEM de muestras de NTs- TiO_2 . Se puede observar como el espesor de la pared de los nanotubos no es homogéneo en toda la longitud del mismo, siendo menor en la parte superior del NT y mayor en la parte inferior, cerca del sustrato de titanio (base de los NTs).

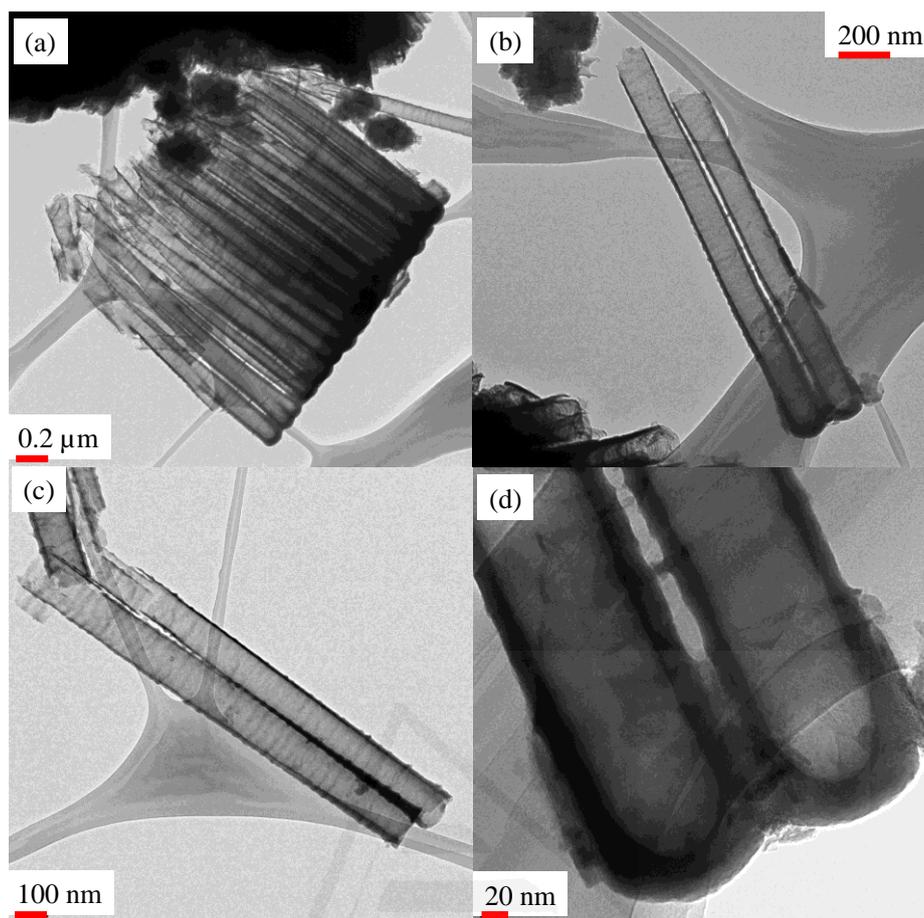


Figura 7.7. Imágenes TEM de los nanotubos de TiO_2 sintetizados bajo las condiciones de 1h, 40 V y 0.25 M de $[\text{NH}_4\text{F}]$ a diferentes magnificaciones después de haber sido retirados mecánicamente del sustrato de Ti ((a)-(d)).

7.4. Estimación de la masa activa de un electrodo basado en NTs- TiO_2 .

En la literatura encontramos autores que estiman la masa de un electrodo de NTs- TiO_2 mediante gravimetría. La metodología consiste en retirar el depósito empleando para ello cinta adhesiva. Sin embargo, éste puede no ser un método preciso ya que pueden quedar restos de nanoestructuras sobre la superficie del sustrato y se obtendría una masa de material activo inferior a la correspondiente.

En el contexto de esta tesis hemos realizado la estimación de la masa activa basándonos en un cálculo geométrico con ayuda de las imágenes SEM y TEM realizadas

sobre los nanotubos. En esta sección se describen los cálculos realizados para la estimación de la masa activa de un electrodo basado en nanotubos de TiO_2 obtenido bajo las condiciones de anodizado de 1 h, 40 V y 0.25 M de NH_4F .

A partir de las imágenes SEM y TEM de los nanotubos es posible inferir un dibujo esquemático de los mismos que nos va a facilitar el cálculo de su masa (Figura 7.8). Como se puede observar el espesor de las paredes del nanotubo no es uniforme en toda su longitud, sino que aumenta a medida que la distancia a la base disminuye (sustrato de Ti).

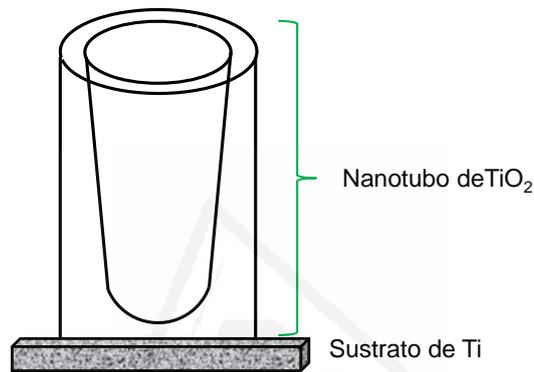


Figura 7.8. Representación esquemática de la morfología de un nanotubo de TiO_2 .

Con arreglo en las imágenes FE-SEM y TEM mostradas en la sección 7.3 de este capítulo, se han determinado parámetros como diámetro externo (ϕ_{ext}), diámetro interno (ϕ_{int}), longitud del nanotubo (h), y espesor (p_0) en la superficie del nanotubo. Los resultados se presentan como $(x \pm \epsilon)$ donde x es el promedio de la medida y ϵ es el error para un intervalo de confianza del 95 %. Entonces:

$$\epsilon_{SD} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (\text{ec. 7.1})$$

$$\epsilon = 1.96 \cdot \epsilon_{SD} \quad (\text{ec. 7.2})$$

- Estimación de los parámetros del nanotubo de TiO_2 (diámetro externo (ϕ_{ext}), diámetro interno (ϕ_{int}), longitud (h) y espesor de la pared (p_0)):

Para la estimación de los parámetros se ha medido el espesor de un total de 261 NTs- TiO_2 a partir de una imagen SEM. La Figura 7.9 muestra un histograma con la distribución de las medidas obtenidas.

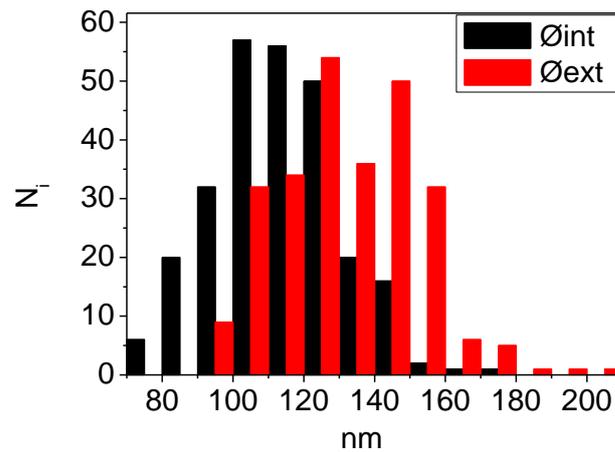


Figura 7.9. Distribución de los diámetros interno y externo para los nanotubos de TiO₂ analizados a partir de las imágenes FE-SEM.

El diámetro interior y exterior promedio de los NTs-TiO₂ y su desviación estándar es:

$$\overline{\varnothing_{int}} = 112.8 \text{ nm}; \sigma = 17.2 \text{ nm}$$

$$\overline{\varnothing_{ext}} = 130.8 \text{ nm}; \sigma = 18.8 \text{ nm}$$

Empleando las ecuaciones 7.1 y 7.2:

$$\overline{\varnothing_{int}} = (113 \pm 2) \text{ nm}$$

$$\overline{\varnothing_{ext}} = (131 \pm 2) \text{ nm}$$

Siguiendo un procedimiento similar al descrito para los diámetros internos y externos de NTs-TiO₂, se ha calculado la longitud de los NTs y el espesor de la pared de los mismos. Se dan ahora estos valores junto con el correspondiente error.

$$\overline{L} = (3.5 \pm 0.1) \mu\text{m}$$

$$\overline{p_0} = (8.0 \pm 0.3) \text{ nm}$$

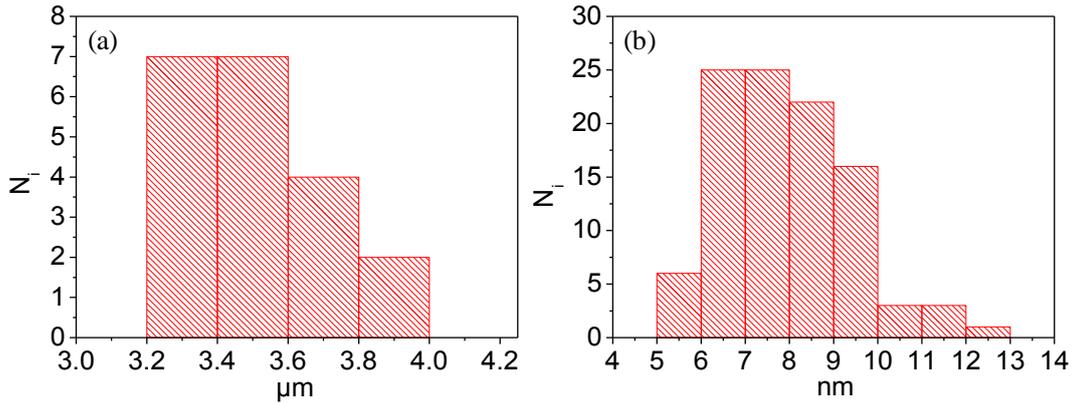


Figura 7.10. (a) Distribución de la longitud de los nanotubos, (b) distribución del espesor de pared de los nanotubos.

Así mismo, también se realizó una estimación de la densidad de los NTs por unidad de área. Para ello se analizaron tres imágenes SEM y se contó el número de tubos por unidad de área proyectada, y se aplicó un tratamiento estadístico como el anterior, estimándose el promedio del número de NTs-TiO₂ por cm² junto con su error. El valor obtenido:

$$(4.26 \pm 0.02) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$$

- *Estimación del volumen de NTs-TiO₂ y de su masa:*

Como se mencionó anteriormente, el espesor de las paredes del NTs-TiO₂ no es uniforme en toda la longitud del tubo, aumentando a medida que nos acercamos a su base. Con objeto de realizar una evaluación lo más precisa posible del volumen del tubo, se puede estimar el promedio del espesor de la pared de los NTs-TiO₂ como (ec.7.3):

$$\bar{p} = \frac{\int_a^h p(h)dh}{h-a} \quad (\text{ec. 7.3})$$

El tubo de TiO₂ puede ser dividido en varias regiones tal y como muestra la figura 7.11, y \bar{p} puede ser calculado como el sumatorio del espesor promedio de cada una de las regiones multiplicada por su longitud (ec. 7.4):

$$\bar{p} = \frac{p_0 \cdot L_0 + p_1 \cdot L_1 + p_2 \cdot L_2 + p_3 \cdot L_3 + p_4 \cdot L_4}{L_0 + L_1 + L_2 + L_3 + L_4} \quad (\text{ec. 7.4})$$

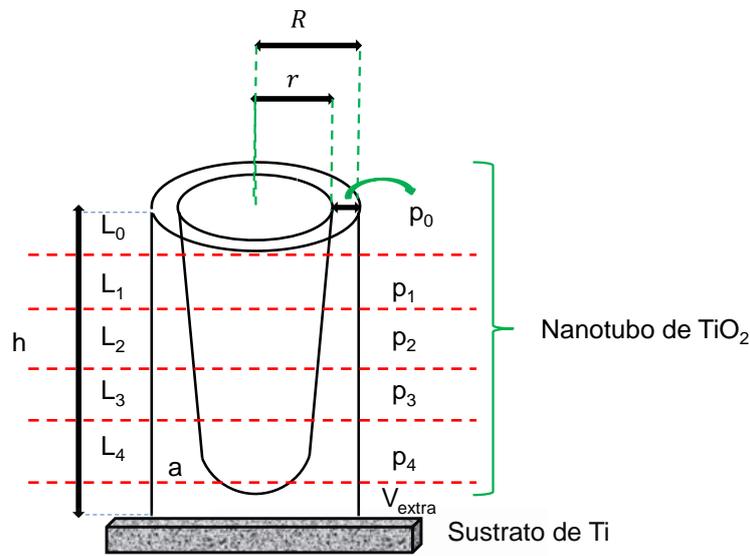


Figura 7.11. Esquema que muestra las porciones en las cuales se ha dividido el nanotubo para obtener un valor promedio del espesor de la pared del NT-TiO₂.

Mediante el análisis de imágenes TEM de varios nanotubos y aplicando la ec. 7.4, se obtuvo un promedio de espesor de pared de 14.2 nm. Esto es equivalente a $1.78\bar{p}_0$ (ec. 7.5). El cálculo del volumen de un nanotubo se realizó teniendo en cuenta dos contribuciones, una asociada a la pared (V), y otra asociada a la base del tubo (V_{extra}) (ec. 7.6):

$$F = \frac{\bar{p}}{p_0} = 1.78 \quad (\text{ec. 7.5})$$

$$V_t = V + V_{\text{extra}} \quad (\text{ec. 7.6})$$

La primera contribución puede ser calculada como:

$$V = \pi(R^2 - r^2)h \quad (\text{ec. 7.7})$$

Donde R es el radio del diámetro externo $\left(\frac{\phi_{\text{ext}}}{2}\right)$ y r es el radio del diámetro interno $\left(\frac{\phi_{\text{int}}}{2}\right)$.

Además, $r = R - \bar{p}$, que sustituido en la ecuación anterior nos da como resultado:

$$V = \pi[R^2 - (R - \bar{p})^2]h = \pi(2R\bar{p} - \bar{p}^2)h \quad (\text{ec. 7.8})$$

La segunda contribución puede ser calculada teniendo en cuenta el espesor de la pared de TiO₂ (h_{ext}) en la base del nanotubo:

$$V_{\text{extra}} = \pi R^2 h_{\text{ext}} \quad (\text{ec. 7.9})$$

Considerando todos los valores promedios descritos con anterioridad, el volumen promedio para un NT-TiO₂ es $V_t = 2.08 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3$. Finalmente, la masa por unidad del área de electrodo (\bar{m}) ha sido calculada teniendo en cuenta el número de tubos por unidad de área geométrica, la densidad del TiO₂ amorfo ($\rho = 3.8 \pm 0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)⁴² y el volumen de un tubo:

$$\bar{m} = \bar{N} \cdot \rho \cdot V \quad (\text{ec. 7.10})$$

$$\bar{m} = 3.26 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2$$

Por otro lado, el error cometido en la estimación del volumen del nanotubo y de la masa del electrodo ha sido calculado de acuerdo a la ecuación (ec. 7.11):

$$\frac{\epsilon_{V_t}}{V_t} = \frac{\epsilon_R}{R} + \frac{\epsilon_{p_0}}{p_0} + \frac{\epsilon_h}{h} \quad (\text{ec. 7.11})$$

donde se asume implícitamente que la principal contribución al volumen viene dada por el término $2\pi R\bar{p}h$:

$$\frac{\epsilon_{\bar{m}}}{\bar{m}} = \frac{\epsilon_N}{N} + \frac{\epsilon_p}{\rho} + \frac{\epsilon_V}{V} \quad (\text{ec. 7.12})$$

El valor de la masa de un electrodo de NTs-TiO₂ por unidad de área resulta ser:

$$\bar{m} = (0.34 \pm 0.04) \text{ mg/cm}^2$$

Por último, la capacidad gravimétrica de los electrodos ha sido calculada para la corriente empleada en los experimentos galvanostáticos (I), el tiempo de descarga (t) y la masa activa del electrodo (m):

$$C = \frac{\frac{I \cdot t}{\text{mA} \cdot \text{h}}}{\frac{m}{\text{g}}} \quad (\text{ec. 7.13})$$

con un error estimado de:

$$\varepsilon_c = \frac{\varepsilon_m}{\bar{m}} C = 0.12 \cdot C \quad (\text{ec. 7.14})$$

que ha sido empleado para representar las barras de error que aparecen en las Figuras 7.18 y 7.19 de este capítulo. Cabe destacar que la determinación de la capacidad gravimétrica de los electrodos está normalmente afectada por el error cometido en la determinación de la masa activa del electrodo. Esto es particularmente relevante en el caso en el que el material activo se prepara por anodizado.

7.5. Estudio del comportamiento electroquímico de los NTs-TiO₂.

En esta sección se muestra el comportamiento electroquímico de un electrodo basado en NTs-TiO₂ amorfo en diferentes circunstancias. En primer lugar, se estudia qué efecto tiene el electrolito en la respuesta electroquímica del electrodo. Seguidamente, se mostrará cuál es el efecto de una variación en las condiciones de anodizado en la respuesta electroquímica del electrodo. Finalmente, se muestra el comportamiento electroquímico de un electrodo de NTs-TiO₂ cristalizado tras un tratamiento térmico a 450 °C. El comportamiento electroquímico de cada uno de los electrodos se evaluó mediante voltametría cíclica obtenida en una celda electroquímica de tres electrodos a 10 mV·s⁻¹ empleando dos barras de Na metálico como electrodo de referencia y contraelectrodo. Los límites de potencial fueron en todos los casos 0.5 V y 2.6 V. Los experimentos se realizaron en el interior de una caja de guantes para una concentración de oxígeno y humedad inferior a 0.5 ppm a temperatura ambiente.

7.5.1. Efecto del electrolito en la respuesta electroquímica de un electrodo de NTs-TiO₂: electrolito inorgánico vs. electrolito orgánico.

La Figura 7.12 muestra las voltametrías cíclicas obtenidas a diferente velocidad de barrido para un electrodo de NTs-TiO₂ sintetizado bajo las condiciones de anodizado de 1 h, 40 V y 0.25 M de NH₄F en los electrolitos NaI·3.3NH₃ y 1 M NaClO₄ / PC, Figura 12(a) y (b), respectivamente. Se puede observar que, por la forma del voltagrama y las corrientes específicas alcanzadas, hay claras evidencias de la inserción de Na, lo que va en concordancia con los autores que reportaron por primera vez la inserción de Na⁺ en NTs-TiO₂ amorfo.¹¹ El comportamiento electroquímico de los NTs-TiO₂ es más reversible en el caso del electrolito inorgánico sin evidencia de limitaciones por transporte, de carga o materia, Figura 7.12(b). La densidad de corriente obtenida en este caso es mayor que para el electrolito orgánico, especialmente para velocidades de barrido elevadas. Varios factores pueden fundamentar las ventajas del amoniato sobre el electrolito orgánico; el hecho de que tanto la conductividad como la concentración de iones Na⁺ sean varias veces superior en el amoniato, limita el efecto de la resistencia del electrolito y de un rápido agotamiento de sodio en la superficie del electrodo. La conductividad iónica para el amoniato a temperatura ambiente varía desde 75 a 110 mS·cm⁻¹, mientras que para el 1 M NaClO₄ / PC tiene un valor de 6.4 mS·cm⁻¹.^{31,43-45} Además, la concentración de NaI en el amoniato es alrededor de 7.6 M (ver Capítulo 3 sección 3.1).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

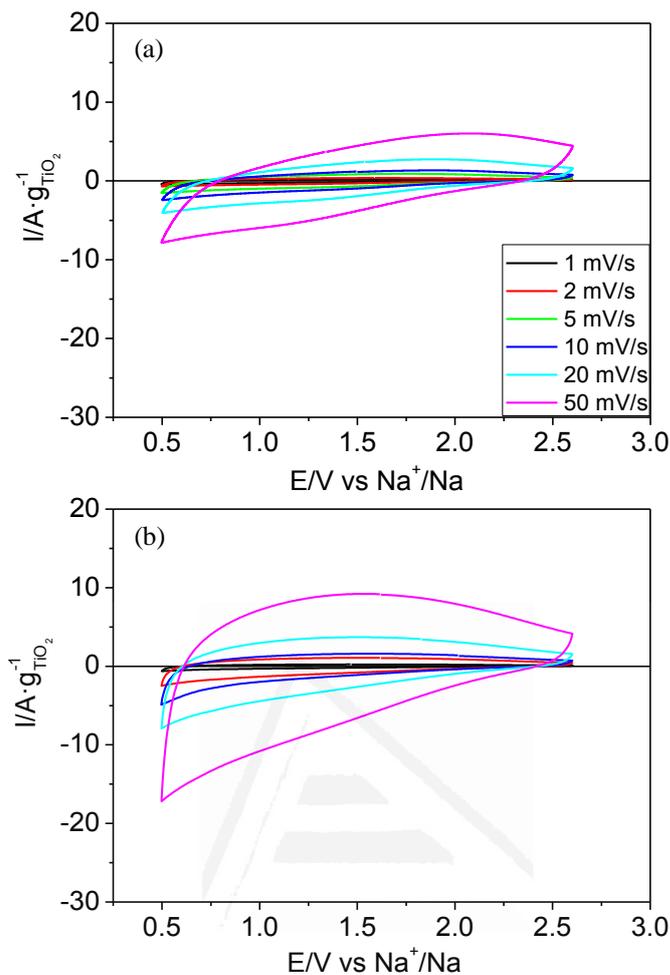


Figura 7.12. Voltagramas cíclicos para un electrodo de NTS-TiO₂ anodizado durante 1 h a 40 V y 0.25 M de NH₄F a diferentes velocidades de barrido para el electrolito: (a) 1 M NaClO₄ / PC, (b) NaI·3.3NH₃.

Sin embargo, la concentración de iones y la conductividad de la disolución no son los únicos factores decisivos, también se tiene que tener en cuenta la mojabilidad del sólido por parte del electrolito. Una buena mojabilidad es indispensable para las baterías de ion Na con objeto de que haya disponibilidad de iones Na⁺ tanto en la superficie del electrodo como dentro de la matriz del mismo, facilitando la estabilización de los iones sobre el material activo durante el ciclado, especialmente para elevadas velocidades de barrido.

Con respecto a esto y con objeto de mostrar la importancia del electrolito en la respuesta electroquímica de un electrodo dado, se han llevado a cabo experimentos

voltamétricos en otro electrolito orgánico comúnmente empleado en las baterías de sodio, 1 M NaTf / DME a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 7.13). Esta figura muestra que incluso para electrolitos con formulaciones similares existe una diferencia significativa en la respuesta electroquímica de los NTs- TiO_2 , mostrando más claramente las limitaciones que presentan los electrolitos orgánicos. Este conjunto de resultados está directamente relacionado con la mojabilidad del electrolito, es decir, con la facilidad que tiene el electrolito en penetrar en la matriz del electrodo. Entonces, podemos decir que el ángulo de contacto es un parámetro relevante que nos indica cuanto de efectivo es el mojado de un líquido sobre una superficie.

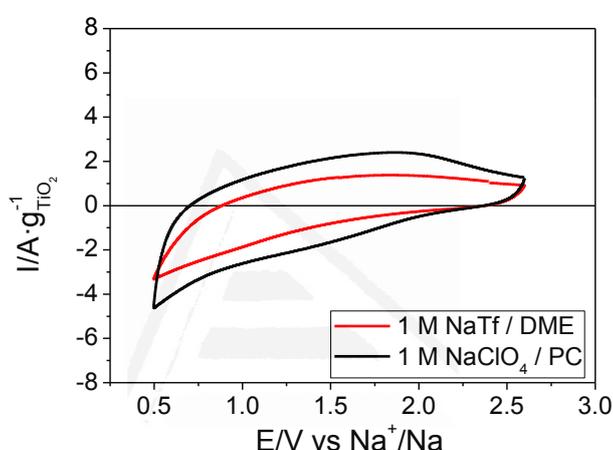


Figura 7.13. Voltagrama cíclico obtenido para un electrodo de NTs- TiO_2 preparado por anodización (1 h, 40 V y 0.25 M NH_4F) a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para dos electrolitos orgánicos: 1 M NaTf/DME (voltagrama rojo) y 1 M NaClO_4/PC (voltagrama negro).

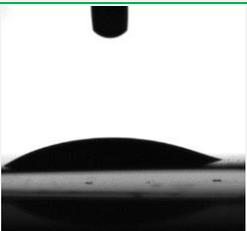
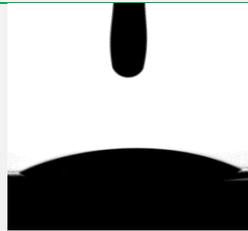
En el desarrollo de esta tesis se ha determinado el ángulo de contacto del $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$, del 1 M NaClO_4/PC y del NaClO_4/PC saturado sobre diferentes sustratos: lámina de Ti, lámina de Ti tratada a 450°C durante 1h al aire (TiO_2) y NTs- TiO_2 amorfo obtenidos por anodizado a 1h 40 V y 0.25 M NH_4F (Tabla 7.1). Las especificaciones de cómo se han realizado las medidas se muestran en el Capítulo 2. A pesar de que el electrolito basado en amoníaco líquido presenta una elevada concentración de Na, parece mojar la superficie de los NTs- TiO_2 de manera eficiente, las medidas del ángulo de contacto para este electrolito son similares o incluso menores que las correspondientes al electrolito saturado de NaClO_4 en PC. Este mejor mojado en el $\text{NaI}\cdot 3.3\text{NH}_3$ podría deberse a una buena interacción entre las moléculas de amoníaco y los átomos de Ti y oxígeno de la superficie del electrodo a través del par de electrones desapareado y formar

puentes de hidrógeno. Cabe decir que cuando un electrolito puede mojar mejor una superficie determinada va a proporcionar también un electrodo con mayor capacidad ya que hay una mayor área de contacto electrodo-electrolito, lo que lleva a una completa utilización del material activo.

7.5.2. Efecto de las condiciones de anodizado.

A continuación, se muestra cómo afecta la variación de los parámetros del proceso de anodizado al comportamiento electroquímico de los NTs-TiO₂. Se han empleado tiempos de anodizado de 1, 3 y 5 horas, voltajes de 20, 40 y 60 V y una concentración de NH₄F de entre 0.05 M y 0.5 M. Los diferentes electrodos se caracterizaron mediante voltametría cíclica a 10 mV·s⁻¹ en una celda electroquímica de tres electrodos empleando como electrodo de referencia y contraelectrodo dos barras de sodio metálico. Los límites de potencial de trabajo están comprendidos entre 0.5 V y 2.6 V.

Tabla 7.1. Imágenes para la obtención del ángulo de contacto para diferentes electrolitos NaI·3.3NH₃, 1 M NaClO₄/PC y NaClO₄/PC saturado, sobre diferentes superficies de Ti.

Sustrato	1 M NaClO ₄ / PC	NaClO ₄ / PC saturado	NaI·3.3NH ₃
Ti	 $\theta = 45 \pm 2$	 $\theta = 64 \pm 2$	 $\theta = 68 \pm 2$
TiO ₂	 $\theta = 15 \pm 1$	 $\theta = 47 \pm 2$	 $\theta = 27 \pm 2$
NTs-TiO ₂	 $\theta = 12 \pm 2$	 $\theta = 20 \pm 2$	 $\theta = 19 \pm 2$

La Figura 7.14 muestra la variación de la carga anódica de los electrodos de NTs-TiO₂ en función del tiempo de anodizado para tres electrolitos: NaI·3.3NH₃, 1 M NaClO₄ / PC y 1 M NaTf / DME. Las otras variables del anodizado se mantuvieron constantes a 40 V y 0.25 M de NH₄F. Se observa en la figura que cuando se emplea el amoniato como electrolito, no parece haber un agotamiento del Na dentro del nanotubo para un tiempo de anodizado de 5 h; es más, parece haber un efecto beneficioso, de tal modo que cuanto mayor es la longitud del tubo, mayor es la capacidad del electrodo. Sin embargo, este comportamiento no ocurre en el caso de los dos electrolitos orgánicos. Para el caso del electrolito de NaClO₄ no parece haber una variación significativa de la capacidad del electrodo al aumentar el tiempo de anodizado. Para el electrolito de NaTf hay un pequeño aumento de la capacidad del electrodo al pasar de 1 h a 3 h de anodizado y apenas hay variación en la carga anódica cuando se pasa de 3 h a 5 h. A la vista de los resultados se puede decir que no solo hay un efecto de la conductividad del electrolito y la concentración de iones Na⁺ en el mismo, sino que también hay otros factores como la viscosidad del electrolito y el valor de su constante dieléctrica que afectan a la respuesta electroquímica de un electrodo dado.

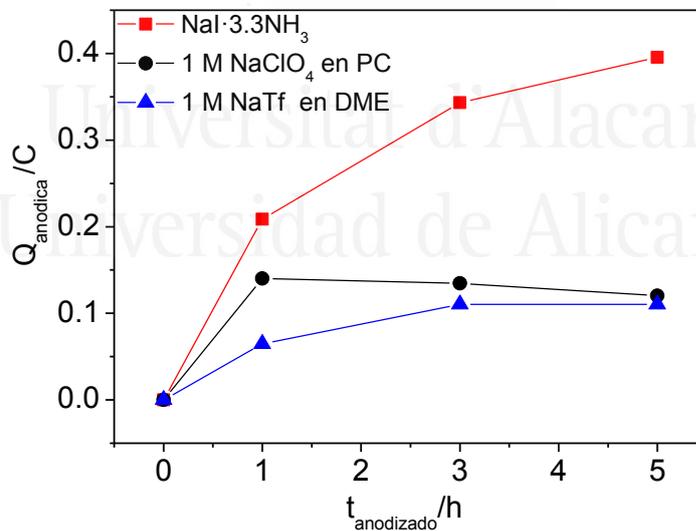


Figura 7.14. Variación de la carga anódica de un electrodo de NTs-TiO₂ en función del tiempo de anodizado de 1 h, 3 h y 5 h a 40 V y 0.25 M de NH₄F para NaI·3.3NH₃ (línea roja), 1 M NaClO₄ / PC (línea negra) y 1 M NaTf en DME (línea azul).

A continuación, se muestra qué efecto tiene la variación del voltaje aplicado en el anodizado en la respuesta electroquímica de los electrodos de NTs-TiO₂ (Figura 7.15).

En el anodizado el tiempo se mantuvo constante a 1 h y la concentración de NH_4F a 0.25 M. Como se ha comentado en la sección 7.2, se espera que haya un aumento del diámetro interno de los NTs- TiO_2 a medida que aumenta el voltaje aplicado en el proceso de anodizado. En efecto, para el caso de los electrodos caracterizados en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ existe un aumento lineal de la carga anódica del electrodo con el voltaje empleado en el proceso de anodizado. Es decir, a mayor diámetro interno del nanotubo, mejor puede penetrar el electrolito y mayor es la respuesta electroquímica del electrodo. Sin embargo, este efecto no es tan evidente en el caso de los electrolitos orgánicos. Mientras que para el electrodo caracterizado en NaTf no parece haber un efecto significativo en la carga del electrodo en función del voltaje, sí que hay una disminución drástica de esta en el caso del NaClO_4 a medida que aumenta el voltaje de anodizado. Este fenómeno podría deberse a interacciones desfavorables entre los NTs- TiO_2 y el NaClO_4 solvatado con PC.

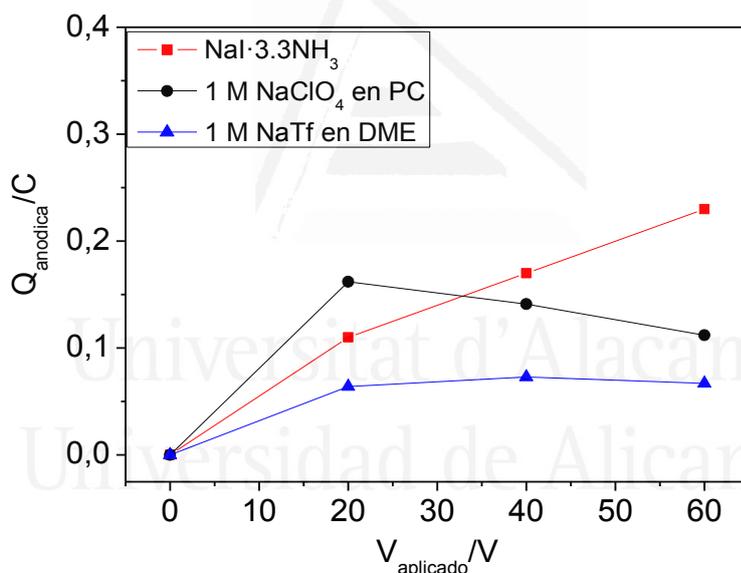


Figura 7.15. Variación de la carga anódica en función del voltaje aplicado en el proceso de anodizado a 1 h y 0.25 M NH_4F para $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ (línea roja), 1 M NaClO_4 en PC (línea negra) y 1 M NaTf en DME (línea azul).

Finalmente, la Figura 7.16 muestra qué repercusión tiene una variación de la concentración de iones F^- en el electrolito en el que se realiza el anodizado sobre la respuesta electroquímica de los electrodos de NTs- TiO_2 . Se muestra cómo varía la carga anódica en el amoniato de NaI y el orgánico de NaClO_4 para concentraciones de NH_4F de

0.05 M, 0.15 M, 0.25 M y 0.50 M. A la vista de los resultados obtenidos se puede deducir que la concentración óptima de NH_4F en la disolución precursora es de 0.25 M.

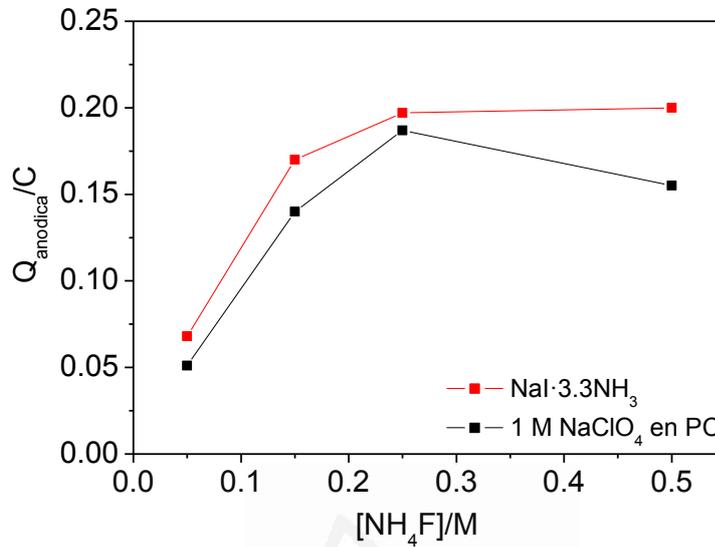


Figura 7.16. Variación de la carga anódica en función de la concentración de NH_4F para electrodos sintetizados durante 1 h y 40 V para $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ (línea roja) y 1 M NaClO_4 en PC (línea negra).

7.5.3. Efecto del tratamiento térmico.

En esta subsección se muestra el comportamiento electroquímico a nivel voltamétrico de un electrodo de NTs- TiO_2 que ha sido sometido previamente a un tratamiento térmico de 450°C durante una hora en aire para dar lugar a su transformación a anatasa (Figura 7.17). En el caso del amoniato, el proceso pseudocapacitivo asociado a la inserción de Na aparece a potenciales más bajos cerca de donde podría producirse el depósito de Na, esto es ventajoso para obtener baterías de ion Na con elevados voltajes, aunque podría llevar a un indeseado depósito de Na metálico. Este comportamiento refleja el cambio en la estructura electrónica que sufre el TiO_2 tras el proceso de cristalización. De hecho, para que ocurra la inserción de Na en anatasa se debe alcanzar el potencial correspondiente al estado superficial que se encuentra justo por debajo del borde de la banda de conducción.⁴⁶ En el caso del material amorfo, se espera que esta cola de estados superficiales (defectos) se extienda significativamente más dentro de la banda prohibida del material. Además, la densidad de las trampas asociadas a defectos debería también aumentar. Estos dos factores deberían favorecer el uso de materiales amorfos para la

inserción de Na en baterías y supercapacitores híbridos. Además, la mayor flexibilidad de la estructura amorfa debería también permitir un mejor acomodo de los cambios de volumen asociados a los procesos de inserción.

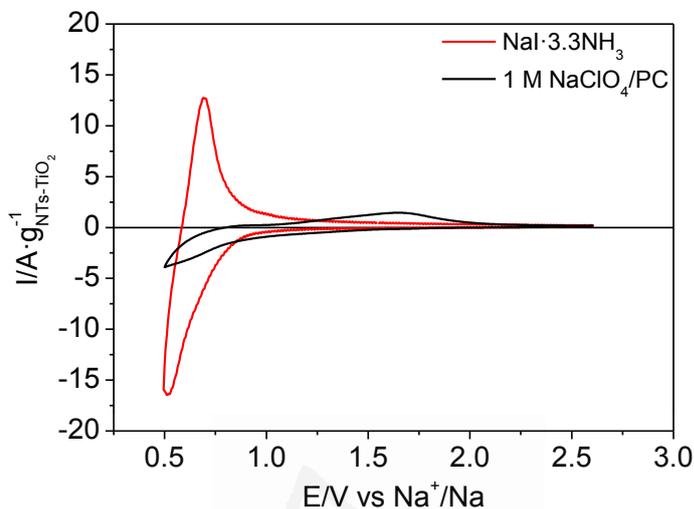


Figura 7.17. Voltagramas cíclicos para un electrodo de anatasa preparado a partir de un electrodo de NTS-TiO₂ en 1M NaClO₄/PC (voltagrama trazado en negro) y NaI·3.3NH₃ (voltagrama trazado en rojo) a 10 mV·s⁻¹.

Se ha mostrado como los parámetros del proceso de anodizado afectan al comportamiento electroquímico de los electrodos basados en nanotubos de TiO₂. En la siguiente sección se muestran experimentos galvanostáticos llevados a cabo para un electrodo de NTS-TiO₂ sintetizado bajo las condiciones de anodizado de 1 h, 40 V y 0.25 M de NH₄F. A la vista de los resultados anteriores parece que este electrodo tiene una estructura adecuada para permitir una rápida inserción y desinserción de Na.

7.6. Ciclos de carga-descarga para un electrodo de NTs-TiO₂.

En esta sección se muestran experimentos de carga-descarga para un electrodo de NTs-TiO₂ amorfo sintetizado bajo las condiciones de anodizado de 1 h, 40 V y 0.25 M de NH₄F en los electrolitos en NaI·3.3NH₃ y 1 M NaClO₄/PC. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de dos electrodos *Split cell* empleando como contraelectrodo una pieza de sodio metálico para diferentes densidades de corriente. Los experimentos se realizaron en el interior de una caja de guantes para una concentración de oxígeno y humedad inferior a 0.5 ppm. La ventana de potencial de trabajo abarca desde 0.5 V hasta 2.6 V.

La Figura 7.18(a) y (b) muestra curvas de carga-descarga para diferentes velocidades C/1 y 14 C. Como se ha mencionado con anterioridad, la diferencia entre ambos electrolitos se hace todavía más evidente a velocidades de carga-descarga altas. Sin embargo, cabe decir que incluso para la velocidad C/1, los tiempos de carga y de descarga son mayores en el caso del NaI·3.3NH₃. Adicionalmente, la histéresis de potencial en un ciclo de carga-descarga nos indica en qué extensión un electrodo podría conducir a baterías con una elevada eficiencia energética. Esto puede ser calculado como la razón entre el promedio del voltaje durante la descarga y la carga. Esta histéresis de potencial es mayor en el caso del electrolito orgánico, especialmente para velocidades altas, lo que refleja una mayor caída óhmica y una limitación del transporte en el caso del electrolito orgánico. Considerando los valores de la Figura 7.18(b), tales ratios tienen el valor de 0.67 y 0.76 para el electrolito orgánico y el amoniato, respectivamente. Se espera que una batería basada en el amoniato tenga una eficiencia energética significativamente mayor que la misma basada en un electrolito orgánico.

La Figura 7.18(c) y (d) muestra resultados acerca del efecto de la velocidad de carga-descarga sobre la capacidad gravimétrica de un electrodo de NTs-TiO₂, junto con la información de la ciclabilidad inicial. Se observa para el caso del NaI·3.3NH₃ que hay un aumento rápido de la eficiencia culómbica en los primeros 5-10 ciclos, llegando a alcanzar finalmente un valor cercano al 100 %. Esto está relacionado con una transformación del TiO₂, que ocurre en los primeros ciclos de inserción de Na, lo que se manifiesta en el oscurecimiento permanente del electrodo de NTs-TiO₂ asociado con una reducción irreversible de una parte de los átomos de Ti (IV). Este oscurecimiento del electrodo es más intenso cuando se aplican potenciales cercanos a cero, es decir, cuando la carga de Na es máxima. Por el contrario, la estabilización de la eficiencia culómbica

para el electrolito orgánico es más lenta, lo que está fundamentado principalmente por la formación de una interfase sólida en la superficie del electrodo, debido a la descomposición del carbonato del electrolito,⁴⁷ y también a un peor mojado del electrodo con este electrolito. La capacidad gravimétrica es considerablemente mayor en el caso del NaI·3.3NH₃ que para el 1 M NaClO₄ / PC. De hecho, a C/1 la capacidad es alrededor de un 10 % mayor (de 160 a 175 mA·h·g⁻¹) y a 14 C es cerca de un 40 % mayor (de 105 a 145 mA·h·g⁻¹).

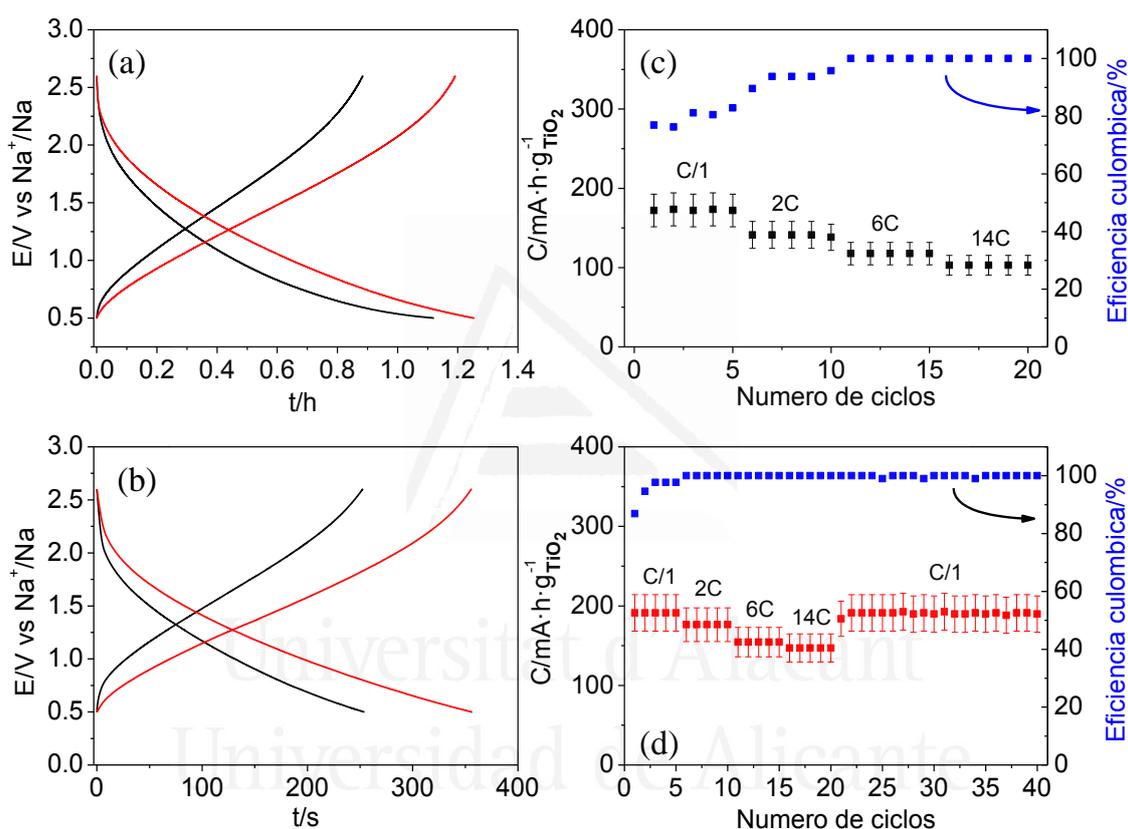


Figura 7.18. Carga-descarga galvanostática para un electrodo de NTs-TiO₂ anodizado 1 h, 40 V y 0.25 M NH₄F: (a) C/1 y (b) 14 C, en 1 M NaClO₄ / PC (curva negra) y en NaI·3.3NH₃ (curva roja). La capacidad gravimétrica y la eficiencia culómbica en función del número de ciclos a diferentes velocidades de carga-descarga se muestra en (c) para 1 M NaClO₄ / PC y (d) para NaI·3.3NH₃.

El hecho de que la diferencia entre ambos electrolitos sea particularmente clara para velocidades rápidas, no solo está relacionado con la conductividad, sino que también está influenciado por la concentración de iones Na en el amoniato frente al electrolito orgánico. Un cálculo sencillo nos puede ser útil para revelar que una elevada

concentración de Na en el electrolito puede ser crítica en el caso de materiales electródicos de alta porosidad. Considerando los parámetros geométricos del nanotubo y una intercalación de Na completa en las condiciones empleadas, se alcanza una estequiometría final de $\text{Na}_{0.57}\text{TiO}_2$ (para la descarga realizada a C/1), un total de $3.07 \cdot 10^8$ iones Na^+ sería necesario para sodiar completamente un nanotubo. Dada la concentración de Na en el amoniato, el volumen en el interior de un nanotubo se calcula para acomodar $1.6 \cdot 10^8$ iones Na^+ , asumiendo que la concentración de Na^+ es homogénea a lo largo de toda la longitud del tubo. Esto significa que el electrolito que contiene un nanotubo antes de la intercalación de Na^+ contiene un 52 % de los iones Na^+ necesarios para una intercalación completa. Por el contrario, para un electrolito con una concentración de 1 M (típica de los electrolitos orgánicos) el porcentaje anterior se reduce a 6.8 %, lo que implica la posible aparición de limitaciones en el transporte de sodio en el caso del electrolito orgánico.

Adicionalmente, se ha evaluado la viabilidad del electrolito basado en amoníaco líquido para diseñar aplicaciones con elevada densidad de potencia. Para ello la Figura 7.19 muestra cerca de 400 ciclos de carga-descarga a 14 C, confirmando la tendencia mostrada anteriormente en cuanto a la estabilidad inicial del electrodo y la región interfacial. Es destacable que la capacidad gravimétrica es de alrededor de $150 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ para el $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$, incluso empleando una densidad de corriente de $3000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, Figura 7.19(b). Otros autores han reportado que para obtener valores similares de capacidad como los mostrados en este capítulo y para velocidades tan elevadas, fue posible tras modificar la estructura de los NTs- TiO_2 con Ni y N como dopantes.⁴⁸

Tras este conjunto de resultados se podría decir que el electrolito basado en amoníaco puede ser un candidato prometedor para las baterías de ion Na porque permite una respuesta electroquímica rápida debido a su elevada conductividad específica y concentración de sodio. Además, a pesar de su elevada concentración en NaI puede mojar extensamente el electrodo de NTs- TiO_2 dando ángulos de contacto relativamente pequeños. Finalmente, también es importante destacar que la mayoría de los electrodos basados en nanoestructuras de TiO_2 contienen en su formulación aditivos conductores y aglomerantes que mejoran tanto la respuesta electroquímica como la estabilidad del electrodo. Sin embargo, los electrodos presentados en esta tesis están libres de aditivos y presentan capacidades competentes en el $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$, lo cual hace la fabricación más fácil y económica.

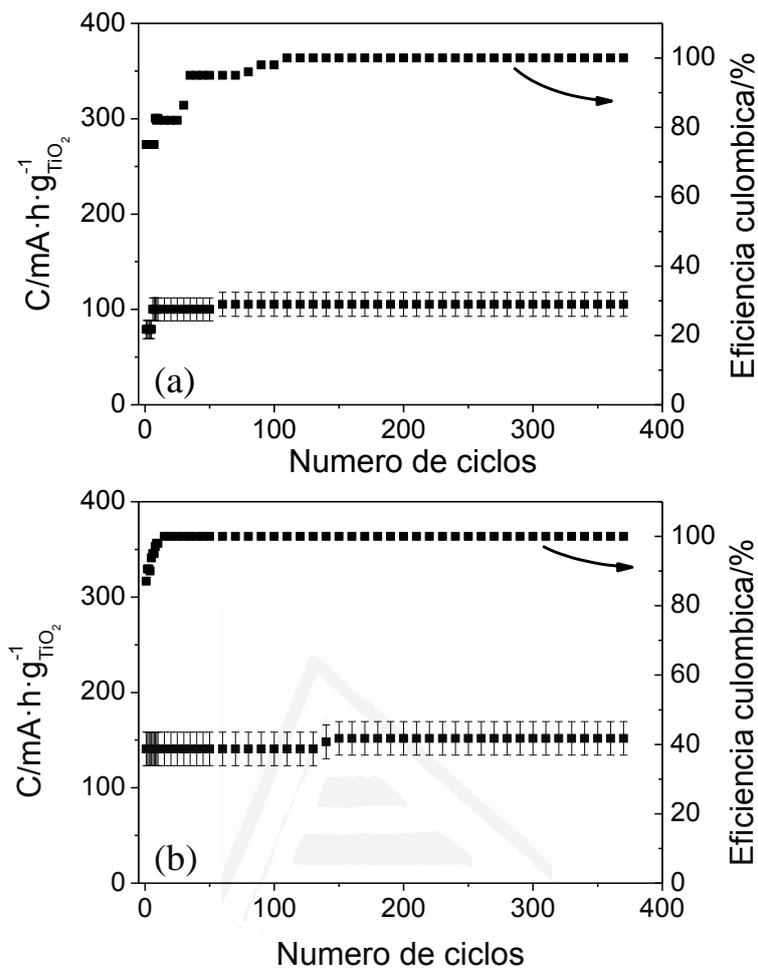


Figura 7.19. Evolución de la capacidad gravimétrica y eficiencia culómbica con el número de ciclos para un electrodo de NTs-TiO₂ a 14C en (a) 1 M NaClO₄ en PC y (b) NaI·3.3NH₃.

7.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica para un electrodo de NTs-TiO₂.

Para entender mejor los factores que determinan la superioridad del amoniato como electrolito se han llevado a cabo experimentos de impedancia electroquímica en NaI·3.3NH₃ y 1 M NaClO₄ / PC. Los gráficos de Nyquist se obtuvieron en un rango de frecuencias entre 100 kHz-10 mHz y ±5 mV de amplitud de perturbación para un electrodo de NTs-TiO₂ anodizado 1 h, 40 V y con 0.25 M de NH₄F. Los experimentos se realizaron tanto en celda de dos electrodos (*Split cell*) como de tres electrodos (Se indicará

en cada caso). Como electrodo de referencia y contraelectrodo se empleó Na metálico. En todos los casos los experimentos se realizaron en el interior de una caja de guantes.

La Figura 7.20 muestra los gráficos de Nyquist obtenidos en ambos electrolitos (1 M NaClO_4 / PC y $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$) en una celda electroquímica *Split cell* a varios potenciales. El espectro obtenido para el electrolito orgánico se caracteriza por un semicírculo a frecuencias altas, mientras que a bajas frecuencias se observan líneas rectas con una pendiente mayor a uno para todos los potenciales aplicados. El semicírculo puede ser asociado con una contribución resistivo-capacitiva y su diámetro corresponde con el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). La región lineal indica la existencia de una limitación por difusión en el transporte de ion Na^+ en el TiO_2 , lo que está relacionado con el elemento de Warburg (W) en el circuito equivalente para ambos electrolitos. La pendiente mayor a la unidad indica que la difusión dentro del tubo no puede ser considerada como si ocurriera en un dominio semiinfinito porque está limitado por el espacio en el material activo.⁴⁹ La Figura 7.20(b) muestra el espectro de impedancia obtenido para el $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$. El gráfico de Nyquist obtenido se caracteriza por semicírculo muy poco definido en la zona de frecuencias altas. La pendiente de la línea de difusión en la zona de frecuencias bajas, tiene una pendiente superior a la unidad, se puede dar una interpretación similar a la del electrolito orgánico.

Para ambos electrolitos se cumple que la zona lineal mencionada depende ligeramente del potencial aplicado, lo cual puede ser entendido si nos basamos en la fuerte dependencia de la cantidad de sodio intercalado en la nanoestructura de TiO_2 con el potencial (estado de carga del electrodo) y los cambios asociados en la estructura sólida. Cabe destacar que en el caso del amoniato el semicírculo es prácticamente indistinguible a altas frecuencias debido a su pequeño diámetro. De hecho, la resistencia a la transferencia de carga es dos órdenes de magnitud menor que en el caso del electrolito orgánico, lo que deriva de la elevada concentración en Na y una configuración más apropiada de la región interfacial, libre de SEI.

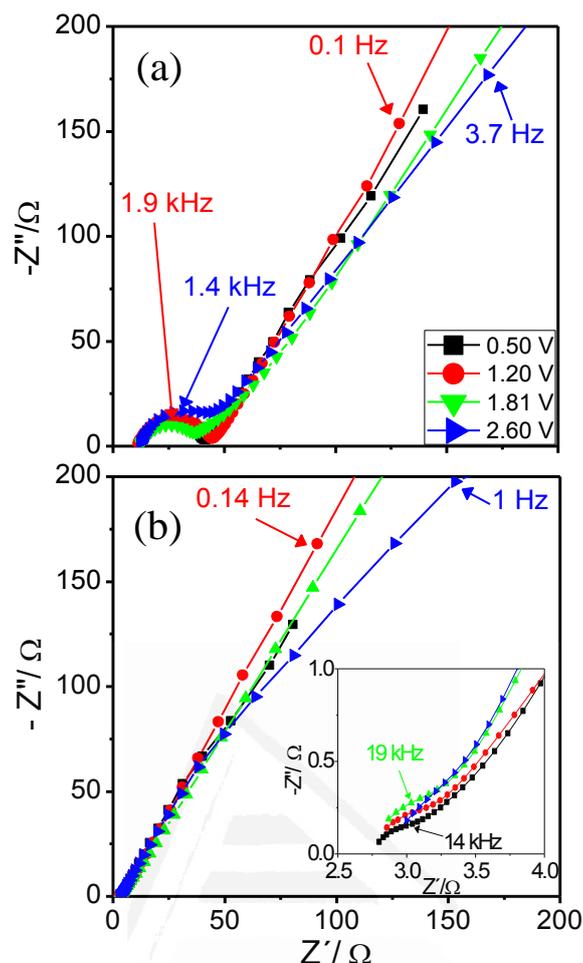


Figura 7.20. Espectros de impedancia para un electrodo de TiO_2 amorfo anodizado bajo las condiciones de 1 h, 40 V y 0.25 M en (a) 1 M NaClO_4/PC y (b) $\text{NaI}-3.3\text{NH}_3$, a diferentes potenciales. Experimentos realizados en una celda electroquímica de dos electrodos Split cell.

Se ha llevado a cabo el ajuste del circuito equivalente para ambos sistemas y se ha estimado el valor de los parámetros correspondientes. El ajuste se ha realizado mediante el software *EIS Spectrum Analyser*⁵⁰ a partir de un espectro de impedancias obtenido a 1.81 V en una celda electroquímica de tres electrodos en el rango de frecuencias comprendido entre 100 kHz y 10 mHz y ± 5 mV de amplitud de perturbación. Nos referiremos a *datos experimentales* a los obtenidos en los experimentos electroquímicos de impedancia y, nos referiremos a *datos del ajuste* a los proporcionados por el software citado.

La Figura 7.21(a) muestra el gráfico de Nyquist correspondiente al electrolito orgánico, los puntos rojos corresponden a los datos experimentales, mientras que la curva

verde corresponde a los datos del ajuste. El circuito equivalente para este sistema está formado por cuatro elementos R_e , R_{tc} , CPE y W, que representan la resistencia del electrolito, la resistencia a la transferencia de carga, el valor de la capacidad de la doble capa (*Constant Phase Element*, por sus siglas en inglés) y el elemento de Warburg, respectivamente (Figura 7.21(b)). La Tabla (c) muestra los valores para cada parámetro del circuito, se comparan los valores de los parámetros obtenidos a partir de los datos experimentales con los proporcionados por el software (datos del ajuste). Cabe destacar que los valores de CPE proporcionados son orientativos, lo importante es el orden de magnitud de parámetro.

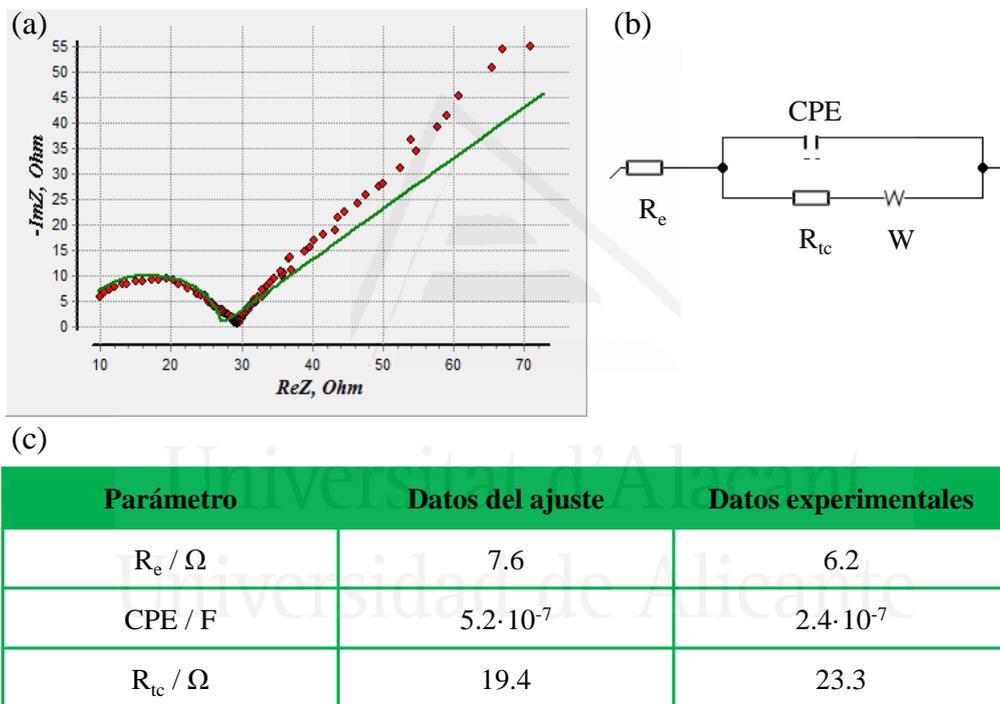


Figura 7.21. (a) Gráfico de Nyquist obtenido de datos experimentales representado por puntos rojos, mientras que la curva verde es la proporcionada por el software (datos del ajuste). (b) Circuito equivalente. (c) Valores de los parámetros del circuito equivalente.

La Figura 7.22(a) muestra el gráfico de Nyquist obtenidos para los NTs-TiO₂ en el electrolito NaI-3.3NH₃. El gráfico representado por puntos rojos corresponde a obtenido de los datos experimentales, mientras que el mostrado con puntos azules corresponde al obtenido mediante datos simulados. Nos referimos en esta ocasión a *datos simulados* a aquellos que se han introducido manualmente en el software; para poder

hacer el ajuste del espectro al mismo circuito eléctrico que el mostrado la Figura 7.21(b) (para hacer una comparación directa entre ambos electrolitos), se han tenido que introducir manualmente los datos de los parámetros en el software citado hasta conseguir el máximo ajuste posible. Figura 7.22(b) muestra el circuito eléctrico equivalente. La Tabla (c) muestra los valores para cada parámetro del circuito, se comparan los valores de los parámetros obtenidos a partir de los datos experimentales con los introducidos manualmente en el software (datos simulados). Al igual que en el caso anterior, destacar que los valores de CPE proporcionados son orientativos.

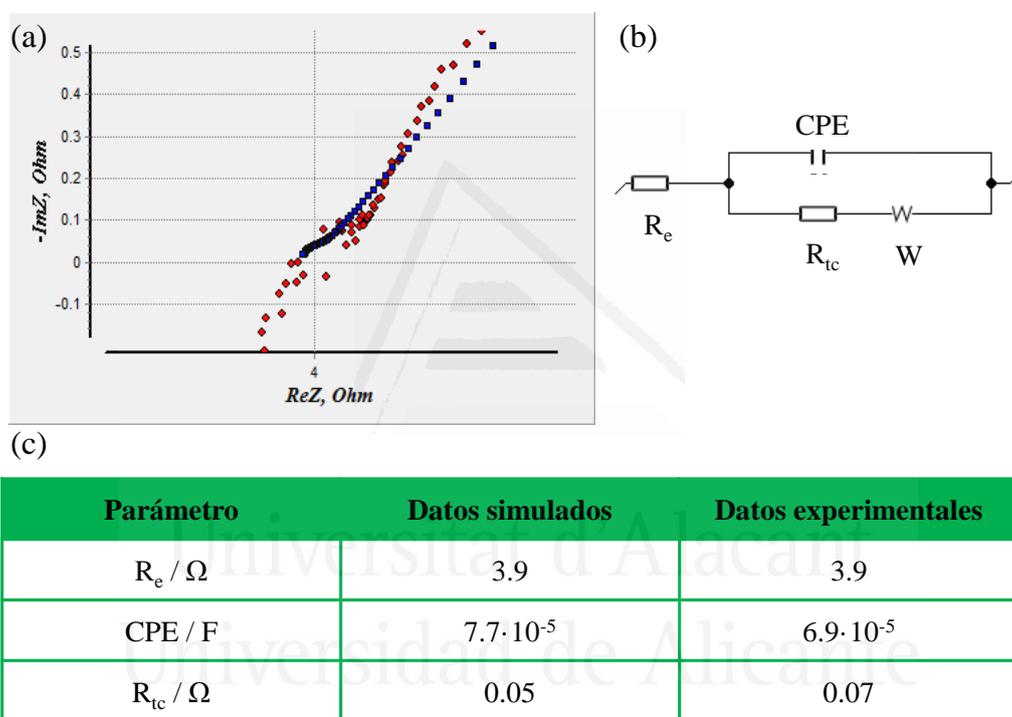


Figura 7.22. (a) Curva para el ajuste del circuito equivalente: la curva roja corresponde a los datos experimentales mientras que la curva azul es la obtenida por el software. (b) Circuito equivalente. (c) Valores obtenidos para los parámetros del circuito equivalente.

A la vista de los resultados, se puede concluir que el amoniato de NaI es un excelente electrolito para las baterías recargables de sodio: la R_e es mucho menor en este disolvente, lo que se debe a la mayor conductividad de este electrolito frente al electrolito orgánico $\text{NaClO}_4 / \text{PC}$. También cabe destacar que el CPE es dos órdenes de magnitud superior para el caso del electrolito inorgánico, probablemente debido a que la mojabilidad de las nanoestructuras por parte de esta disolución es mucho mejor que en el

caso del electrolito orgánico. Finalmente, decir que existe una diferencia abrupta en el valor de la R_{tc} entre el NaI·3.3NH₃ y el 1 M NaClO₄ / PC; mientras que en el primer caso la R_{tc} tiende a cero, en el segundo caso es un orden de magnitud superior. Esto permite que las reacciones redox ocurran a gran velocidad en el amoniato de NaI, lo que brinda la posibilidad de diseñar dispositivos de elevada densidad de energía y potencia.

7.8. Caracterización electroquímica de otras nanoestructuras de TiO₂.

En esta sección se muestran resultados preliminares acerca del comportamiento electroquímico de otras nanoestructuras de TiO₂ en NaI·3.3NH₃. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos empleando dos piezas de Na metálico como electrodo de referencia y contraelectrodo, a 10 mV·s⁻¹ y como ventana de potencial los límites 0.5 V y 2.6 V. La preparación de los electrodos de trabajo de cada una de las nanoestructuras viene descrita en el Capítulo 2. Para la estimación de la masa se ha tomado como referencia los trabajos realizados por M. Jankulovska,^{40,51} en los que la estimación se hace en base a los parámetros geométricos de los electrodos y las nanoestructuras (Tabla 7.2).

La Figura 7.23(a) muestra el voltagrama obtenido a 10 mV·s⁻¹ para un electrodo basado en nanopartículas comerciales de TiO₂ (NP-TiO₂). Las partículas comerciales P25 están formadas por un 75% de anatasa y un 25% de rutilo. Se observa que el proceso de inserción-desinserción de Na es altamente reversible y está centrado en la región de potenciales más negativos. Este electrodo tiene un comportamiento similar al electrodo de NTs-TiO₂ cristalizado (Figura 7.17), lo que tiene sentido dado que en ambos casos el TiO₂ está en forma de anatasa. La Figura 7.23 (b) muestra el comportamiento electroquímico de un electrodo basado en nanohilos de TiO₂ (NWs-TiO₂) de rutilo preparados para un tiempo de depósito de 24 h. Se observa que el proceso de inserción-desinserción de Na es reversible y está centrado en la región de potenciales menos positiva.⁵¹ El valor de corriente específica significativamente mayor obtenida para este electrodo, está relacionado con la elevada superficie específica que presentan los nanohilos, lo que permite mucho más contacto entre las partículas y el electrolito

facilitando el proceso de inserción y desinserción de los iones Na^+ . Una estimación tentativa en función de la carga acumulada en la región inserción en el voltagrama nos conduce a una estequiometría $\text{Na}_{0.93}\text{TiO}_2$ para esta nanoestructura considerada como compacta.⁵² Finalmente, la Figura 7.23(c) muestra el comportamiento electroquímico para un electrodo basado en una estructura jerárquica, esto es, sobre un electrodo de NTs- TiO_2 preparado por anodizado (1 h, 40 V y 0.25 M NH_4F) se han depositado NWs de rutilo por baño químico durante tiempos de 45 min y 90 min. Se observa en la figura que, para un tiempo de depósito de NWs de 45 min parece haber un aumento de la capacidad del electrodo en la región de potenciales más negativa. En cambio, si duplicamos el tiempo de depósito la capacidad del electrodo disminuye lo que podría deberse a un bloqueo parcial de los NTs- TiO_2 por parte de los NWs.

Tabla 7.2. Características físicas de otras nanoestructuras de TiO_2 .

Nanoestructura	Características	Masa de electrodo / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$
P25	Espesor = 5 μm Porosidad = 50 % $P_{\text{anatasa}} = 3.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$9.75\cdot 10^{-4}$
NWs rutilo	Diámetro = 2 nm Espesor = 260 nm	$2.24\cdot 10^{-4}$
NTs 1h 40V 0.25M	Sección 7.3	$3.4\cdot 10^{-4}$
NTs + NWs 45 min	NWs rutilo	$6.1\cdot 10^{-4}$
NTs + NWs 90 min	NWs rutilo	$8.8\cdot 10^{-4}$

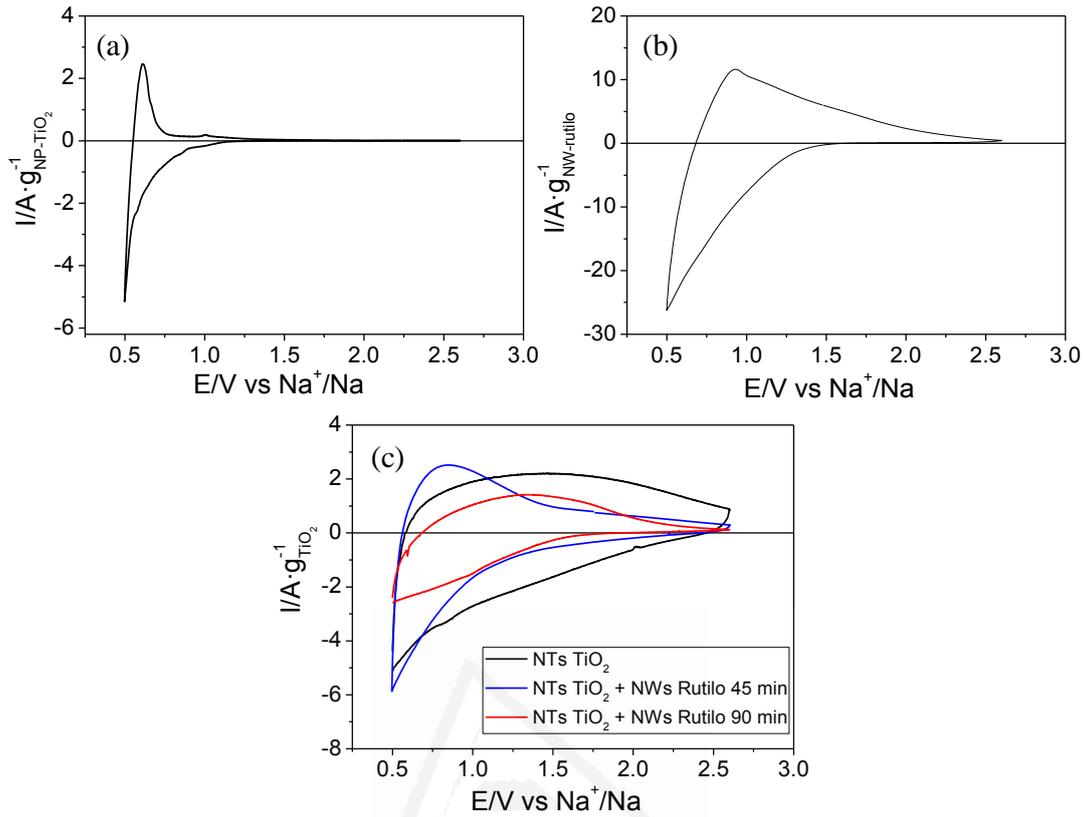


Figura 7.23. Voltagramas cíclicos a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ para diferentes nanoestructuras de TiO_2 : (a) NP25; (b) NWs Rutilo y (c) estructuras jerárquicas formadas por un electrodo de NTs- TiO_2 sobre el que se han depositado NWs de Rutilo por baño químico durante 45 min (voltagrama azul), y 90 min (voltagrama rojo). El voltagrama negro corresponde a un electrodo de NTs- TiO_2 que se ha tomado como referencia.

7.9. Conclusiones.

Tras los estudios realizados con diferentes tipos de TiO₂ y diferentes electrolitos se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. Se ha demostrado el uso del amoniato de NaI como electrolito en baterías secundarias de ion Na, y se ha comparado el comportamiento electroquímico de un electrodo de NTs-TiO₂ con un electrolito convencional de Na (1 M NaClO₄ en PC). Dadas sus características, el electrolito basado en amoníaco líquido es un candidato prometedor para las baterías y supercondensadores, porque tiene una elevada concentración en iones Na⁺ (1 Na⁺ por cada 3.3 moléculas de NH₃), una conductividad específica elevada (de alrededor de 100 mS·cm⁻¹) y es capaz de mojar varios tipos de superficies con un ángulo de contacto pequeño. La realidad es que el amoniato puede ser considerado como una especie de líquido iónico solvatado por moléculas de amoníaco.
2. Para el sistema formado por NTs-TiO₂ / NaI·3.3NH₃ / Na (NTs-TiO₂ anodizado 1 h, 40 V y 0.25 M de NH₄F) se pueden llegar a alcanzar valores de capacidad de unos 150 mA·h·g⁻¹ incluso empleando una densidad de corriente de 3000 mA·g⁻¹ en un electrodo libre de aditivos. En la literatura se reporta que para alcanzar valores de capacidad similares para electrodos de nanotubos en procesos de carga-descarga rápidos, es necesario la modificación de la estructura con agentes dopantes como el Ni y el N.⁴⁸
3. Dentro del contexto de los electrodos basado en nanotubos, se ha mostrado que la reversibilidad del proceso de inserción de Na es mayor para su estructura cristalina anatasa, sin embargo, el potencial al que ocurre el proceso es más negativo, lo que podría incurrir en un depósito indeseado de Na en su uso como ánodos.
4. Se ha demostrado que la morfología del electrodo de TiO₂ repercute directamente en la electroquímica del mismo. Existe una diferencia significativa en la capacidad del electrodo en función de si se emplean nanopartículas, nanohilos o nanotubos. Entre ellos, destacan significativamente los nanotubos y los nanohilos de rutilo como los más prometedores para una batería de ion Na de elevada densidad de potencia. Se

ha mostrado como para un electrodo basado en NTs- TiO_2 se pueden llegar a la estequiometría $\text{Na}_{0.57}\text{TiO}_2$ y a $\text{Na}_{0.93}\text{TiO}_2$ si se trata de una nanoestructura basada en nanohilos de TiO_2 .

5. Las estructuras jerárquicas de nanotubos y nanohilos de TiO_2 en el $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$ abren la posibilidad de ser empleados como ánodos prometedores en las baterías de ion Na, ya que la región de inserción y desinserción de Na se encuentra a potenciales más bajos que los electrodos basado en nanotubos de TiO_2 y el proceso se da con una elevada reversibilidad.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

7.10. Bibliografia.

- (1) Li, D.; Zhang, L.; Chen, H.; Wang, J.; Ding, L.-X.; Wang, S.; Ashman, P. J.; Wang, H. Graphene-Based Nitrogen-Doped Carbon Sandwich Nanosheets: A New Capacitive Process Controlled Anode Material for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 8630–8635.
- (2) Li, Y.; Lu, Y.; Zhao, C.; Hu, Y.-S.; Titirici, M.-M.; Li, H.; Huang, X.; Chen, L. Recent Advances of Electrode Materials for Low-Cost Sodium-Ion Batteries towards Practical Application for Grid Energy Storage. *Energy Storage Mater.* **2017**, *7*, 130–151.
- (3) Wu, C.; Tong, X.; Ai, Y.; Liu, D. S.; Yu, P.; Wu, J.; Wang, Z. M. A Review: Enhanced Anodes of Li/Na-Ion Batteries Based on Yolk–Shell Structured Nanomaterials. *Nano-Micro Lett.* **2018**, *10*, 40.
- (4) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515–582.
- (5) Zhang, Q.; Cao, G. Nanostructured Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Today* **2011**, *6*, 91–109.
- (6) Roy, P.; Kim, D.; Lee, K.; Spiecker, E.; Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nanoscale* **2010**, *2*, 45–59.
- (7) Kim, J. H.; Choi, W.; Jung, H. G.; Oh, S. H.; Chung, K. Y.; Cho, W. Il; Oh, I. H.; Nah, I. W. Anatase TiO₂-Reduced Graphene Oxide Nanostructures with High-Rate Sodium Storage Performance. *J. Alloys Compd.* **2017**, *690*, 390–396.
- (8) Jankulovska, M. Study of the Electrochemical Properties of Nanostructured TiO₂ Electrodes, Universidad de Alicante (España), 2015.
- (9) Ohzuku, T.; Takehara, Z.; Yoshizawa, S. Nonaqueous Lithium/Titanium Dioxide Cell. *Electrochim. Acta* **1979**, *24*, 219–222.
- (10) Bella, F.; Muñoz-García, A. B.; Meligrana, G.; Lamberti, A.; Destro, M.; Pavone, M.; Gerbaldi, C. Unveiling the Controversial Mechanism of Reversible Na Storage in TiO₂ Nanotube Arrays: Amorphous versus Anatase TiO₂. *Nano Res.* **2017**, *10*, 2891–2903.
- (11) Xiong, H.; Slater, M. D.; Balasubramanian, M.; Johnson, C. S.; Rajh, T. Amorphous TiO₂ Nanotube Anode for Rechargeable Sodium Ion Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2560–2565.
- (12) Zhou, M.; Xu, Y.; Xiang, J.; Wang, C.; Liang, L.; Wen, L.; Fang, Y.; Mi, Y.; Lei, Y. Understanding the Orderliness of Atomic Arrangement toward Enhanced Sodium Storage. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600448.
- (13) Yan, D.; Pan, L. A New Sodium Storage Mechanism of TiO₂ for Sodium Ion Batteries. *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 464–468.
- (14) Li, S.; Xie, L.; Hou, H.; Liao, H.; Huang, Z.; Qiu, X.; Ji, X. Alternating Voltage Induced Ordered Anatase TiO₂ Nanopores: An Electrochemical Investigation of Sodium Storage. *J. Power Sources* **2016**, *336*, 196–202.
- (15) Zhang, R.; Wang, Y.; Zhou, H.; Lang, J.; Xu, J.; Xiang, Y.; Ding, S. Mesoporous TiO₂ Nanosheets Anchored on Graphene for Ultra Long Life Na-Ion Batteries. *Nanotechnology* **2018**, *29*, 225401.
- (16) J.H. Kim, W. Choi, H.G. Jung, S.H. Og, K.Y. Chung, W. I. Cho, I. H. O.; Nah, I. W. Anatase TiO₂-Reduced Graphene Oxide Nanostructures with High-Rate Sodium Storage Performance. *J. Alloy. Compd.* **2017**, *690*, 390–396.
- (17) Liu, S.; Luo, Z.; Tian, G.; Zhu, M.; Cai, Z.; Pan, A.; Liang, S. TiO₂ Nanorods Grown on Carbon Fiber Cloth as Binder-Free Electrode for Sodium-Ion Batteries and Flexible Sodium-Ion Capacitors. *J. Power Sources* **2017**, *363*, 284–290.
- (18) Tahir, M. N.; Oschmann, B.; Buchholz, D.; Dou, X.; Lieberwirth, I.; Panthöfer, M.; Tremel, W.; Zentel, R.; Passerini, S. Extraordinary Performance of Carbon-Coated Anatase TiO₂ as Sodium-Ion Anode. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501489.
- (19) Cha, H. A.; Jeong, H. M.; Kang, J. K. Nitrogen-Doped Open Pore Channeled Graphene Facilitating Electrochemical Performance of TiO₂ Nanoparticles as an Anode Material for Sodium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5182–5186.
- (20) Ge, Y.; Jiang, H.; Zhu, J.; Lu, Y.; Chen, C.; Hu, Y.; Qiu, Y.; Zhang, X. High Cyclability of Carbon-Coated TiO₂ Nanoparticles as Anode for Sodium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, *157*, 142–148.
- (21) Yang, Y. C.; Ji, X. B.; Jing, M. J.; Hou, H. S.; Zhu, Y. R.; Fang, L. B.; Yang, X. M.; Chen, Q. Y.; Banks, C. E. Carbon Dots Supported upon N-Doped TiO₂ Nanorods Applied into Sodium and Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5648–5655.
- (22) Gu, X.; Li, L.; Wang, Y.; Dai, P.; Wang, H.; Zhao, X. Hierarchical Tubular Structures Constructed from Rutile TiO₂ Nanorods with Superior Sodium Storage Properties. *Electrochim. Acta* **2016**, *211*,

- 77–82.
- (23) Zhou, Q.; Liu, L.; Tan, J.; Yan, Z.; Huang, Z.; Wang, X. Synthesis of Lithium Titanate Nanorods as Anode Materials for Lithium and Sodium Ion Batteries with Superior Electrochemical Performance. *J. Power Sources* **2015**, *283*, 243–250.
- (24) Jung, K. N.; Seong, J. Y.; Kim, S. S.; Lee, G. J.; Lee, J. W. One-Dimensional Nanofiber Architecture of an Anatase TiO₂–carbon Composite with Improved Sodium Storage Performance. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 106252–106257.
- (25) Ya, D.; Yu, C.; Bai, Y.; Zhang, W.; Chen, T.; Hu, B.; Sun, Z.; Pan, L. Sn-Doped TiO₂ Nanotubes as Superior Anode Materials for Sodium Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8261–8264.
- (26) Gonzalez J.R.; Alcantara, R.; Nacimiento, F.; Ortiz, G. F.; L., T. J. Self-Organized, Anatase, Double-Walled Nanotubes Prepared by Anodization under Voltage Ramp as Negative Electrode for Aqueous Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A3007–A3012.
- (27) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603.
- (28) Ponrouch, A.; Marchante, E.; Courty, M.; Tarascon, J.-M.; Palacín, M. R. In Search of an Optimized Electrolyte for Na-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8572–8583.
- (29) Colò, F.; Bella, F.; Nair, J. R.; Destro, M.; Gerbaldi, C. Cellulose-Based Novel Hybrid Polymer Electrolytes for Green and Efficient Na-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, *174*, 185–190.
- (30) Otaegui, L.; Goikolea, E.; Aguesse, F.; Armand, M.; Rojo, T.; Singh, G. Effect of the Electrolytic Solvent and Temperature on Aluminium Current Collector Stability: A Case of Sodium-Ion Battery Cathode. *J. Power Sources* **2015**, *297*, 168–173.
- (31) Ponrouch, A.; Monti, D.; Boschini, A.; Steen, B.; Johansson, P.; Palacín, M. R. Non-Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 22–42.
- (32) Chen, C. Y.; Kiko, T.; Hosokawa, T.; Matsumoto, K.; Nohira, T.; Hagiwara, R. Ionic Liquid Electrolytes with High Sodium Ion Fraction for High-Rate and Long-Life Sodium Secondary Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *332*, 51–59.
- (33) Giffin, G. A. Ionic Liquid-Based Electrolytes for “Beyond Lithium” Battery Technologies. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13378–13389.
- (34) Zwilling, V.; Aucouturier, M.; Darque-Ceretti, E. Anodic Oxidation of Titanium and TA6V Alloy in Chromic Media: An Electrochemical Approach. *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 921–929.
- (35) Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Schmuki, P. High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2100–2102.
- (36) Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Taveira, L.; Aldabergerova, S.; Schmuki, P. Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7463–7465.
- (37) Paulose, M.; Prakasam, H. E.; Varghese, O. K.; Peng, L.; Popat, K. C.; Mor, G. K.; Desai, T. A.; Grimes, C. A. TiO₂ Nanotubes Arrays of 1000 Um Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14992–14997.
- (38) Abu, S. P.; Ghicov, A.; Macak, J. M.; Schmuki, P. 250 Um Long Anodic TiO₂ Nanotubes with Hexagonal Self-Ordering. *Phys. Status Solidi* **2007**, *1*, R65–R67.
- (39) Grimes, C. a; Mor, G. K. *TiO₂ Nanotube Arrays*; Springer Science+Business Media, LLC: New York, NY, 2009.
- (40) Jankulovska, M.; Barceló, I.; Lana-Villareal, T.; Gómez, R. Improving the Photoelectrochemical Response of TiO₂ Nanotubes upon Decoration with Quantum-Sized Anatase Nanowires. *J. Phys. Chem. C2* **2013**, *117*, 4024–4031.
- (41) Zhao, J.; Wang, X.; Chen, R.; Li, L. Fabrication of Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation. *solid state Commun.* **2005**, *134*, 705–710.
- (42) Hoang, V. V.; Zung, H.; Trong, N. H. B. Structural Properties of Amorphous TiO₂ Nanoparticles. *Eur. Phys. J. D.* **2007**, *44*, 515–524.
- (43) Badoz-Lambling, J.; Bardin, M.; Bernard, C.; Fahys, B.; Herlem, M.; Thiebault, A.; Robert, G. New Battery Electrolytes for Low and High Temperatures: Liquid and Solid Ammoniates for High Energy Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 587–591.
- (44) Herlem, M.; Székely, M.; Sutter, E.; Mathieu, C.; Gonçalves, A. M.; Caillot, E.; Herlem, G.; Fahys, B. Liquid Ammoniates: Nonaqueous Electrolytes for Electrochromism. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2967–2973.
- (45) Egashira, M.; Tanaka, T.; Yoshimoto, N.; Morita, M. Influence of Ionic Liquid Species in Non-Aqueous Electrolyte on Sodium Insertion into Hard Carbon. *Electrochemistry* **2012**, *80*, 755–758.
- (46) Jankulovska, M.; Berger, T.; Wong, S. S.; Gómez, R.; Lana-Villarreal, T. Trap States in TiO₂ Films Made of Nanowires, Nanotubes or Nanoparticles: An Electrochemical Study. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 3008–3017.
- (47) Wu, L.; Bresser, D.; Buchholz, D.; Passerini, S. Nanocrystalline TiO₂(B) as Anode Material for

-
- Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A3052–A3058.
- (48) Yan, D.; Yu, C.; Zhang, X.; Li, J.; Li, J.; Lu, T.; Pan, L. Enhanced Electrochemical Performances of Anatase TiO₂ nanotubes by Synergetic Doping of Ni and N for Sodium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2017**, *254*, 130–139.
- (49) Song, J.; Bazant, M. Z. Effects of Nanoparticle Geometry and Size Distribution on Diffusion Impedance of Battery Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A15–A24.
- (50) Aliaksandr., B.; Genady, R. EIS Spectrum Analyser
<http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/program/program.htm>.
- (51) Berger, T.; Monllor-Satoca, D.; Jankulovska, M.; Lana-Villarreal, T.; R. Gómez. Trap States in TiO₂ Films Made of Nanowires, Nanotubes or Nanoparticles: An Electrochemical Study. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2824–2875.
- (52) Wu, D.; Li, X.; Xu, B.; Twu, N.; Liu, L.; Ceder, G. NaTiO₂: A Layered Anode Material for Sodium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 195–202.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Conclusiones

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Las conclusiones generales extraídas de esta tesis son:

-  Las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo como voltametría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría han demostrado ser efectivas para obtener información de manera directa acerca de la cinética y la termodinámica de los procesos redox asociados a materiales electroódicos útiles en baterías. La espectroscopía de impedancia electroquímica también es útil para el estudio de estos procesos y para indicar el estado de carga de la batería. Adicionalmente, a partir del espectro de impedancia se puede modelizar el sistema mediante un circuito eléctrico que representa los parámetros físicos de la batería y proporciona información acerca de la resistencia del electrolito, resistencia a la transferencia de carga y capacidad eléctrica.
-  El comportamiento electroquímico de un material electroódico no solamente depende la naturaleza del material activo, sino que también influyen los aditivos empleados en la formulación del electrodo (aditivo conductor y aglomerante) y la técnica empleada en la preparación del electrodo.

Las conclusiones específicas de esta tesis son:

-  A partir de sustancias habituales como el amoníaco líquido y las sales NaI, NaBH₄ y NaBF₄ se pueden formar nuevos electrolitos para baterías basadas en Na que son entre 3 y 5 veces más económicos que los electrolitos orgánicos convencionales.
-  Los amoniatos líquidos descritos en esta tesis (NaI·3.3NH₃, NaBF₄·2.5NH₃ y NaBH₄·1.5NH₃) presentan excelentes propiedades fisicoquímicas como elevada conductividad específica, cercana a 100 mS·cm⁻¹, y elevada concentración de iones Na⁺, por encima de 7 M. Debido a estas características, el Na metálico es altamente estable en estos líquidos durante largos periodos de tiempo sin evidencias de formación de una SEI sobre la superficie del Na. El proceso de depósito y disolución de sodio (Na⁺/Na) es muy reversible en estos líquidos, manteniendo una eficiencia culómbica cercana al 100 % durante cientos de ciclos. Adicionalmente, el Na puede ser depositado sobre un sustrato de Cu mediante un proceso simple, y el proceso Na⁺/Na también presenta una eficiencia culómbica cercana al 100 % durante cientos

de ciclos. El depósito de Na sobre Na y Na sobre Cu es uniforme y libre de dendritas en los amoniatos líquidos descritos.

-  En el solvato $\text{NaAlCl}_4 \cdot 4\text{SO}_2$, el proceso Na^+/Na presenta una eficiencia coulombica del 100% empleando Cu como sustrato. Los resultados son compatibles con la formación de una SEI estable sobre la superficie del Na. El depósito de Na sobre Na y Na sobre Cu es uniforme y libre de dendritas en este medio.
-  Dadas las características físicas y electroquímicas del depósito de Na sobre Cu en cada uno de los electrolitos inorgánicos presentados en esta tesis, se abre la posibilidad de diseñar dispositivos en estado descargado. Esto supone una ventaja ya que se evita el uso de sodio metálico y los inconvenientes que esto conlleva.
-  El uso de compuestos azufrados como el SO_2 líquido y el sulfolano como aditivos en disolventes orgánicos convencionales, mejora la eficiencia coulombica del proceso de depósito y disolución de Na metálico sobre Cu para fracciones molares relativamente bajas de aditivo.
-  Los amoniatos líquidos son electrolitos prometedores para el diseño de baterías con elevada densidad de energía y potencia. Materiales como el PAQS o el azul de indantrona han mostrado excelente comportamiento electroquímico en el electrolito $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$, alcanzándose elevados valores de capacidad específica incluso para velocidades altas de carga y descarga. No obstante, la elevada solubilidad de la especie reducida del PAQS y los grandes cambios de volumen que sufre el azul de indantrona, hacen necesario un estudio más exhaustivo acerca de cómo mejorar la estabilidad química y electroquímica de estos materiales.
-  Las nanoestructuras de TiO_2 han mostrado un excelente comportamiento electroquímico en el amoniato $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$, alcanzándose valores de capacidad de hasta $150 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ para un electrodo de nanotubos de TiO_2 y empleando velocidades de carga y descarga tan elevadas como $3000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Para estas nanoestructuras se puede alcanzar la estequiometría $\text{Na}_{0.57}\text{TiO}_2$ para una descarga a C/1. Estos resultados nos invitan a pensar que los amoniatos son también excelentes electrolitos para el diseño de baterías de ion Na mucho más prometedoras que las basadas en electrolitos orgánicos convencionales. Adicionalmente, los resultados preliminares obtenidos con otras nanoestructuras de TiO_2 en $\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$, sugieren que los nanohilos de rutilo son materiales prometedores para el diseño de electrodos con elevada capacidad. Sin

embargo, dado que el potencial al que ocurre el proceso de inserción y desinserción de sodio está centrado en la región de potenciales menos positivos, limita el uso de estas nanoestructuras como posibles candidatos a materiales catódicos.



Uno de los inconvenientes que presentan los amoniatos líquidos descritos ($\text{NaI} \cdot 3.3\text{NH}_3$, $\text{NaBF}_4 \cdot 2.5\text{NH}_3$ y $\text{NaBH}_4 \cdot 1.5\text{NH}_3$) es su elevada presión de vapor y baja temperatura de ebullición. Debido a estas limitaciones, sería necesario el empleo de dispositivos herméticos y presurizados para su aplicación práctica.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

A	Área del electrodo / cm ²
a_i	Actividad de la especie i
ac	Corriente alterna
ADL	<i>Atomic layer deposition</i>
Al/C	Aluminio recubierto con carbón
AQ	Antraquinona
BQ	Baño químico
c_i	Concentración de la especie i / mol·L ⁻¹
C	Capacidad específica del electrodo / mA·h·g ⁻¹
CA	Cronoamperometría
C_{dc}	Capacidad en la doble capa / F
C-D	Carga - Descarga
CE	Contraelectrodo
CFC	Compuestos clorofluorocarbonados
Col.	Colaboradores
CPE	<i>Constant phase element</i>
<i>C rate</i>	Velocidad para la carga y la descarga
CV	Voltametría cíclica
D_i	Coefficiente de difusión o difusividad de la especie i / m ² ·s
dc	Corriente continua
DEC	Dietilcarbonato
DEGDME	Dietilenglicol dimetiléter (Diglime)
DFEC	Carbonato de <i>trans</i> -difluoroetileno
DMC	Dimetilcarbonato
DME	Dimetoxietano
DoD	profundidad en la descarga, <i>Depth of Discharge</i>
DOL	1, 3- Dioxolano
DRX	Difracción de rayos
E	Energía /Wh
E	Potencial / V
EE	Eficiencia energética / %

E°	Potencial estándar / V
E_{eq}	Potencial en equilibrio / V
$E_{j \neq 0}$	Potencial en condiciones de no equilibrio / V
E_A	Potencial del ánodo / V
E_c	Potencial del cátodo / V
EC	Carbonato de etileno
EC	Eficiencia culómbica /%
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
ES	Sulfuro de etileno
F	Constante de Faraday / $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
f	Frecuencia / Hz
FEC	Carbonato de fluoroetileno
FE-SEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i>
HCFC	Compuestos hidroclorofluorocarbonados
I	Intensidad de corriente / A
IB	Azul de indantrona
IR	Infrarrojo
j	Densidad de corriente / $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_0	Densidad de corriente de intercambio / $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
J_i	Flujo difusivo de la especie i / $\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$j_{\text{lim},i}$	Densidad de corriente límite de la especie i / $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
k°	Constante de velocidad en condiciones estándar / $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
k_A	Constante de velocidad para el proceso anódico / $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
k_C	Constante de velocidad para el proceso catódico / $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
K_w	Constante de autodisociación
LIBs	Baterías de ion Li, <i>Lithium ion batteries</i>
MLD	<i>Molecular layer deposition</i>
2Me-THF	2-Metiltetrahidrofurano
Na-CMC	Carboximetilcelulosa de sodio
Na/Cu	Electrodo de sodio electrodepositado (-0.1 V, 100 s) sobre Cu
NaFSI	Bis-fluorosulfonilimida de sodio
NASICON	<i>Na super ionic conductor</i>
NaS	Batería sodio (Na) azufre (S)

NaTFSI	Bis-trifluorosulfonilimida de Na
NaTf	NaCF ₃ SO ₃ , Trifluorometanosulfonato de sodio (triflato de sodio)
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NPs	Nanopartículas
NTs	Nanotubos
NWs	Nanohilos
P	Potencia / W
PAQS	Sulfuro de poliantraquinona
PAN	Poliacrilonitrilo
PC	Carbonato de propileno
PEO	Óxido de polietileno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVA	Alcohol polivinílico
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
PVP	Polivinilpirrolidona
Q	Carga involucrada en el proceso farádico / C
Q ₊	Carga involucrada en el proceso anódico / C
Q ₋	Carga involucrada en el proceso catódico / C
R	Resistencia eléctrica / Ω
R	Constante de los gases / J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
R _e	Resistencia del electrolito / Ω
R _{tc}	Resistencia a la transferencia de carga /Ω
RE	Electrodo de referencia
rpm	Revoluciones por minuto
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
SIBs	Baterías de ion Na, <i>Sodium ion batteries</i>
SMBs	Baterías de metal Na, <i>Sodium metal batteries</i>
T	Temperatura / °C
t	tiempo
TEGDME	Tetraetilenglicol dimetiléter (tetraglime)
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
THF	Tetrahidrofurano
rGO	Óxido de grafeno reducido, <i>reduced graphene oxide</i>

U	Voltaje de la celda electroquímica / V
UV	Ultravioleta
VC	Carbonato de vinilideno
SAE	Sistemas de almacenamiento de energía
SC	Supercondensador
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i>
W	Impedancia de Warburg / Ω ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
WE	Electrodo de trabajo, <i>working electrode</i>
Z	Impedancia / Ω ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
z_i	Número de carga de la especie <i>i</i>
ZEBRA	<i>Zero Emission Battery Research Activity</i>
ΔE	Diferencia de potencial / V
ΔG°	Energía de Gibbs estándar de la reacción / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔG_{an}^\ddagger	Energía libre de activación para el proceso anódico / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔG_{cat}^\ddagger	Energía libre de activación para el proceso catódico / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH_f°	Entalpía estándar de formación / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH_r	Entalpía de reacción / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔS_r	Entropía de reacción / $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
ϵ_0	Permitividad en el vacío / $\text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
ϵ_r	Constante dieléctrica del medio
η	Sobrepotencial / V
η_A	Sobrepotencial anódico / V
η_C	Sobrepotencial catódico / V
η_{act}	Sobrepotencial de activación / V
η_{dif}	Sobrepotencial de difusión / V
θ	Ángulo de contacto / °
μ_i°	Potencial químico estándar
v_A	Velocidad de reacción del proceso anódico / $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
v_C	Velocidad de reacción del proceso catódico / $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
ρ	Densidad / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ	Resistividad
σ	Conductividad específica / $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
v	Velocidad de reacción / $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

ν_i	Coeficientes estequiométricos
ϕ_{int}	Diámetro interno
ϕ_{ext}	Diámetro externo
ϕ_M	Potencial de Galvani del electrodo / V
ϕ_S	Potencial de Galvani de la disolución / V
ω	Frecuencia angular / rad·s



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

Los resultados mostrados en esta tesis doctoral han dado lugar contribuciones científicas como 5 publicaciones (1 publicada, 1 enviada y 3 en preparación), 2 patentes y 2 contribuciones a congresos:

Patentes:

- (1) A. Kovacs, T. Alasaarela, D. Brown, D. Ruiz-Martínez, J. M. Orts-Mateo, R. Gómez-Torregrosa, *Electrochemical secondary cells for high-energy or high power battery use*. Patente internacional No. WO2017055678. Extensión a los países: Estados Unidos (US20180331387), India (IN201817015086), Europa (EP3357122) y Canadá (CA3000596).
- (2) A. Kovacs, , D. Ruiz-Martínez, R. Gómez-Torregrosa, T. Alasaarela, D. Brown, *Rechargeable sodium cells for high energy density battery use*. Patente internacional No. WO2017149204. Extensión a los países: Australia (AU2017225241) y Canadá (CA3016202)

Publicaciones:

- (3) D. Ruiz-Martínez, A. Kovacs, R. Gómez, *Development of novel inorganic electrolytes for room temperature rechargeable sodium metal batteries*, Energy Environ. Sci, 2017, 10, 1936-1941.
- (4) D. Ruiz-Martínez, R. Gómez, *The liquid ammoniate of sodium iodide as an alternative electrolyte for sodium ion batteries: the case of titanium dioxide nanotube electrodes*. Enviado.
- (5) D. Ruiz-Martínez, J. M. Orts, R. Gómez, *Indanthrone blue as a promising cathode for sodium metal batteries based on ammonia-based electrolytes*. En preparación.
- (6) D. Ruiz-Martínez, R. Gómez, *A PAQS electrode tested on new inorganic electrolytes based on liquid ammonia for developing high power sodium-based batteries*. En preparación.
- (7) D. Ruiz-Martínez, R. Gómez, *Sulfur based additives to enhance the metallic sodium deposition and dissolution for high performance sodium based batteries*. En preparación.

Contribuciones a congresos:

- **XXXVII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química**
Tipo de participación: Comunicación Oral.
Autores: Débora Ruiz-Martínez y Roberto Gómez.
Título de la comunicación oral: Desarrollo de cátodos de TiO₂ para baterías secundarias basadas en sodio.
Entidad Organizadora: Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química.
Lugar: Universidad de Alicante.
Fecha: Julio de 2016.

- **XXXVIII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química**
Tipo de participación: Comunicación Oral y póster.
Autores: Débora Ruiz-Martínez y Roberto Gómez.
Título del póster: Uncommon inorganic electrolyte for sodium-ion batteries: Study of amorphous TiO₂ nanotubes.
Título de la comunicación oral: Development of novel inorganic electrolytes to engineer rechargeable sodium batteries.
Entidad Organizadora: Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química.
Lugar: Vitoria-Gasteiz.
Fecha: Julio de 2017.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante