

Xerogeles de carbono grafitizados como cátodos para baterías de doble ion Na⁺/anión de elevada potencia

I. Cameán*, B. Lobato, N. Cuesta, S.L. Flores-López, N. Rey-Raap, A. Arenillas, A.B. García

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC). Grupo de Investigación de Materiales para Energía, Medio Ambiente y Catálisis (MATENERCAT). Francisco Pintado Fe, 26. 33011, Oviedo (Asturias).

icamean@incar.csic.es

Palabras clave: almacenamiento de energía renovable, baterías de doble-ion, sodio, cátodos, xerogeles de carbono.

Introducción

El funcionamiento de las baterías de doble ion Na⁺/anión (Na-DIBs) se basa en la inserción/intercalación reversible del catión y el anión de la sal de sodio del electrolito en el ánodo y el cátodo, respectivamente, pudiendo, además, emplear materiales de carbono en ambos electrodos. Todo ello incide positivamente sobre el coste de la energía y las convierte en una interesante alternativa a las baterías de ion-litio para el almacenamiento de energía renovable [1]. Los xerogeles de carbono (CXs) son materiales sintéticos de gran pureza que pueden ser producidos con estructura, composición química y porosidad controladas lo que los hace excelentes candidatos para aplicaciones electroquímicas [2]. Además, mediante tratamientos térmicos a alta temperatura se pueden obtener CX grafitizados (GXs). Por tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar la viabilidad de utilizar GXs como materiales activos en los cátodos de las Na-DIBs.

Experimental

Un CX dopado con grafeno con un tamaño de poro de 1000 nm, obtenido mediante un proceso sol-gel asistido por microondas a partir de resorcinol, formaldehído y óxido de grafeno, fue carbonizado y posteriormente grafitizado a 2800 °C en Ar (GXGO1000). El material fue caracterizado mediante DRX y adsorción de N₂. La composición de los electrodos de trabajo fue 70 % de GXGO1000, 20 % de NaCMC y 10 % de carbon black. Para los ensayos electroquímicos se empleó una semicelda de 2 electrodos, usando el electrodo de trabajo y Na como contraelectrodo. Como electrolito se utilizó una disolución 2M de NaPF₆ en una mezcla EC:EMC (1:1 en peso). La semicelda fue sometida a ciclados galvanostáticos sucesivos a 50, 100, 250, 500, 1000 mA g⁻¹ y, nuevamente, 100 mA g⁻¹, en el intervalo de potencial 2,9-5,0 V vs. Na/Na⁺, completando 20 ciclos a cada intensidad, y posteriormente ciclada durante 2000 ciclos a 500 mA g⁻¹.

Resultados y discusión

El xerogel GXGO1000 tiene un notable desarrollo de la estructura tipo grafito tal y como indican los parámetros cristalinos y texturales mostrados en la Tabla 1. Su densidad real, menor a la densidad característica de materiales grafiticos (> 2 g cm⁻³), es atribuida a su porosidad.

Tabla 1. Parámetros cristalinos y textural del material GXGO1000.

d ₀₀₂ (nm)	L _c (nm)	L _a (nm)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	ρ _{real} (g cm ⁻³)
0,3396	10,8	55,6	18	0,01	0,06	0,06	1,769

En la Figura 1 se representan la capacidad específica (C) y la eficiencia culómbica (Ef) frente al número de ciclos de GXGO1000 a las densidades de corriente estudiadas. Al aumentar la densidad de corriente la capacidad de carga (C_c, intercalación de PF₆⁻) disminuye, mientras que la capacidad de descarga (C_d, desintercalación de PF₆⁻) se mantiene prácticamente constante, con un valor ~ 60 mAh g⁻¹. En consecuencia, la Ef (C_d/C_c) aumenta hasta alcanzar ~ 100 % a 1000 mA g⁻¹. Para < 1000 mA g⁻¹ la C_c > C_d, siendo esta diferencia mayor cuanto menor es la densidad de corriente. Esto ocurre porque al disminuir la densidad de corriente, mayor es el tiempo de contacto electrodo/electrolito a elevados potenciales, a los cuales el electrolito se descompone, y esta descomposición se traduce en capacidad que se suma a la ya procedente de la intercalación de los PF₆⁻. Al volver a 100 mA g⁻¹ tanto la C como la Ef son comparables a los valores iniciales de lo que se deduce que GXGO1000 mantiene intacta su estructura.

Posteriormente, la semicelda fue sometida a un ciclado prolongado a elevada densidad de corriente (500 mA g⁻¹) para estudiar la estabilidad del material GXGO1000. Como se ve en la Fig. 2, el material continúa proporcionando una C de ~ 60 mAh g⁻¹ con una excelente retención después de 2000 ciclos (82 % de la capacidad inicial) y una Ef próxima al 100 %.

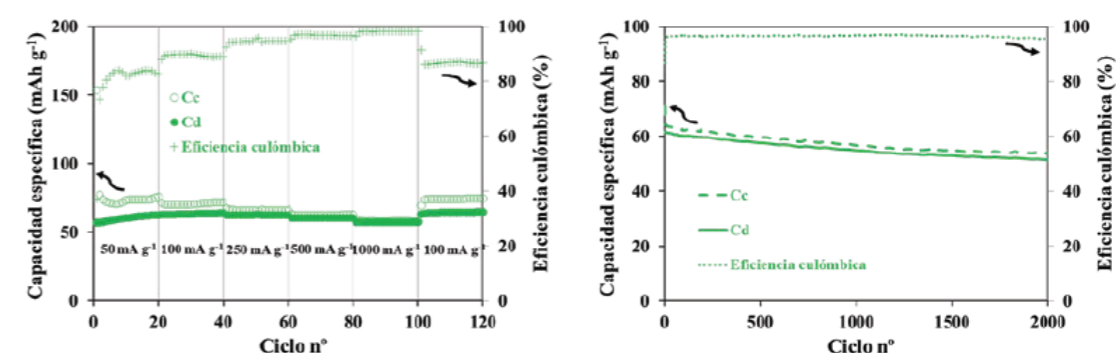


Figura 1. C y Ef vs. número de ciclo a diferentes densidades de corriente.

Figura 2. C y Ef vs. número de ciclo a 500 mA g⁻¹.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo confirman la posibilidad de utilizar xerogeles de carbono grafitizados como cátodos en Na-DIBs de elevada potencia. Así, el material GXGO1000 tiene una C comparable a otros materiales de carbono no sintéticos que han sido estudiados para dicha aplicación pero a menores densidades de corriente, una excelente Ef y una gran estabilidad durante el ciclado prolongado (larga vida útil). Por tanto, todo parece indicar que GXGO1000 mantiene sus propiedades estructurales/texturales intactas a pesar del elevado estrés sufrido por el continuo cambio de volumen que provocan la intercalación/desintercalación de los PF₆⁻, un comportamiento que puede ser debido, en gran medida, a su elevado tamaño de poro.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICIN y la Unión Europea NextGeneration (PID2020-113001RB-I00 MCIN/AEI/10.13039/501100011033), y del Gobierno del Principado de Asturias (IDI/2021/50921).

Referencias

- [1] T. Placke, A. Heckman, R. Schmich, P. Meister, K. Beltrop, M. Winter, Perspective on performance, cost, and technical challenges for practical dual-ion batteries, *Joule*, 2018; 2:2528-2550.
- [2] N. Rey-Raap, J.A. Menéndez, A. Arenillas, Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogel, *Carbon*, 2014; 78:490-499.