

Mecanismos de inserción/desinserción de los iones Na⁺ en ánodos de xerogeles de carbono

N. Cuesta*, B. Lobato, S. Flores, I. Cameán, A. B. García, A. Arenillas

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.

n.cuesta@incar.csic.es

Palabras clave: baterías ion-sodio, ánodos, xerogeles de carbono, mecanismos de inserción.

Introducción

Las baterías de ion-sodio (SIBs) son una alternativa a las baterías de ion-litio (LIBs), particularmente, para aplicaciones en sistemas de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala, debido a la abundancia del sodio y su bajo coste en comparación con el litio. La investigación en SIBs se ha centrado en la búsqueda de nuevos materiales anódicos, principalmente de carbono tipo *hard carbon*, que puedan insertar de forma reversible gran cantidad de iones Na⁺ en su estructura durante el proceso electroquímico. Sin embargo, aún no hay consenso sobre el mecanismo de inserción de los iones Na⁺ en estos materiales debido, entre otras cosas, al amplio rango de propiedades estructurales, texturales y químicas que abarcan. Conocer si dicho mecanismo está controlado por difusión o por fenómenos pseudocapacitivos y relacionarlo de forma directa con las propiedades del material y, en consecuencia, con su comportamiento electroquímico, permitiría producir materiales a la carta para esta aplicación. El objetivo de este trabajo es estudiar, por tanto, el mecanismo de almacenamiento de los iones Na⁺ en ánodos de xerogeles de carbono (CXs) de elevada conductividad eléctrica y pureza producidos en nuestro grupo de investigación con composición química, estructura y porosidad controladas [1].

Experimental

Se preparó un CX con tamaño de poro 100 nm (valor optimizado [2]) a partir de resorcinol y formaldehído mediante un proceso asistido por microondas y posterior carbonización (CX-100), que fue a continuación activado con CO₂ (AX-100) y con KOH (AOX-100) modificando así sus propiedades texturales y manteniendo el tamaño de poro. Se prepararon electrodos de trabajo con 82-70 % en peso de material activo, 8-20 % de carboximetilcelulosa de sodio y 10 % de *carbon black*. Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en semiceldas tipo Swagelok de dos electrodos, colocando el electrodo de trabajo y el contra-electrodo (sodio metal), separados por fibra de vidrio impregnada en electrolito (1,2 M NaPF₆ en EC:EMC 1:1 p:p). Las semiceldas fueron sometidas a ciclos galvanostáticos a 37,2 mA g⁻¹ en el intervalo de potencial 0,01-2,1 V vs. Na/Na⁺ durante 500 ciclos y a voltametrías cíclicas (CVs) en el mismo intervalo de potencial a velocidades de barrido crecientes en el rango 0,05 - 50 mV s⁻¹.

Resultados y discusión

En la Figura 1, en la cual se muestran los perfiles de potencial de los materiales en el ciclo 5, se observa que la activación, no solamente aumenta la superficie BET (S_{BET}) y la microporosidad (V_{micro}) del material como era de esperar (Tabla 1), sino también la capacidad de descarga (C_d = inserción de iones Na⁺) del electrodo. Así, para dicho ciclo 5, las C_d de AX-100 y AOX-100 son un 10 % y un 22 % mayores que la de CX-100. Además, en la Figura 1 se puede intuir que el mecanismo de inserción de los iones Na⁺ en los tres materiales es mayoritariamente pseudocapacitivo (la capacidad depende de los cambios de potencial) frente al difusivo (el potencial permanece constante y, por tanto,

se observarían mesetas). Sin embargo, a potenciales < 0,1 V sí se observa una disminución de la pendiente, pudiendo ser indicativo de cierta contribución a la capacidad del electrodo de fenómenos difusivos que, en cualquier caso, es similar para todos los materiales (~ 26 mAh g⁻¹). Por tanto, las diferencias de capacidad observadas entre ellos se concentran a potenciales > 0,1 V, de lo que se puede concluir que los cambios introducidos en el material CX-100 durante la activación, anteriormente mencionados, únicamente contribuyen a aumentar los fenómenos pseudocapacitivos.

La ecuación $i = a n^b$, relaciona la intensidad (i) con la velocidad de barrido (n) obtenidas de las CVs, de manera que si $b \sim 0,5$, i será linealmente proporcional a $n^{1/2}$, lo que se corresponde con fenómenos difusivos; y de igual forma, si $b \sim 1$, i será proporcional a n , lo cual indica fenómenos pseudocapacitivos [3]. Los valores de b a 1,35, 0,55, y 0,01 V, a los que tiene lugar la inserción de iones Na⁺ en los materiales (Tabla 2), junto con la de distribución de la C_d a $> 0,1$ V y $< 0,1$ V confirman el predominio del mecanismo pseudocapacitivo frente al difusivo que únicamente presenta una cierta contribución a ~ 0,01 V.

Tabla 1. Parámetros texturales de los materiales.

	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ g ⁻¹)
CX-100	611	0,24
AX-100	1228	0,47
AOX-100	2018	0,75

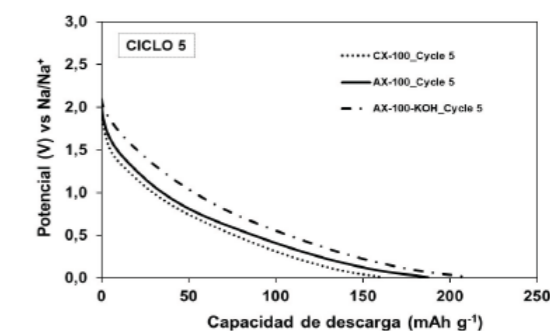


Figura 1. Potencial vs. capacidad.

Tabla 1. Distribución de la C_d y valores del parámetro b en el ciclo 5

	$C_d > 0,1$ V (mAh g ⁻¹)	$C_d < 0,1$ V (mAh g ⁻¹)	b (1,35 V)	b (0,55 V)	b (0,01 V)
CX-100	130	25	0.96	0.85	0.68
AX-100	143	26	0.95	0.77	0.74
AOX-100	159	26	0.93	0.80	0.65

Conclusiones

El mecanismo de inserción de los iones Na⁺ en xerogeles de carbono con el mismo tamaño de poro está dominado, principalmente, por fenómenos pseudocapacitivos, los cuales parecen estar favorecidos por el incremento del área BET y la microporosidad del material.

Agradecimientos

MICIN y UE NextGeneration EU/PRTR (PID2020-113001RBI00MCIN/AEI-10.13039/501100011033) y Principado de Asturias (AYUD/2021/50921, Beca Pre-doctoral Severo Ochoa de SFL).

Referencias

- [1] N. Rey-Raap, J.A. Menendez, A. Arenillas, Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels, *Carbon*, 2014, 78: 490-499.
- [2] N. Cuesta, I. Cameán, A. Arenillas, A.B. García, Exploring the application of carbon xerogels as anodes for sodium-ion batteries, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 308: 110542.
- [3] Sheng Li, Jingxia Qiu, Chao Lai et al., Surface capacitive contributions: towards high rate anode materials for sodium ion batteries, *Nano Energy*, 2015, 12: 224-230.