

Xerogeles de carbono grafitizados como materiales anódicos en baterías de ion-sodio

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

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

belen@incar.csic.es

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

Introducción

Actualmente, las baterías de ion-sodio (SIBs) se presentan como la alternativa comercial a las baterías de ion-litio (LIBs) debido a la abundancia, menor coste y baja toxicidad del sodio comparado con el litio, particularmente, para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala, en las cuales el coste es un factor determinante. El fundamento de las SIBs, al igual que el correspondiente a las LIBs, se basa en la inserción/desinserción de los cationes de la sal del electrolito, en este caso, iones Na^+ , en la estructura de los materiales activos de los electrodos. El desarrollo de estas baterías se ha visto limitado debido a que el grafito, material anódico por excelencia en las LIBs, no es capaz de insertar estos cationes, por ser éste un proceso termodinámicamente desfavorable. Sin embargo, estudios realizados en los últimos años [1] han demostrado que el uso de poliéteres (tipo *glima*) como disolventes del electrolito permite la intercalación del sodio solvatado entre las láminas aromáticas del grafito para formar un compuesto de intercalación terciario. Los xerogeles de carbono (CXs) son materiales sintéticos que pueden ser producidos con una química y porosidad muy controlada, lo que, unido a su elevada conductividad eléctrica y ausencia de impurezas, los convierten en excelentes candidatos para aplicaciones electroquímicas [2]. Además, mediante tratamientos térmicos a alta temperatura se pueden obtener CXs grafitizados (GXs). Por lo anteriormente expuesto, el objetivo de este trabajo es estudiar la viabilidad de utilizar xerogeles de carbono grafitizados como materiales activos en los ánodos de SIBs.

Experimental

Se prepararon cuatro GXs con propiedades texturales similares, pero con distinto tamaño de poro (nm), denominados GX-500, GX-100, GX-50 y GX-10, a partir de resorcinol y formaldehído mediante un proceso asistido por microondas, seguido de carbonización (1000 °C, 2 h, atmósfera de nitrógeno) y posterior tratamiento a alta temperatura en Ar (2000 °C, 1h). La composición de los electrodos de trabajo fue 75 % GX, 15 % de carboximetilcelulosa de sodio (NaCMC) y 10 % de negro de carbono. Para el estudio electroquímico se utilizaron celdas Swagelok de dos electrodos, electrodo de trabajo y contraelectrodo de sodio metal, y como electrolito, una disolución 1,0 M de NaOTf en diglima. Las prestaciones electroquímicas de los materiales se evaluaron en función de su capacidad irreversible, capacidad reversible, eficiencia coulombica y ciclabilidad calculadas mediante ciclados galvanostáticos prolongados (150 ciclos) a 37,2 mA g⁻¹ en una ventana de potencial 2,1-0,01 V vs. Na/Na⁺.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra la variación de la capacidad de descarga (C_{descarga}) y eficiencia coulombica (Ef) de los materiales estudiados durante el ciclado. Al final del ciclado (150 ciclos), la C_{descarga} sigue la secuencia: GX-500 (217 mAh g⁻¹) ≈ GX-100 (210 mAh g⁻¹) >> GX-50 (133 mAh g⁻¹) > GX-10 (95 mAh g⁻¹), siendo las correspondientes Efs 98 %, 95 %, 95 %, 98 %, respectivamente. En cuanto a las retenciones de la capacidad (entre los ciclos 25 y 150), los GXs muestran excelentes resultados con valores superiores al 82 %, excepto para el material GX-10 (70 %). Además, hay que destacar que la pérdida de capacidad durante el primer ciclo (C_{irr}) de estos materiales, relacionada con la descomposición del electrolito y la formación de la capa pasivante (SEI), es, salvo en el caso de GX-10, pequeña (26-32 %).

Los perfiles de potencial (potencial vs. Na/Na⁺ frente a capacidad específica) de los materiales GXs (ciclo 25, Figura 2) son muy similares con un *plateau* a < 0,1 V que, de acuerdo con el modelo de almacenamiento *adsorción-inserción* de iones Na⁺ en materiales de carbono, corresponde al proceso de co-intercalación reversible de Na⁺/glima lo que confirma el mecanismo propuesto. Asimismo, se observa que la capacidad correspondiente a este *plateau* se incrementa gradualmente al aumentar el tamaño de poro del material GX.

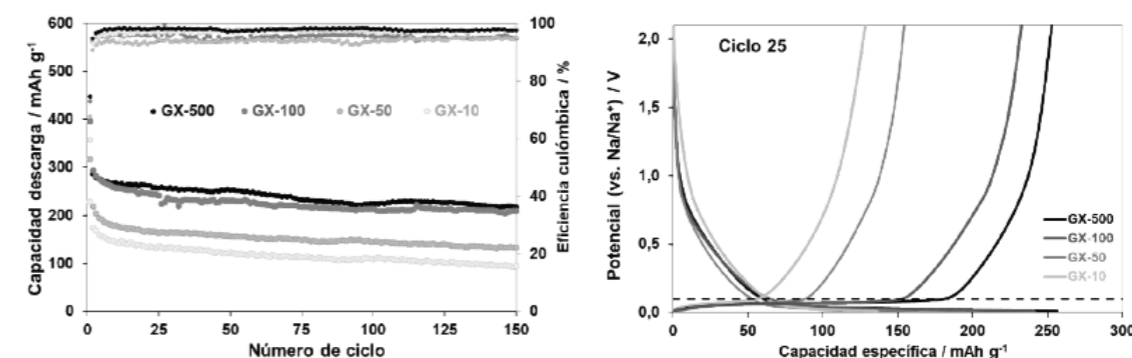


Figura 1. C_{descarga} y Ef vs. número de ciclo de los materiales GXs.

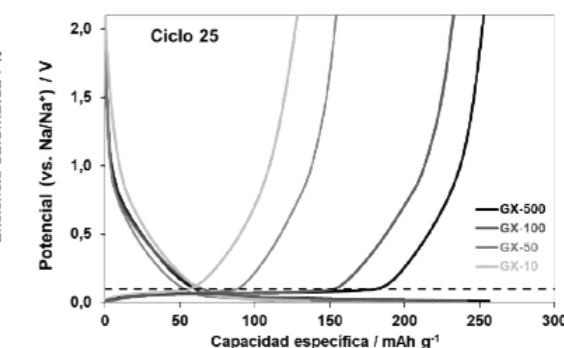


Figura 2. Perfiles de potencial de los materiales GXs.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo confirman la posibilidad de utilizar xerogeles de carbono grafitizados como ánodos en SIBs cuando se usan disolventes tipo *glima* en el electrolito. El tamaño de poro de los GXs es esencial para su diseño con vistas a esta aplicación. En concreto, y teniendo en cuenta en su conjunto todos los parámetros electroquímicos calculados, se puede afirmar que un tamaño de poro igual o superior a 100 nm resulta óptimo. Así, el material GX-500 proporciona una capacidad específica de 217 mAh g⁻¹ después de 150 ciclos de descarga/carga, con una eficiencia del 98 %, una retención de la capacidad inicial 85 % y una pérdida de capacidad durante el primer ciclo de solamente 26 %. Estos valores mejoran considerablemente a otros previamente obtenidos con materiales grafiticos no sintéticos y no porosos [1].

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] J. Rodríguez-García, I. Cameán, A. Ramos, E. Rodríguez, A. B. García, Graphitic carbon foams as anodes for sodium-ion batteries in glyme-based electrolytes, *Electrochimica Acta*, 2018; 270: 236-244.
- [2] N. Rey-Raap, J.A. Menéndez, A. Arenillas, Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels, *Carbon*, 2014; 78: 490-499.