

## Análisis del envejecimiento de ánodos de xerogeles de carbono en baterías de ion-sodio

Yoana Fernández Pulido<sup>1,2\*</sup>, I. Cameán<sup>1</sup>, B. Lobato<sup>1</sup>, A. B. García<sup>1</sup>, A. Arenillas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC). Grupo de Investigación de Materiales para Energía, Medio Ambiente y Catálisis (MATENERCAT). C/Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo.

<sup>2</sup>Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo. C/ Julián Clavería 8, 33006 Oviedo.

fernandezyoana@uniovi.es

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

### Introducción

Las baterías de ion-sodio (SIBs) son una alternativa a las baterías de ion-litio (LIBs), específicamente, para el almacenamiento de energía renovable debido a la gran abundancia del sodio y su menor coste en comparación con el litio. La investigación en SIBs se ha centrado, principalmente, en la búsqueda de materiales anódicos con altas capacidades para sustituir el grafito de las LIBs ya que este material no puede intercalar iones Na<sup>+</sup>. Los xerogeles de carbono (CXs) que pueden sintetizarse con una química, porosidad y estructura controladas están siendo investigados como materiales activos para ánodos de SIBs [1]. Las prestaciones electroquímicas de estos ánodos dependen de las propiedades estructurales, texturales y superficiales de los CXs que, a su vez, influyen en las resistencias eléctricas internas generadas en la celda durante el ciclado. El objetivo de este trabajo es estudiar de forma paralela la evolución de la capacidad proporcionada por ánodos de xerogeles de carbono de diferentes características y de las resistencias eléctricas internas de la celda, calculadas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), durante un ciclado prolongado con la finalidad de explicar tanto las diferencias entre ellos como las posibles causas de degradación.

### Experimental

Para el estudio se seleccionaron: un xerogel carbonizado (CX-500) y su correspondiente activado con CO<sub>2</sub> (AX-500). Se utilizaron celdas del tipo Swagelok de dos electrodos, el electrodo de trabajo (82-70 % xerogel, 8-20 % aglutinante NaCMC, 10 % carbon black) y el contra-electrodo (sodio metal), y como electrolito una disolución 1,2 M de NaPF<sub>6</sub> en una mezcla 1:1 en peso de EC:EMC. Las celdas se ciclaron entre 2,1 y 0,01 V vs. Na/Na<sup>+</sup>, a una densidad de corriente de 37,2 mA g<sup>-1</sup>, durante 500 ciclos. Las medidas de EIS se realizaron cada 25 ciclos con DC offset 0, amplitud de corriente de 20 mA, rango de frecuencias de 10<sup>4</sup> a 0,1 Hz, y 10 puntos/década [2].

### Resultados y discusión

En la Tabla 1 se dan los valores de capacidad de descarga de los ánodos de CX-500 y AX-500, y las resistencias eléctricas del electrolito ( $R_s$ ), de la capa pasivante (SEI, del inglés *Solid Electrolyte Interface*) en la superficie del electrodo ( $R_{SEI}$ ), y a la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito ( $R_{CT}$ ), el coeficiente de Warburg ( $\sigma$ ) y a partir de este último, el coeficiente de difusión  $D$  para los ciclos 50, 100, 200, 300, 400 y 500. Como se observa en los datos de la tabla, no hay diferencias significativas entre las capacidades de descarga (inserción de iones Na<sup>+</sup>) proporcionadas por ambos materiales, si bien AX-500 presenta una pérdida de capacidad durante el ciclado (entre los ciclos 50 y 500) ligeramente mayor que CX-500 con valores de ~ 40 % y ~ 33 %, respectivamente. Las resistencias eléctricas internas de la celda, tanto las ORI ( $R_s$ ) como las faradaicas ( $R_{SEI}$ ,  $R_{CT}$ ,  $\sigma$ ), aumentan con el ciclado lo que está relacionado con la pérdida de contactos entre las partículas, corrosión del colector y/o disminución de la porosidad del separador que impide el acceso al electrolito, y la pérdida de material activo accesible al electrolito, respectivamente. Sin embargo, la magnitud de dicho aumento depende del material anódico y del tipo de resistencia. Así, mientras que el incremento de  $R_{SEI}$  es poco significativo y comparable, las principales diferencias entre AX-500 y CX-500 se centran en la resistencia a la transferencia de carga en la interfase electrodoelectrolito ( $R_{CT}$ ) y en  $\sigma$ . En concreto, después de 500 ciclos, el valor de  $R_{CT}$  es aproximadamente el doble con el material AX-500 (445 W) que con CX-500 (226 W). Además, su incremento porcentual entre los ciclos 50 y 500 es ligeramente mayor cuando se utiliza el material AX-500 (62 % vs. 50 % para CX-500). Por lo que se refiere a  $\sigma$ , los valores calculados para el material CX-500 son mucho menores que para AX-500 lo que se traduce en mayores coeficientes de difusión (mayor capacidad de difusión de los iones Na<sup>+</sup> en el material CX-500 que en AX-500). Además, el valor de  $\sigma$  se multiplica por 1.5 entre los ciclos 50 y 100 cuando se utiliza AX-500 en el ánodo, mientras que, por el contrario, prácticamente no varía en el caso del material CX-500.

Tabla 1. Capacidad de descarga, resistencias eléctricas internas y coeficiente de difusión.

| Material anódico/ciclo | Capacidad (mAh g <sup>-1</sup> ) | R <sub>s</sub> (W) | $\sigma$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1/2</sup> ) | D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) | R <sub>CT</sub> (W) | R <sub>SEI</sub> (W) |
|------------------------|----------------------------------|--------------------|---|--------------------------------------|---------------------|----------------------|
| CX-500/50              | 132                              | 25                 | 79  | 7×10 <sup>-14</sup>                  | 112                 | 2                    |
| CX-500/100             | 129                              | 37                 | 59  | 1×10 <sup>-13</sup>                  | 67                  | 9                    |
| CX-500/200             | 111                              | 46                 | 65  | 1×10 <sup>-13</sup>                  | 67                  | 14                   |
| CX-500/300             | 104                              | 65                 | 52  | 2×10 <sup>-13</sup>                  | 112                 | 17                   |
| CX-500/400             | 94                               | 87                 | 50  | 2×10 <sup>-13</sup>                  | 151                 | 21                   |
| CX-500/500             | 88                               | 133                | 49  | 2×10 <sup>-13</sup>                  | 226                 | 37                   |
| AX-500/50              | 134                              | 35                 | 180   | 1×10 <sup>-14</sup>                  | 169                 | 16                   |
| AX-500/100             | 122                              | 33                 | 219   | 9×10 <sup>-15</sup>                  | 219                 | 29                   |
| AX-500/200             | 107                              | 47                 | 273   | 6×10 <sup>-15</sup>                  | 231                 | 13                   |
| AX-500/300             | 98                               | 54                 | 266   | 6×10 <sup>-15</sup>                  | 275                 | 19                   |
| AX-500/400             | 91                               | 60                 | 254   | 6×10 <sup>-15</sup>                  | 274                 | 21                   |
| AX-500/500             | 80                               | 69                 | 272   | 6×10 <sup>-15</sup>                  | 445                 | 22                   |

### Conclusiones

Los resultados de este trabajo ponen de manifiesto que la pérdida de área activa accesible al electrolito, i. e. degradación del material activo, asociada al aumento de las resistencias faradaicas durante el ciclado de la celda es el factor que más afecta al funcionamiento de la misma, en concreto a la retención de la capacidad durante el ciclado.

### 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) y recualificación del sistema universitario español- Margarita Salas [MU-21-UP2021-030 71886685].

### Referencias

- [1] 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.
- [2] Y. Fernández Pulido, C. Blanco, D. Anseán, V.M. García, F. Ferrero, M. Valledor, Determination of suitable parameters for battery analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Measurement*, 2017; 106: 1–11.