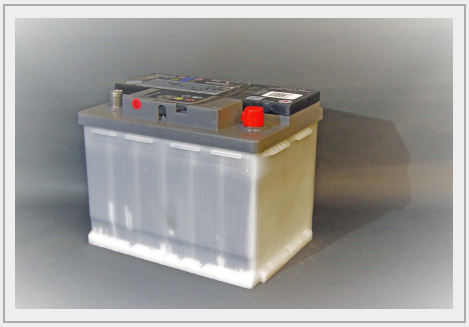
KNOW-HOW EN BATERÍAS DE ION SODIO/METAL SODIO

DATOS DE CONTACTO:

Relaciones con la Empresa
Oficina de Transferencia de Resultados de la Investigación-OTRI
Universidad de Alicante
Tel.: +34 96 590 99 59
Email: areaempresas@ua.es
http://innoua.ua.es

RESUMEN

El grupo de investigación de Fotoquímica y Electroquímica de Semiconductores de la Universidad de Alicante posee una gran experiencia en la preparación de materiales destinados a ser usados tanto en cátodos como en ánodos en una batería recargable de ion sodio (Na^+) y metal sodio (Na). En esta línea, el grupo de investigación también ha desarrollado gran habilidad en la preparación de electrolitos basados tanto en disolventes orgánicos como inorgánicos. El objetivo final es el desarrollo de baterías tanto móviles como estacionarias, con especial énfasis en estas últimas.



En lo que respecta a los materiales activos del electrodo positivo o cátodo, el grupo de investigación ha centrado su atención en la preparación de capas delgadas basadas en la utilización de materiales activos orgánicos (quinonas, antraquinonas, polímeros orgánicos, anhídridos, etc.) así como inorgánicos (óxidos de metales de transición, sulfuros, etc.), empleando para ello diversas técnicas de preparación de los materiales y de las capas finas. En la preparación del material catódico se han empleado diferentes tipos de aditivos, entre los que se encuentran diferentes tipos de carbón (nanotubos de carbón, carbón súper P, carbón súper C65, óxido de grafeno, etc.) y diferentes tipos de binders o aglomerantes (PTFE, PVDF, Na-CMC, PEO, etc.).

Con referencia al electrodo negativo o ánodo, el grupo de investigación posee gran experiencia en la preparación de ánodos de Na metálico sobre cobre (Cu) a partir del electrodepósito de Na^+ desde el electrolito, bien sea el electrolito de naturaleza orgánica ($NaClO_4$ en carbonato de propileno, $NaCF_3SO_3$ en dimetoxietano…), o bien de naturaleza inorgánica ($NaI{\cdot}3.3NH_3$, $NaBF_4{\cdot}2.5NH_3$, $NaBH_4{\cdot}1.5NH_3$, $NaAlCl_4{\cdot}2SO_2$). Además, cabe destacar que el grupo de investigación también ha desarrollado destrezas en el uso de aditivos en los electrolitos orgánicos convencionales para la mejora del depósito de Na metálico.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de tecnologías para el almacenamiento de energía es una de las mayores preocupaciones de la comunidad científico-técnica en el siglo XXI. De entre las diferentes formas que hay para el almacenamiento de energía, las baterías o acumuladores presentan la ventaja de proporcionar una elevada eficiencia energética (hasta el 90%) y una muy alta velocidad de respuesta. No son solamente necesarias para dispositivos electrónicos portátiles o vehículos eléctricos, sino que también son una alternativa prometedora para el almacenamiento de energía a mayor escala (y de la red eléctrica), siendo especialmente adecuadas para redes de distribución de voltaje medio y bajo.

Durante las últimas décadas, las baterías basadas en litio (Li) han ocupado el mercado de las baterías recargables. Sin embargo, dada la relativa escasez del metal Li y las áreas políticamente conflictivas en las que éste se encuentra, el coste de los dispositivos basados en Li va en aumento con el tiempo. Una alternativa al Li es el Na, que presenta unas propiedades físico-químicas muy similares a las del Li, pero con la ventaja añadida de que es un metal económico por tratarse de elemento muy abundante en la corteza terrestre. En este contexto, las baterías recargables de ion sodio y metal sodio, constituyen una alternativa prometedora tanto para los dispositivos portátiles como para el almacenamiento de energía eléctrica. Estos dispositivos pueden proporcionar una energía específica de alrededor de 150 $W{\cdot}h{\cdot}Kg^{-1}$ comparable a las baterías de ion litio 100-265 $W{\cdot}h{\cdot}Kg^{-1}$ ya que el metal Na presenta un potencial redox muy negativo (-2.714 V vs. EEH en medio acuoso) y una elevada capacidad gravimétrica 1165 $mA{\cdot}h{\cdot}g^{-1}$.

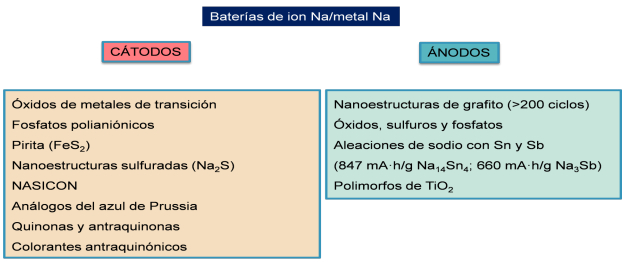
Sin embargo, la mayor problemática que presentan las baterías de metal sodio es que el sodio metálico reacciona con la mayoría de los electrolitos orgánicos, generando una interfase poco conductora entre el sodio y el electrolito conocida como SEI (Solid Electrolyte Interphase, por sus siglas en inglés). 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 de sodio. No obstante, la estabilidad del sodio metálico puede ser aumentada modificando la composición del electrolito y, por consiguiente, la composición de la SEI.

En lo referente a los materiales catódicos para las baterías tanto de ion sodio como de metal sodio, han dominado los compuestos inorgánicos como $NaxMFe(CN)_6$ (M = Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, etc.), $Na3V_2(PO_4)_3$, $Na_3Ni_2SbO_6$... Sin embargo, la síntesis de estos materiales está normalmente acompañada por un gran consumo de energía y emisión de CO_2. Además, estos materiales están limitados a la inserción de un electrón, por lo que presentan una baja capacidad teórica.

DESCRIPCIÓN TÉCNICA

En los últimos años, los materiales orgánicos han recibido gran atención por parte de la comunidad científica ya que pueden ser compuestos tanto económicos como ecológicos. En la literatura se encuentran estudios acerca de compuestos carbonílicos, anhídridos, carboxilatos e iminas que pueden llevar a cabo reacciones multielectrónicas, por lo que se caracterizan por tener una elevada capacidad teórica. Sin embargo, el problema que presentan estos compuestos es que son altamente solubles en el electrolito, lo que causa un rápido decaimiento de la capacidad del electrodo, limitando la ciclabilidad del dispositivo. En consecuencia, continúa existiendo la necesidad de desarrollar una batería recargable de metal Na en la que el Na metálico sea lo suficientemente estable en el electrolito como para no crear en superficie ningún tipo de capa pasiva, y donde el cátodo sea lo suficientemente estable como para no disolverse en el electrolito durante los ciclos de carga y descarga.

La problemática del Na metálico desaparece con el uso de baterías de ion sodio en las que se produce la intercalación del sodio tanto en el electrodo positivo como en el negativo. No obstante, la densidad de energía y de potencia se ven disminuidas y su coste económico incrementado con respecto al caso de la batería de Na metálico. Se pueden emplear los electrodos positivos mencionados, así como electrodos en los que se produzca la reducción o intercalación reductiva del sodio (metales como el Sb, óxidos como el TiO_2, etc.).



Esquema 1. Esquema representativo de los principales compuestos empleados dentro del contexto de las baterías de ion y metal Na.

El grupo de investigación de Fotoquímica y Electroquímica de Semiconductores de la Universidad de Alicante ha estudiado una serie de **líquidos inorgánicos basados en amoníaco** o **amoniatos líquidos** cuya formulación viene dada por **$NaY{\cdot}xNH_3$**, donde Y corresponde al anión del sodio, que en este caso puede ser I^-, BF_4^- y BH_4^- y x representa el número de moléculas de amoníaco por cada ion sodio. Estos líquidos se caracterizan por una elevada concentración de iones Na^+ por encima de 7 M y una elevada conductividad iónica por encima de 100 $mS{\cdot}cm^{-1}$. Tienen la particularidad de ser muy poco viscosos y, además, **el sodio metálico es altamente estable en ellos**. Son **muy efectivos en coste** debido a que se basan en amoníaco y sales inorgánicas habituales. Otra ventaja adicional que presentan estos electrolitos es que el proceso $Na^+ + 1e^- \rightarrow Na$ muestra una **eficiencia culómbica muy cercana al 100% durante más de 500 ciclos**, sin haber evidencia alguna de la formación de dendritas o de una SEI sobre la superficie del Na. El proceso de electrodepósito de Na se puede llevar a cabo exitosamente empleando una lámina de Cu como sustrato colector sin que varíen los beneficios anteriormente citados. Esto brinda la posibilidad de ensamblar el dispositivo en estado descargado **evitando con ello el uso de Na metálico**. La *figura 1* muestra el comportamiento electroquímico para el proceso Na^+/Na sobre una lámina de Cu (en la que previamente se ha electrodepositado una delgada capa de Na metal). Seguidamente se muestra una tabla con las propiedades físicas de los amoniatos descritos.

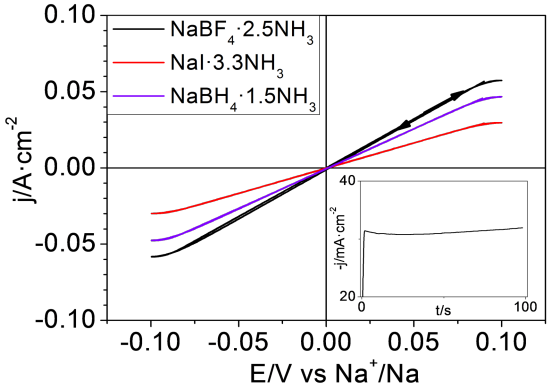


Figura 1. Voltagrama cíclico a 20 mV·s^{-1} para el proceso Na$^+$/Na sobre una lámina de Cu en tres electrolitos inorgánicos basados en amoníaco líquido.

Tabla 1. Propiedades físicas de los electrolitos basados en amoníaco líquido:

Amoniato	[C]/M	Conductividad específica (mS·cm^{-1})	T ª Ebullición/ ºC	R_{tc} (Ω·cm^{-2})
NaI·3.3NH$_3$	7.7	103 a 20 ºC	40	3.2
NaBH$_4$·1.5NH$_3$	14	110 a 4 ºC	18	2.1
NaBF$_4$·2.5NH$_3$	10.7	80 a 4 ºC	10	1.5

Rtc: Resistencia a la transferencia de carga para el proceso Na$^+$/Na.

Por otro lado, el grupo de investigación posee gran experiencia en llevar a cabo el **electrodepósito de Na** sobre Cu y otros metales, a partir de electrolitos orgánicos convencionales a los que se les han añadido aditivos capaces de modificar la interfase entre el sustrato colector y el electrolito, de tal modo que se pueda depositar un film de Na homogéneo, libre de dendritas y con una **elevada eficiencia culómbica**. Los electrolitos orgánicos más empleados son:

- 1 M $NaClO_4$ en carbonato de propileno.
- 1-3 M $NaCF_3SO_3$ en dimetoxietano.
- 2 M NaSCN en una mezcla 1:1 v/v de dimetoxietano y 1,4-Dioxolano.
- 1 NaFSI en una mezcla 1:1 v/v de dimetoxietano y 1,4-Dioxolano.
- 1 M NaTFSI en una mezcla 1:1 v/v de dimetoxietano y 1,4-Dioxolano.

En lo que respecta a la síntesis de los materiales catódicos y la elaboración de los electrodos de trabajo, el grupo de investigación ha perfeccionado diversas técnicas en función de la naturaleza del material activo. Para la síntesis de materiales orgánicos, se requiere del control de técnicas que implican la **polimerización de compuestos, reacciones de condensación, reacciones de adición y sustitución**, principalmente. En lo que respecta a la síntesis de los materiales inorgánicos, se centran fundamentalmente en la generación del material activo en **baño químico**, **precipitación/encapsulación** del material activo, **técnica de anodizado**, etc.

Como es sabido, los electrodos de una batería suelen estar constituidos por tres elementos: material activo, aditivo conductor y aglomerante (binder). El grupo de investigación posee una gran experiencia en la elaboración de una mezcla homogénea entre los tres componentes del cátodo, para lo que se han desarrollado técnicas que comprenden desde el **mezclado de partículas en un molino planetario de bolas** bajo diferentes condiciones de mezclado en velocidad y tiempo, como la **dispersión de partículas** en un disolvente tanto acuoso como orgánico. Además, también se ha desarrollado habilidad para llevar a cabo **reacciones de autoanclado** del material activo al aditivo conductor, que implican **sonicación y tratamientos solvotermales** de las partículas.

Seguidamente, una vez que se dispone de una mezcla íntima de partículas, se procede a la elaboración del electrodo de trabajo propiamente dicho. Para ello, el grupo de investigación ha empleado diferentes metales como sustrato colector entre los que se incluyen:

- Níquel (Ni).
- Cobre (Cu).
- Acero inoxidable.
- Lámina de aluminio (Al) recubierto con carbón con varios espesores de recubrimiento.
- Lámina de grafito.

Se dispone de experiencia en la aplicación de la mezcla conteniendo el material activo mediante las técnicas:

- *Doctor blading.*
- *Drop casting.*
- *Dry pressing.*
- *Spin-coating.*
- Baño químico.
- Anodizado.

Cabe destacar que para llevar a cabo con éxito la preparación de todos los compuestos descritos con anterioridad, desde los electrolitos hasta los electrodos de trabajo, el grupo de investigación ha desarrollado gran habilidad para trabajar en **sistemas de atmósfera controlada**, bien sea en caja de guantes o fuera de ella, y en **sistemas de baja temperatura**, para los que se requiere un baño de acetona y nitrógeno líquido.

El grupo lleva varios años trabajando con este tipo de materiales, por lo que es capaz de caracterizarlo minuciosamente tanto a nivel estructural, como de composición o por sus propiedades electroquímicas. En lo que respecta a las técnicas electroquímicas para la caracterización de los materiales, se incluyen:

- Voltametría cíclica.
- Cronopotenciometría galvanostática y potenciostática.
- Saltos amperométricos.
- Espectroscopía de impedancia electroquímica.

En lo que respecta a las técnicas espectroscópicas (UV-Vis, Infrarrojo, Raman, etc.) y microscópicas (microscopio electrónico de barrido SEM, y de transmisión SEM, EDX, etc.), todas ellas están disponibles en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.



Figura 2. Microscopio electrónico de transmisión (JEOL, modelo JEM-2010) de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

VENTAJAS Y ASPECTOS INNOVADORES

Las principales **ventajas** que ofrece esta tecnología son:

1) **Elevada eficiencia culómbica** para el proceso de depósito y disolución del Na en los electrolitos inorgánicos descritos como amoniatos.

2) **Elevada estabilidad química** del **Na metálico** en los amoniatos.

3) **Elevada eficiencia culómbica** para el proceso de depósito y disolución del Na en los electrolitos inorgánicos sobre un sustrato de Cu, lo que brinda la posibilidad de **ensamblar el dispositivo en estado descargado** evitando con ello el uso de sodio metálico.

4) Trabajo con electrolitos inorgánicos altamente concentrados, lo que evita limitaciones por transporte de materia en los dispositivos y facilita la **reversibilidad y homogeneidad** del depósito metálico.

5) Diseño de una batería de ion sodio y metal sodio a **temperatura ambiente.**

6) Depósito y disolución de Na con **elevada eficiencia culómbica** en los electrolitos orgánicos convencionales con aditivos.

7) Desarrollos **competitivos en coste** en los que se evita el uso de disolventes, electrolitos y materiales caros.

El primer aspecto innovador de la tecnología presentada se centra en la muy **alta estabilidad del sodio metálico** en los electrolitos inorgánicos estudiados tanto a nivel químico como a nivel electroquímico. Se trata de líquidos quasi-iónicos formados por sales simples de sodio y amoniaco. El **bajo coste del electrolito**, junto con la posibilidad de trabajar con sodio metálico debe permitir el desarrollo de baterías con:

- **Alta densidad energética.**
- **Muy alta velocidad de respuesta.**
- **Muy bajo coste.**

Otro aspecto innovador se centra en el uso de **materiales orgánicos moleculares o poliméricos** con grupos quinónicos con capacidad de sodiarse con facilidad. Estos electrodos de naturaleza orgánica constituyen una alternativa viable a electrodos basados en óxidos y sulfuros.

ESTADO ACTUAL

La tecnología se ha desarrollado a **escala de laboratorio.**

APLICACIONES DE LA OFERTA

Dispositivos de almacenamiento de energía recargables basados en ion sodio y metal sodio (Na^+/Na) en:

- **Vehículos eléctricos.**
- Almacenamiento de energía de la **red eléctrica.**

COLABORACIÓN BUSCADA

El grupo de investigación busca empresas/organismos para:

- Realizar informes técnicos y asesoría científica a la empresa.
- Ofrecer formación específica en temas relacionados con la síntesis y/o caracterización de electrodos, y desarrollo y caracterización de dispositivos.
- Formación de personal científico y técnico mediante la organización de cursos de especialización, seminarios, jornadas técnicas, etc.
- Ofrecer apoyo tecnológico en aquellas técnicas que requieren una alta capacitación o instrumental sofisticado que no esté al alcance de la empresa solicitante.
- Intercambio de personal por períodos de tiempo definidos (para el aprendizaje de una técnica, puesta en marcha de un proceso, etc.).
- Establecer proyectos de I+D+i con organismos de investigación (públicos o privados), con el objetivo de abrir nuevas líneas de investigación.

DERECHOS DE PROPIEDAD INTELECTUAL

La tecnología se encuentra protegida bajo el **know-how** del grupo de investigación.

Parte de la tecnología se encuentra protegida bajo la **patente:**

- *Título de la patente: "Electrochemical secondary cells for high-energy or high-power battery use".*
- *Número de solicitud: FI 126390 B.*
- *Fecha de solicitud: 30/09/2015.*

SECTORES DE APLICACIÓN (4)

Construcción y Arquitectura
Materiales y Nanotecnología
Tecnología Química
Transporte y Automoción