

# UNIVERSIDAD DE BURGOS

## ESCUELA DE DOCTORADO

### TESIS DOCTORALES

- TÍTULO:** NEW BATTERY TECHNOLOGY CONCEPTS BASED ON SEMI-SOLID ELECTRODES
- AUTOR:** PÉREZ ANTOLÍN, DANIEL
- PROGRAMA DE DOCTORADO:** QUÍMICA AVANZADA
- ACTO Y FECHA DE LECTURA:** EL ACTO PÚBLICO DE DEFENSA DE TESIS SE DESARROLLARÁ EL DÍA 20 DE JUNIO DE 2022, A LAS 11:00 HORAS, EN EL SALÓN DE ACTOS DE LA FACULTAD DE CIENCIAS (UNIVERSIDAD DE BURGOS).
- DIRECTOR:** D. EDGAR VENTOSA ARBÁIZAR
- TRIBUNAL:** DÑA. REBECA MARCILLA  
D. GUSTAVO ESPINO ORDÓÑEZ  
DÑA. MONTSERRAT CASAS CABANAS  
DÑA. IRUNE VILLALUENGA ARRANZ  
D. JUAN PABLO ESQUIVEL BOJORQUEZ
- RESUMEN:** El objetivo general de esta Tesis es desarrollar soluciones de baterías innovadoras basadas en electrodos semi-sólidos y demostrar su viabilidad en diferentes aplicaciones. En particular, las propiedades únicas de los electrodos semisólidos se explotan en diversas tecnologías: baterías de ion litio, baterías Zn - MnO<sub>2</sub>, baterías Zn - aire y “Electrochemical Ion Pumping”.
- Comprender la naturaleza de los electrodos semisólidos es de suma importancia para esta tesis. Al evaluar la viscosidad de los electrodos, se demostró su naturaleza tixotrópica. Esto hace posible inyectar estos electrodos dentro de una celda preensamblada. Además, las propiedades iónicas y eléctricas de diferentes formulaciones de electrodos semisólidos se investigan a través de espectroscopia de impedancia electroquímica, demostrando la posibilidad de ajustar las propiedades cambiando su composición: contenido de carbón, electrolito y aditivos.
- La batería inyectable, en la que los materiales de los electrodos positivo y negativo no están fijados en un colector de corriente, se propone por primera vez como un concepto innovador para facilitar el proceso de reciclaje, permitiendo la reutilización de las celdas de la batería completa. La prueba de concepto se muestra para baterías inyectables acuosas, así como su viabilidad en baterías inyectables no acuosas.
- En este trabajo, se explora la posibilidad de lograr baterías de alta densidad energética basadas en electrodos semisólidos de Zn-MnO<sub>2</sub>. Como solución para investigar electrodos semi-sólidos de MnO<sub>2</sub>, un innovador sistema híbrido que combina flujo (lado negativo) y electrodo inyectable (lado positivo) permite ampliar la vida útil de la batería.
- Adicionalmente, se investigan los cambios de pH que ocurren dentro del electrolito y que afectan al funcionamiento de la batería. La reacción espontánea entre zinc metálico y el electrolito conduce a la evolución de iones de Zn e hidrógeno, desplazando el pH del electrolito hacia condiciones alcalinas, lo que a su vez dificulta las reacciones electroquímicas reversibles en los electrodos positivo y negativo. La reacción de evolución de oxígeno (OER) en el electrodo positivo se propone como una estrategia simple para restaurar el pH inicial con un protocolo de carga. Curiosamente, el Mn<sup>2+</sup> disuelto en el electrolito como aditivo, juega un papel importante en la corrección del pH. Usando un indicador de pH disuelto en el electrolito, el efecto del voltaje flotante se evalúa in operando, lo que permite optimizar su valor para que el pH se mantenga estable.

En esta Tesis, se proponen electrodos semi-sólidos de Zn para revivir el concepto de una batería alcalina de Zn-aire mecánicamente recargable, en la que los electrodos negativos gastados se sustituyen al final del proceso de descarga. En este estudio, se alcanzan elevadas densidades de energía con una tasa de utilización del material del 85 %. De esta manera, los electrodos semisólidos de Zn se convierten en un tipo de portador de energía verde, ya que pueden generarse en otros lugares utilizando fuentes renovables, almacenarse, transportarse y usarse fácilmente para producir electricidad.

La última tecnología en la que se implementan electrodos semi-sólidos es el denominado “Electrochemical Ion Pumping Cell” (EIPC) para la extracción de Li. Se propone por primera vez un nuevo concepto de EIPC basado en el uso de electrodos semisólidos, permitiendo una regeneración sencilla y económica después de llegar a su fin de vida.

Siguiendo esta idea, se realiza una prueba de concepto de una regeneración efectiva del sistema mediante el simple reemplazo del electrodo semisólido. Los resultados muestran que EIPC demostró un buen desempeño electroquímico junto con una separación de iones competitiva, incluso para una solución que emula las salmueras típicas de Atacama.

**PALABRAS CLAVE:** Electrodos Semi-Sólidos - Batería Inyectable - Zinc - Óxido de Manganeso - Recuperación de Litio - Zinc - Aire.

**KEYWORDS:** Semi-Solid Electrodes - Injectable Battery - Zinc - Manganese Oxide - Lithium Recovery - Zinc - Air