

# Electrodos carbonosos obtenidos a partir de residuo de cáñamo y mediante activación química para su aplicación en baterías de iones de sodio

Daniel Antorán, Darío Alvira, Joan J. Manyà

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)  
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)  
Universidad de Zaragoza, Escuela Politécnica Superior, Crta. De Cuarte s/n, 22071, Huesca, Spain.  
Tel. +34-974292673, e-mail: [dantoran@unizar.es](mailto:dantoran@unizar.es)

## Resumen

En la presente comunicación, se evalúa la idoneidad de los ánodos de carbón duro (*hard carbon*), preparados a partir de residuo de cáñamo para su uso en baterías de iones de sodio (SIB). Para ello, el carbón producido mediante pirólisis a 500 °C ha sido activado químicamente a 700 y 800 °C empleando  $K_2CO_3$  como agente de activación. El mejor resultado se ha obtenido con la muestra activada 800 °C y una ratio másica carbón/ $K_2CO_3$  de 1/4 a con capacidades de 267 mA h  $g^{-1}$  a 30 mA  $g^{-1}$  y 79 mA h  $g^{-1}$  a 1 A  $g^{-1}$ .

## Introducción

El coste y la limitación de las reservas de litio, hace necesario explorar nuevos sistemas de baterías recargables a gran escala. La amplia disponibilidad y el bajo coste del sodio, convierte a las baterías de iones de sodio (SIB) en una opción muy prometedora [1]. Sin embargo, el ánodo de grafito comercial usado en las baterías de iones de litio (LIB) no resulta adecuado para las SIBs, debido a una difícil inserción de los iones de sodio en las capas grafiticas. Los posibles candidatos a ánodo se centran en los carbones duros (*hard carbon*) que sí son capaces de almacenar iones  $Na^+$  debido a su mayor espaciado entre sus capas pseudografiticas y a la adsorción reversible del ión en sus poros, defectos y grupos funcionales en superficie [2]. En este estudio se ha utilizado residuo de tallo de cáñamo como materia prima para la producción de *hard carbon*, que posteriormente ha sido activado y testado como ánodo para SIBs.

## Procedimiento experimental

La biomasa residual se ha pirolizado a una temperatura de 500 °C a 5 °C  $min^{-1}$  en  $N_2$ . Partiendo del producto sólido de la pirólisis (char), se ha realizado un estudio de activación química con  $K_2CO_3$  a 700 y 800 °C (a 10 °C  $min^{-1}$  en  $N_2$ ) para varias ratios másicas de impregnación char/ $K_2CO_3$ :

1/1, 1/2, 1/4. La nomenclatura de los carbones obtenidos ha sido  $HP\_TAct-R$  (donde  $TAct$  es la temperatura de activación y R la ratio utilizada). El proceso de activación ha consistido en las siguientes etapas: (1) impregnación del biochar y el agente activante en agua destilada a 50 °C durante 2h, filtrado y secado posterior a 120 °C durante 12h en estufa de vacío; (2) calentamiento de la mezcla resultante en atmósfera inerte en un reactor de lecho fijo hasta la temperatura de activación seleccionada; (3) lavado del producto carbonoso resultante en una disolución 2M de HCl y, posteriormente, con agua destilada hasta alcanzar un valor de pH neutro; y (4) secado del material a 120 °C durante 12h en estufa de vacío y posterior moilenda y tamizado hasta la obtención de tamaños de partícula inferiores a 90  $\mu m$ .

Los ánodos se han preparado añadiendo al carbón activado los siguientes aditivos en medio acuoso: carboximetil celulosa de sodio (Na-CMC), caucho de estireno-butadieno (SBR) y carbón conductor negro de acetileno. La composición final en masa del ánodo resultante es la siguiente: 80% carbón activado, 10% mezcla de Na-CMC y SBR, y 10% negro de acetileno. Se consiguió una composición homogénea mediante agitación con vórtex y ultrasonidos. La mezcla resultante se extendió posteriormente sobre una lámina de aluminio de alta pureza para formar una película de 100  $\mu m$  de espesor. Se cortaron secciones circulares de 12 mm, obteniéndose aprox. 2,5 mg de material activo. Los electrodos se secaron finalmente en una estufa de vacío a 120 °C durante 12h. El montaje del dispositivo electroquímico se realizó en una caja de guantes (concentraciones de oxígeno y humedad por debajo de 1 ppm). Como electrolito se ha empleado 120  $\mu l$  1M NaTFSI en DMC:EC 1:1 (vol.). La semicelda se montó una  $T$  de *Swagelok*, usando como contraelectrodo una lámina de sodio, además de separadores de fibra de vidrio y polietileno de alta densidad como separadores y carcasa interna, respectivamente. Para evaluar el rendimiento

electroquímico de las baterías, se han realizado ensayos de carga–descarga galvanostática (GCD) y de valoración intermitente galvanostática (GITT) en un potenciostato (Biologic–SP-200) en un rango de potencial 0,01 y 2,50 V vs. Na/Na<sup>+</sup>.

## Resultados

A partir de los datos de los ensayos GCD se ha cuantificado la Eficiencia Coulombica-Inicial (ICE) y reversible (CE) (ver Figura 1a) y las capacidades reversibles de los electrodos compuestos por los siguientes materiales activos: HP, HP\_700–1, HP\_700–2, HP\_700–4 (ver Figura 1b), HP\_800–1, HP\_800–2, HP\_800–4 (ver Figura 1c). El mejor resultado se obtuvo para el material HP\_800–4, con un 72,8 % de ICE y capacidades de 267 mA h g<sup>-1</sup> a 30 mA g<sup>-1</sup> y 79 mA h g<sup>-1</sup> a 1 A g<sup>-1</sup>. Por otra parte, a partir de las mediciones GITT se estimaron los coeficientes de difusión (*D*), que se movieron en un orden de magnitud de 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Como se puede observar en la Figura 2, los coeficientes de difusión disminuyeron progresivamente a medida que los iones de sodio ocuparon los centros activos presentes en superficie. Los coeficientes descendieron abruptamente cuando el mecanismo de sodiación fue la intercalación de iones Na<sup>+</sup> en las capas pseudografíticas; finalmente, se observó un aumento de los coeficientes de difusión para voltajes muy bajos, posiblemente debido a un cierto llenado de poros.

## Conclusiones

Este artículo muestra un proceso sostenible y económico, empleando un agente de activación no contaminante que ofrece como resultado ánodos para SIBs con unas notables propiedades electroquímicas a altas intensidades de corriente. Todos los carbones producidos en el estudio de activación química mejoran el rendimiento electroquímico, y la ICE aumenta en ambas temperaturas con el ratio de impregnación másica de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Además, se alcanzan CE reversibles cercanas al 100% en todos los casos. La mayor temperatura y ratio de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en la muestra HP\_800-4 ha propiciado la aparición de un mayor número de mecanismos de almacenamiento de iones de sodio respecto a las otras muestras, viéndose reflejado en los valores de los coeficientes de difusión y en la obtención de una mayor capacidad reversible.

## REFERENCIAS

- [1]. Wang, W. Yu, N. Mao, J. Shi, and W. Liu, “Effect of surface modification on high-surface-area carbon nanosheets anode in sodium ion battery,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 227, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.02.003.
- [2]. P. Wang *et al.*, “Three-dimensional biomass derived hard carbon with reconstructed surface as a free-standing anode for sodium-ion batteries,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 561, pp. 203–210, 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2019.11.091.

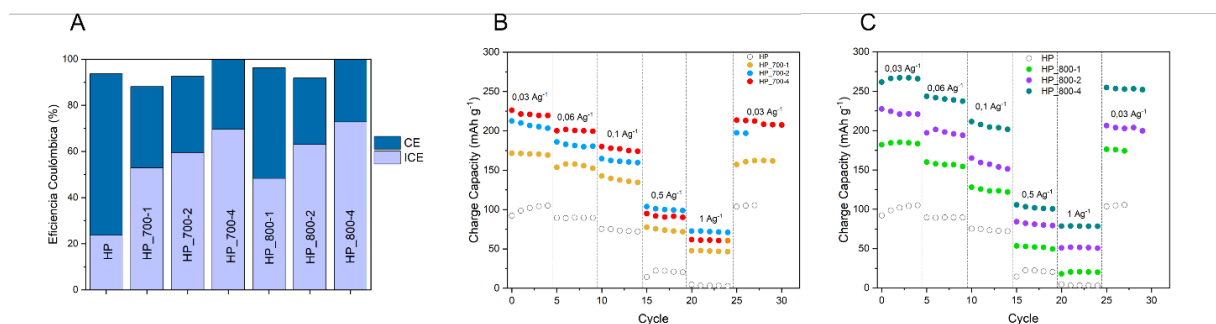


Figura 1. (A) Eficiencia culómbica y rendimiento a diferentes corrientes aplicadas (B) 700 °C, (C) 800 °C.

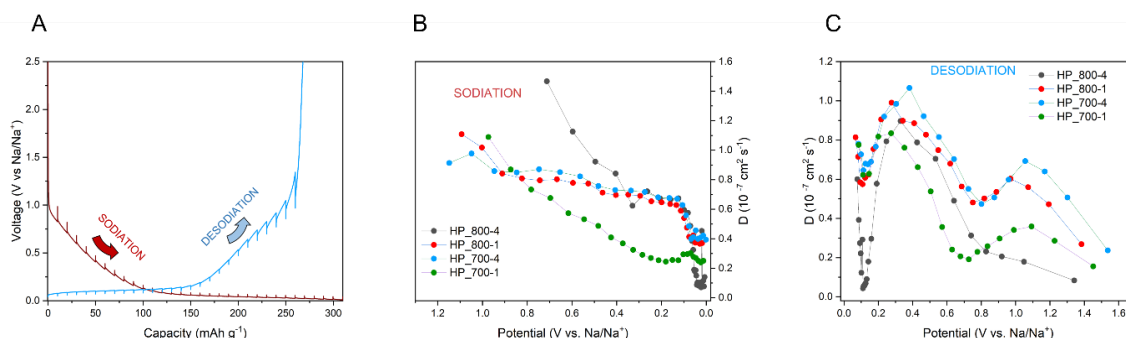


Figura 2. (A) pulsos de carga–descarga en GITT y estimación de coeficiente de difusión: (B) sodiación, (C) desodiación