

Rendimiento de carbones derivados de sarmiento como ánodos en baterías de iones de sodio: efecto de la temperatura de carbonización

Darío Alvira, Daniel Antorán, 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. +34-976762707, e-mail: dalvira@unizar.es

Resumen

Los carbones duros son uno de los principales candidatos para ser usados como material activo en los ánodos de las baterías de iones de sodio (SIBs). Para este estudio se han producido carbones duros a partir de sarmiento de vid (biomasa residual) mediante un proceso termoquímico de dos etapas: una pirólisis lenta a 500 °C seguida de otra carbonización en atmósfera inerte a mayor temperatura. El carbón obtenido a 1200 °C entregó la mayor capacidad reversible (270 mAh g⁻¹ a 0.03 A g⁻¹) gracias al equilibrio alcanzado entre la presencia de dominios pseudografíticos, defectos y grupos funcionales en superficie. Este trabajo presenta una ruta de preparación verde y sencilla para obtener carbones duros con una morfología y microestructura única y una prometedora actividad electroquímica.

Introducción

Las baterías de iones de sodio son uno de los principales candidatos para remplazar a las baterías de iones de litio (LIBs) en aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala [1]. Sin embargo, el diseño de ánodos con altas capacidades y la ausencia de un conocimiento detallado sobre los mecanismos de sodiación y desodiación son el principal cuello de botella a superar. Los carbones duros (*hard carbons*) están siendo ampliamente estudiados ya que los iones de sodio pueden intercalarse en sus dominios pseudografíticos y adsorberse reversiblemente en sus defectos superficiales y nanoporos [2]. En este estudio se han producido carbones a partir de sarmiento de vid mediante carbonizaciones a distintas temperaturas con el objetivo de optimizar sus propiedades electroquímicas y aclarar los mecanismos de almacenaje de los iones de sodio.

Procedimiento experimental

La biomasa (*Vitis vinifera L.*) fue sometida a pirólisis lenta en atmósfera de N₂ y lecho fijo (rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹) y mantenida a máxima temperatura (500 °C) durante una hora. El carbón resultante se lavó con una disolución HCl 2M para eliminar impurezas y aclarado con agua destilada hasta pH neutro. Previo secado, 5 g de este carbón se carbonizaron en atmósfera inerte de Ar a temperaturas comprendidas entre 800 y 1400 °C y rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Finalmente, el carbón obtenido fue triturado y tamizado hasta un tamaño de partícula inferior a 90 µm.

Para la elaboración de los ánodos, el carbón se mezcló con aglutinantes y aditivos usando agua desionizada como disolvente. La composición final en masa del ánodo es: 80 % de carbón duro, 10 % de carboximetil celulosa de sodio (Na-CMC) + caucho de estireno-butadieno (SBR) y 10 % de carbón negro de acetileno. Una vez obtenida una mezcla homogénea con la ayuda de un vórtex, la pasta resultante se extendió sobre una lámina de aluminio de alta pureza obteniendo una película de 100 µm de espesor. Recortados los ánodos circulares de 12 mm de diámetro, estos fueron sometidos a un proceso de secado en vacío a 120 °C durante 12 h.

El montaje de la batería se llevó a cabo en una caja de guantes en atmósfera de argón usando un prototipo de celda Swagelok diseñado previamente. La semi-celda se compone de un ánodo carbonoso como electrodo de trabajo, una lámina de sodio metálico como contraelectrodo, separador de fibra de vidrio y 1M NaTFSI en DMC:EC (1:1 vol.) como electrolito. Las voltametrías cíclicas (CV), ciclos de carga-descarga galvanostáticos (GCD) y titulaciones galvanostáticas intermitentes (GITT) se han efectuado en un potenciostato Biologic SP-200 en un rango de potencial 0,01 y 2,50 V vs. Na/Na⁺. Para la caracterización de los carbones se han realizado isotermas de nitrógeno, microscopía electrónica de

barrido (SEM) y de transmisión (HR-TEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Resultados

Se ha comprobado como un aumento de la temperatura de carbonización favorece la aparición de dominios pseudografíticos, a la vez que disminuye la distancia intercapa y la presencia de defectos, grupos funcionales y porosidad. En cuanto al mecanismo de sodiación, este estudio se ajusta al denominado mecanismo de tres etapas. La sodiación con cinéticas rápidas asociada a la adsorción en grupos funcionales y defectos superficiales, da paso a la intercalación en los dominios pseudografíticos al alcanzar un voltaje de 0,1 V (vs. Na/Na⁺). Finalmente, se observa un incremento en los valores del coeficiente de difusión (D_{Na^+}) asociado a una tercera etapa de adsorción de iones en los poros del carbón (ver figura 1).

Respecto al comportamiento observado en los ciclos GCD, el carbón producido a 1200 °C (VS_1200) exhibió la mejor capacidad (270 mAh g⁻¹) a bajas intensidades de corriente (0.03 A g⁻¹). Esto se achaca al desarrollo de dominios pseudografíticos con una distancia intercapa suficiente para la intercalación de iones de sodio, además de una cierta disponibilidad de algunos grupos funcionales en superficie (ver figura 2). Sin embargo, dada las cinéticas lentas de estos fenómenos de intercalación, a medida que la intensidad de corriente aplicada aumenta, también lo hacen las resistencias difusionales. Es por ello, que el carbón producido a 800 °C, rico en grupos funcionales y defectos, es capaz de almacenar y liberar una mayor cantidad de cargas cuando se trabaja a corrientes altas.

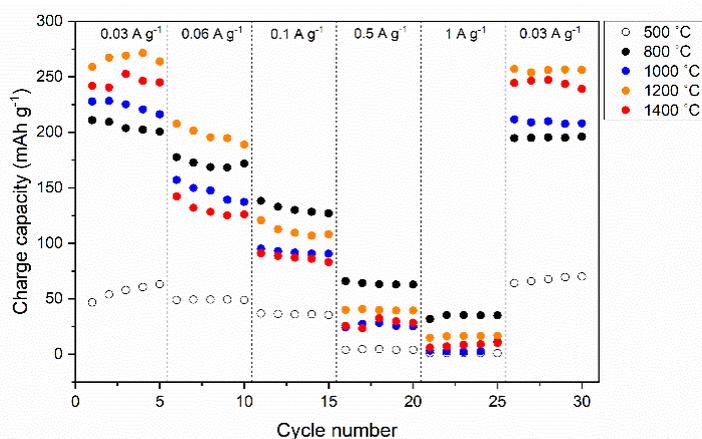
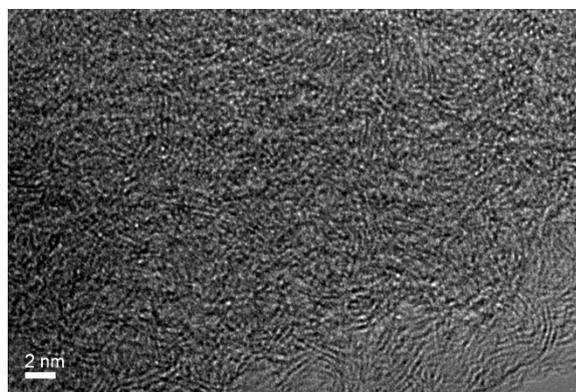


Fig. 2. HR_TEM de VS_1200 (izq.) y capacidad reversible de los ánodos a distintas intensidades de corriente (der).

Conclusiones

En este estudio, el carbón duro derivado del sarmiento de vid ha demostrado ser un material activo con una estabilidad y capacidad de almacenaje apropiada para ser usado en ánodos de baterías de ion sodio. Además, se ha determinado que una temperatura de carbonización de 1200 °C es la que resulta más apropiada. Sin embargo, las limitaciones difusionales observadas para estos materiales hacen necesaria la investigación de tratamientos de activación y/o dopado para facilitar la movilidad de los iones de sodio.

REFERENCIAS

- [1]. KUBOTA K. and KOMABA S. Review-practical issues and future perspective for Na-Ion Batteries. *Journal of the electrochemical Society*. 2015, 162(14), A2538-A2550. Available from: doi: 10.1149/2.0151514jes
- [2]. SHAO, W. et al., Hard-carbon anodes for sodium-ion batteries: recent status and challenging perspectives. *Advanced Energy and Sustainability Research*. 2022, 2200009. Available from: doi: 10.1002/aesr.202200009

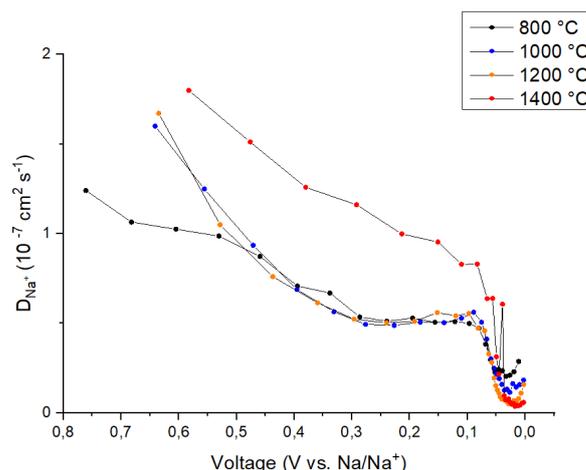


Fig. 1. Coeficientes de difusión D_{Na^+} de los ánodos carbonosos durante la sodiación.

