

# Mejora de rendimiento de carbones basados en residuos de cáñamo en baterías de iones de sodio mediante pretratamiento hidrotermal asistido por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Daniel Antorán<sup>1,2</sup>, Darío Alvira<sup>1,2</sup>, Joan J. Manyà<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Aragón Institute of Engineering Research (I3A), Thermochemical Processes Group, University of Zaragoza, Escuela Politécnica Superior, Crta. de Cuarte s/n, 22071 Huesca, Spain.

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering and Environmental Technologies, University of Zaragoza, Campus Río Ebro, C/ María de Luna 3, 50018 Zaragoza, Spain.

Tel. +34-974292673, e-mail: [dantoran@unizar.es](mailto:dantoran@unizar.es)

## Resumen

Debido a su amplia disponibilidad y bajo costo, las baterías de sodio-ion (SIBs) se presentan como una opción muy prometedora para los sistemas de almacenamiento de energía post-litio. Los posibles candidatos para ánodos se centran en los carbones duros (HCs). Este estudio investigó el efecto del pretratamiento hidrotermal en agua y soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1, 2 o 4 mol dm<sup>-3</sup>), en el rendimiento electroquímico de carbones duros (HCs) derivados de residuo de cáñamo industrial como electrodos en baterías de iones de sodio (SIBs). Los HCs se sintetizaron en soluciones ácidas seguido de tratamiento hidrotermal a 180 °C y segunda carbonización a 800 o 1000 °C. Los resultados mostraron que el rendimiento de los HCs dependía de la temperatura de carbonización y la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, destacando el material pretratado con 2 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y carbonizado a 1000 °C (HSA2-1000). Los materiales pretratados con 1 y 4 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> demostraron excelente estabilidad durante 300 ciclos y una retención de capacidad del 100% al volver a ciclarse a 0.1 A g<sup>-1</sup>. La caracterización adicional de los HCs ayudará a entender las diferencias observadas.

## Introducción

La necesidad de explorar nuevos sistemas de baterías recargables a gran escala se ha vuelto imperativa debido al alto coste y la limitada accesibilidad de las reservas de litio. Las baterías de iones de sodio (SIBs) han surgido como una opción muy prometedora, debido a la amplia disponibilidad y bajo coste del sodio [1]. Sin embargo, el ánodo comercial de grafito utilizado en las baterías de ion litio (LIBs) no es adecuado para las SIBs debido a la difícil inserción de los iones de sodio en las capas de grafito. Por lo tanto, los posibles candidatos para ánodos se centran en los carbones duros, que son

capaces de almacenar iones Na<sup>+</sup> debido a su mayor espaciado entre capas pseudografíticas, así como a la adsorción reversible de iones en sus poros, defectos y grupos funcionales en la superficie [2]. En este estudio, se utilizó el desecho de cáñamo (WHH) como materia prima para la producción de carbón duro (HC).

La carbonización hidrotermal (HTC) es un proceso atractivo debido a su bajo coste y condiciones de síntesis moderadas [3]. Involucra el calentamiento de biomasa en una suspensión acuosa bajo presión saturada y bajas temperaturas (inferior a 250 °C). El objetivo de este estudio fue investigar el efecto del pretratamiento hidrotermal —en agua y en soluciones acuosas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>— sobre el rendimiento electroquímico de los HC resultantes como electrodos de trabajo en semiceldas de batería de ion sodio (SIB). Se utilizó el desecho de cáñamo WHH como un precursor renovable y sostenible.

## Experimental

Los HCs se sintetizaron mediante un proceso de fabricación fácilmente escalable: 5 g de WHH se disolvieron en 60 mL de agua desionizada (DI) o en soluciones acuosas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1, 2 o 4 mol dm<sup>-3</sup>). La mezcla se sometió a un tratamiento HTC a 180 °C durante 12 horas y, posteriormente, a una segunda carbonización a 800 o 1000 °C en una atmósfera de Ar. El material carbonoso resultante se lavó en una solución de HCl 2 mol dm<sup>-3</sup> y luego con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Luego se secó a 120 °C durante 12 horas en una estufa de vacío, se molió y se tamizó para obtener partículas de tamaño inferior a 90 µm. Los HC finales se denominaron HSAM-T, siendo M las soluciones acuosas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> correspondiente y T la temperatura de carbonización final.

Los electrodos de trabajo (WE) se fabricaron mezclando en solución acuosa los HC sintetizados

con negro de acetileno (como agente conductor), caucho estireno-butadieno (SBR) y carboximetilcelulosa (CMC) —como aglutinantes— en una proporción de masa de 80:10:5:5. La suspensión homogénea resultante se recubrió sobre una lámina de aluminio de alta pureza (colector de corriente) utilizando un aplicador de revestimiento. El electrodo (de 100  $\mu\text{m}$  de espesor) se cortó (12 mm de diámetro) y se secó al vacío a 120 °C durante toda la noche. La carga de masa final de los electrodos fue de aproximadamente 2 mg  $\text{cm}^{-2}$ . Las celdas se ensamblaron dentro de una caja de guantes llena de argón, con contenidos de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por debajo de 0.5 ppm. El electrolito utilizado fue 1 mol  $\text{dm}^{-3}$  NaTFSI en DMC 1:1 (vol.). La semicelda se dispuso en una configuración de celda tipo Swagelok en T, utilizando una lámina de sodio como electrodos de referencia y contraelectrodos, y polietileno de alta densidad y separadores de fibra de vidrio como cubierta interna y separadores, respectivamente. Para evaluar el rendimiento electroquímico de las baterías, se realizaron pruebas de carga-descarga galvanostática (GCD) utilizando un potenciostato SP-200 de BioLogic.

## Resultados y conclusiones

Como se puede deducir de la Figura 1a, el rendimiento electroquímico de los HC sintetizados se vio significativamente afectado tanto por la temperatura de carbonización como por el medio hidrotérmico. En los materiales probados, el que fue pretratado hidrotérmicamente en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 2 mol  $\text{dm}^{-3}$  y carbonizado a 1000 °C (HSA2-1000) mostró el mejor rendimiento. Esto podría atribuirse a un conjunto único de características del material (en términos de estructura del carbón, distribución del tamaño de poros y sitios de adsorción reversibles en la superficie), resultando en bien equilibradas e impresionantes tanto de la zona de pendiente como de meseta. Este material activo mostró capacidades específicas excepcionales: 459, 185 y 125 mA h  $\text{g}^{-1}$  cuando se realizaron ciclos de carga descarga a 0.1, 1 y 2 A  $\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Sin embargo, su estabilidad de ciclo a 1 A  $\text{g}^{-1}$  fue inferior respecto a los HCs producidos mediante pretratamiento HTC en soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 1 y 4 mol  $\text{dm}^{-3}$  (ver Figura 1b). Tanto los materiales HSA1-1000 como HSA4-1000 mostraron una excelente estabilidad durante 300 ciclos. Más interesante aún, la retención de capacidad de estos electrodos (cuando retornaron nuevamente a 0.1 A  $\text{g}^{-1}$ ) fue de aproximadamente 100%.

## Referencias

- [1] H. Wang, W. Yu, N. Mao, J. Shi, W. Liu, Effect of surface modification on high-surface-area carbon nanosheets anode in sodium ion battery, *Microporous Mesoporous Mater.* 227 (2016) 1–8. doi:10.1016/j.micromeso.2016.02.003.
- [2] P. Wang, K. Zhu, K. Ye, Z. Gong, R. Liu, K. Cheng, G. Wang, J. Yan, D. Cao, Three-dimensional biomass derived hard carbon with reconstructed surface as a free-standing anode for sodium-ion batteries, *J. Colloid Interface Sci.* 561 (2020) 203–210. doi:10.1016/j.jcis.2019.11.091.
- [3] Z. Gao, Y. Zhang, N. Song, X. Li, Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage, *Mater. Res. Lett.* 5 (2017) 69–88. doi:10.1080/21663831.2016.1250834.

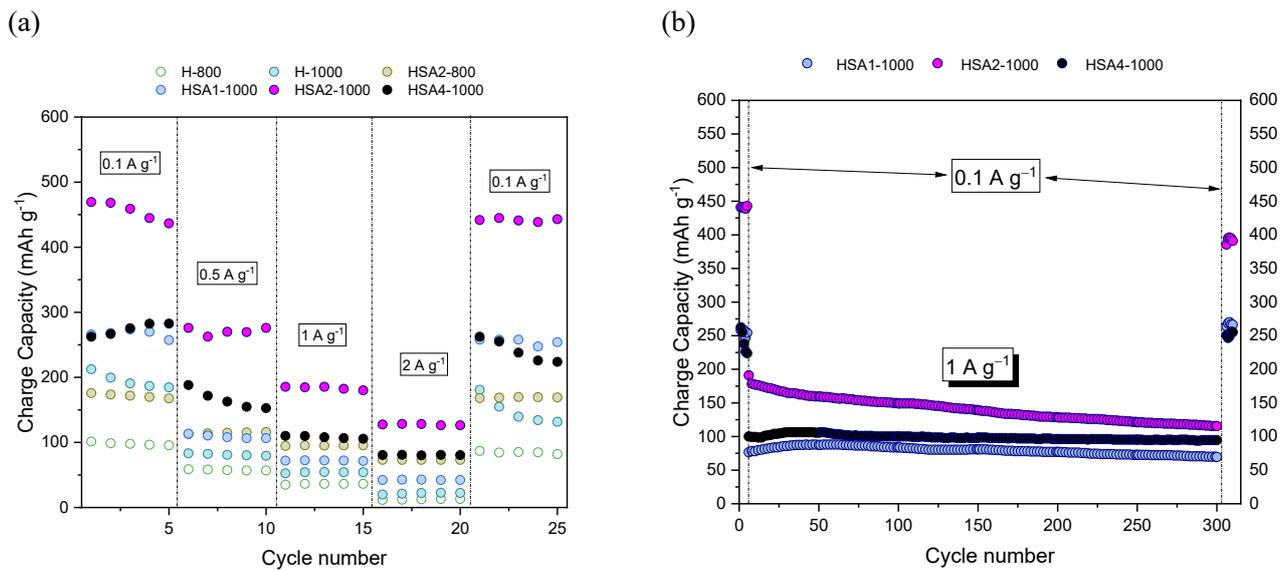


Figura 1. Capacidades específicas de carga a varias densidades de corriente (de 0.1 a 2 A g<sup>-1</sup>) de HCs derivados de WHH (a), y rendimiento de ciclo de los HCs seleccionados producidos mediante HTC asistido por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b).