



Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

Preparación de ánodos para baterías de ión-sodio basados en biomasa

Autora:

Nekane Nieto Álvaro

Directora:

Verónica Palomares Durán

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 11 |
| 3. DESARROLLO | 12 |
| 3.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES | 12 |
| 3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA | 13 |
| 3.2.1. Análisis inmediato, elemental y de constituyentes | 13 |
| 3.2.2. Difracción de rayos X | 14 |
| 3.2.3. Espectroscopía Raman | 18 |
| 3.2.4. Microscopía electrónica de barrido..... | 21 |
| 3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA..... | 24 |
| 3.3.1. Preparación de electrodos y celdas | 24 |
| 3.3.2. Ciclado galvanostático a diferentes velocidades..... | 26 |
| 4. CONCLUSIONES | 31 |
| 5. TRABAJO FUTURO..... | 32 |
| 6. NOMENCLATURA | 33 |
| 7. AGRADECIMIENTOS | 34 |
| 8. BIBLIOGRAFÍA | 35 |
| 9. ANEXO 1: Espectros Raman..... | II |

1. INTRODUCCIÓN

La industria energética se mantiene en constante competencia y son las leyes económicas las que frenan su cambio. Algunas tecnologías se encuentran aún en desarrollo y la disponibilidad de alternativas más baratas frenan su progreso. Aunque otras ya están disponibles, las nuevas fuentes de energía suponen inversiones y los costes unitarios de estas son mayores. Los recursos más utilizados son los combustibles fósiles y la combustión de estos constituye la principal causa de la emisión de gases del efecto invernadero (GEI), responsables del calentamiento global que sufre nuestro planeta. (Bozell y Patel, 2006)



Figura 1. Emisiones mundiales de CO₂ emitidas por los combustibles fósiles. (Global Carbon Atlas, 2017)

Desde la Revolución Industrial los GEI no han hecho más que aumentar su concentración, de manera que retienen más calor e incrementan la temperatura planetaria. Este fenómeno trae consigo consecuencias como: el deshielo de masas glaciares, inundaciones de islas y ciudades costeras, desertificación de zonas fértiles y migraciones de especies. Tal y como se aprecia en la Figura 1, los países más contaminantes son: China, Estados Unidos, India, Rusia y Japón, de los cuales, tres de ellos están en vías de desarrollo y los otros dos aprovechan los recursos de sus propios países para autoabastecerse y enriquecerse de las exportaciones.

Los escenarios energéticos de los organismos internacionales tienen en consideración para su perspectiva a largo plazo variables tales como, la demografía, la evolución económica, la sostenibilidad, la seguridad de abastecimiento y el grado de participación de las distintas fuentes de energía (fósiles, nucleares y renovables). (Jiménez Larrea, 2012) Teniendo en cuenta todo lo anterior, se han presentado proyecciones para tres posibles escenarios, que se diferencian por sus suposiciones acerca de la evolución de las políticas gubernamentales relacionadas con la energía, siendo el más destacable el *450 Scenario* (450S).

En él, se plantea un refuerzo del régimen de comercio de derechos de emisión de la Unión Europea, en el cual, existe un límite máximo en la cantidad total de determinados GEI que pueden emitir las instalaciones contempladas en el régimen. Dentro de dicho límite las empresas compran derechos de emisión con los que pueden comerciar entre sí en función de sus necesidades. También pueden comprar cantidades limitadas de créditos internacionales procedentes de proyectos de reducción de emisiones de todo el mundo. (Comisión Europea, 2019)

Sin embargo, esta situación no resulta sostenible a medio plazo, y es necesario preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea: limpia, segura y fiable. En dicha transición se promueven las búsquedas de nuevas fuentes de energía, el desarrollo de nuevos procesos y la mejora de las tecnologías actuales. La Producción Limpia es una estrategia preventiva en las empresas aplicada a productos, procesos y organizaciones del trabajo, con el fin de minimizar las emisiones reduciendo riesgos para la salud humana y el ambiente, elevando simultáneamente su competitividad.

En los últimos 30 años, las naciones industrializadas respondieron a la contaminación y a la degradación ambiental por cuatro vías características: ignorando el problema, dispersando la contaminación de manera aparente, tratando de controlar la contaminación y los residuos y finalmente, previniendo la contaminación y la generación de residuos en su origen. El camino hacia la Producción Limpia viene señalado por ocho puntos que podrían transformar la calidad de vida. El punto más relevante se centra en el ahorro de recursos y en utilizar únicamente energías renovables, puesto que, parten de la economía baja en carbono. Las energías renovables son todas aquellas que provienen de una fuente natural, son recursos limpios y casi inagotables.

Existe una gran variedad de energías renovables según los recursos naturales utilizados para la generación de energía: biomasa, eólica, geotérmica, hidráulica y solar. Todas las energías renovables son energías primarias, es decir, son cualquier forma de energía disponible en la naturaleza antes de ser convertida o transformada. Las fuentes de energía primarias no suelen tener las características más adecuadas para su uso y se transforman en otras más útiles y cómodas para su distribución, como, por ejemplo; la electricidad. (Bozell y Patel, 2006)

En las próximas décadas aparecerán incertidumbres significativas, tales como, cuáles serán las nuevas fuentes de energía, las tendencias de precios de las tecnologías nuevas y existentes y la evolución del progreso tecnológico. Algunos estudios prevén que la demanda energética primaria mundial será máxima a mediados del año 2030 y después comenzará a disminuir, como se refleja en la Figura 2. En cuanto a las fuentes de energía utilizadas para satisfacer dicha demanda, en el año 2023, la cantidad de gas natural utilizado se igualará a la del carbón y finalmente sobrepasará al petróleo en 2027 convirtiéndose en la fuente de energía más reclamada. A mediados del siglo, la energía eólica y la solar representarán un 12% y un 16% de la demanda energética mundial y el crecimiento de estas aumentará un 29% y un 40%, respectivamente. En cambio, la energía primaria de los combustibles fósiles disminuirá su porcentaje del 81% al 50% desde el año 2015 hasta el 2050. (Engel,2018)

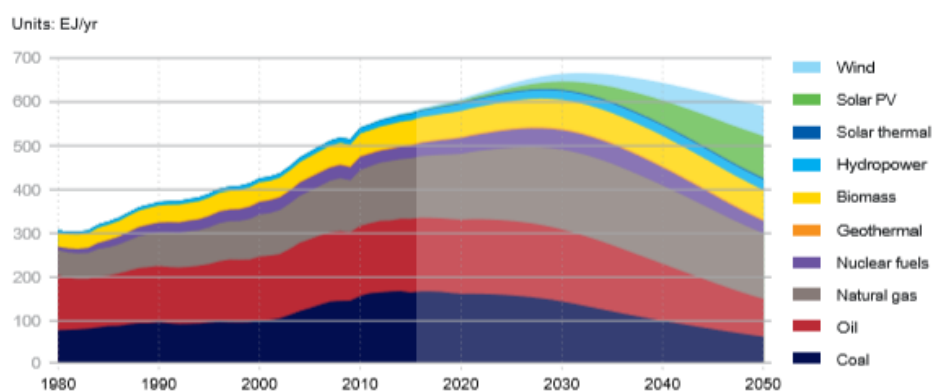


Figura 2. Demanda energética primaria mundial dependiendo de la fuente energética. (Engel,2018)

Para alcanzar estos incrementos de porcentaje de energías renovables en la red eléctrica, es necesario el uso de las tecnologías de Almacenamiento de Energía. Las categorías existentes difieren según la fuente energética:

- Sistemas mecánicos, como el Almacenamiento con Plantas Hidráulicas de Bombeo.
- Sistemas neumáticos, como el Almacenamiento Energético de Aire Comprimido.
- Sistemas de Almacenamiento de Energía Térmica, como Almacenamiento de Calor Latente.
- Sistemas magnéticos, como el Almacenamiento Energético de Superconductores Magnéticos.
- Sistemas de Almacenamiento de Energía Electroquímica, como las baterías secundarias o recargables.

De todas las categorías comentadas anteriormente, este trabajo se centra en los sistemas de Almacenamiento de Energía Electroquímica, concretamente en las baterías. Las baterías son dispositivos que convierten la energía química contenida en el material activo directamente en energía eléctrica, lo que implica una reacción electroquímica de oxidación-reducción. Este tipo de reacción involucra la transferencia de electrones de un material a otro mediante un circuito eléctrico externo. Mientras el término batería se utiliza de manera diaria, la unidad electroquímica básica se refiere a celda. La conexión en serie, en paralelo, o en ambos formatos, de dichas celdas para formar una batería depende de la capacidad y el voltaje de salida necesario. (Bozell y Patel, 2006)

Las baterías se clasifican en dos grupos: primarias (no recargables) y secundarias (recargables). Las primarias no son capaces de recargarse de manera fácil o eficiente, ya que, las reacciones químicas que se producen en ellas no son reversibles, por lo que, una vez se agoten los reactivos químicos, no puede prolongarse su vida útil. En cambio, las baterías secundarias una vez descargadas pueden recargarse mediante el suministro de electricidad, dado el carácter reversible de las reacciones electroquímicas que en ellas suceden. (Sánchez Fontecoba, 2017)

Además, es necesario que la transformación de energía eléctrica en energía química (y viceversa) que se produce durante las reacciones electroquímicas de carga (descarga) sea un proceso totalmente reversible, de una eficiencia alta y que no dé lugar a cambios físicos significativos en los elementos del sistema que acorten la vida útil de la batería. Durante el funcionamiento en regímenes cíclicos de carga-descarga de una batería se producen reacciones secundarias que impiden la reversibilidad completa del proceso y dan lugar a pérdidas que disminuyen la eficiencia del mismo. Por tanto, se debe tratar de minimizar el efecto de estas reacciones que causan además el deterioro de los componentes de la batería con la consiguiente degradación de características y recorte de la vida útil de la misma. (Viera Pérez, 2003)

Las celdas electroquímicas están constituidas en tres componentes principales, tal y como se puede ver en la Figura 3:

- El ánodo se oxida durante la descarga de la celda y transfiere los electrones al circuito externo durante la reacción electroquímica. En cambio, cuando se carga la celda la reacción es de reducción.
- El cátodo se reduce durante la descarga y toma los electrones del circuito externo durante la reacción electroquímica. Sin embargo, cuando se carga la celda el proceso electroquímico es el contrario. (Linden y Reddy, 2002)
- El electrolito transfiere la carga dentro de la celda entre el ánodo y el cátodo en forma de iones. Normalmente este material consiste en una sal disuelta en un disolvente orgánico del ión transportado, lo cual le confiere conductividad iónica, aunque también es posible utilizar materiales cerámicos, polímeros o composites. (Sánchez Fontecoba, 2017)

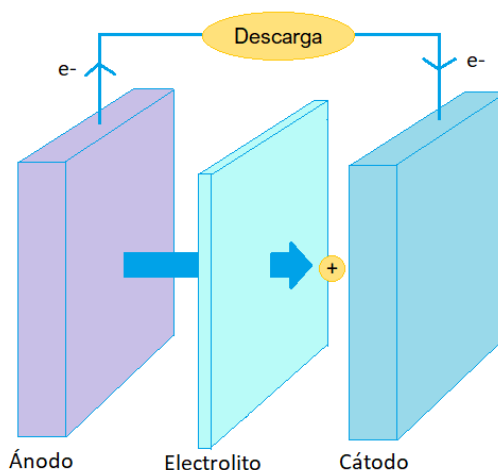


Figura 3. Esquema del funcionamiento de la descarga de una celda electroquímica.

En la Figura 4, se muestran diferentes tipos de baterías recargables organizadas en orden ascendente de densidad energética. En la base se encuentran las baterías de plomo-ácido (Pb-ácido) y níquel-hidruro metálico (NiMH), las cuales fueron las baterías de mayor crecimiento en los 90. Sin embargo, debido al efecto memoria de NiMH, a la mala resistencia a bajas temperaturas de la tecnología plomo-ácido y al desarrollo de las baterías de ión-litio, su producción y utilización disminuyó suficientemente para desbancarles el primer puesto. Aunque a día de hoy las baterías de plomo-ácido siguen estando ampliamente en uso en nuestros vehículos.

Hoy en día, las baterías de ión-litio son las más extendidas en el mercado de dispositivos electrónicos portátiles, ya que no muestran efecto memoria y presentan un bajo porcentaje de autodescarga cuando no están en uso. Son las baterías recargables con mayor densidad energética y energía específica, dado que la densidad de energía teórica de las demás tecnologías (HT-Na/S (*High Temperature-Sodium Sulfur*), Li/O₂, Na/O₂, Li/S₈ y Na/S₈) no ha sido alcanzada por el momento. Es necesario puntualizar que la densidad de energía teórica de las baterías de ión-sodio es algo inferior a la correspondiente a sistemas basados en litio, aunque los valores de densidad energética alcanzados en la práctica no difieren mucho en ambos sistemas, tal y como se observa en la Figura 4. (Adelhelm y cols., 2015)

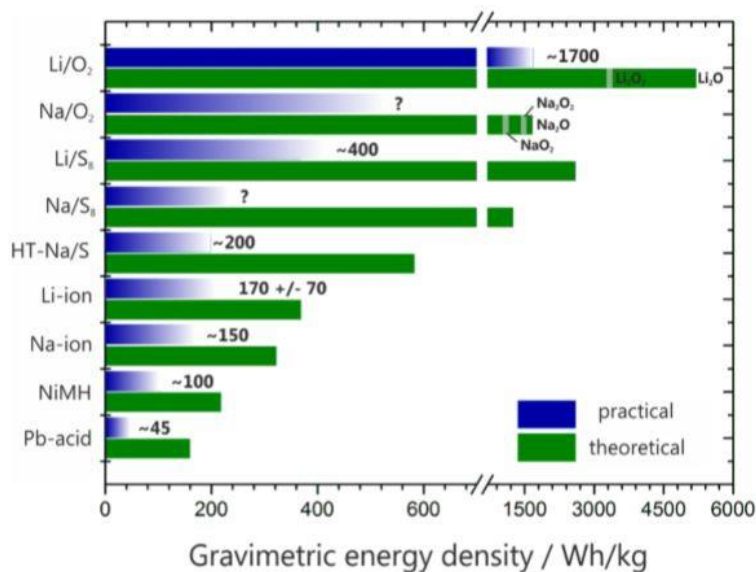


Figura 4. Densidades energéticas teóricas y prácticas de diferentes tipos de baterías recargables. (Adelhelm y cols., 2015)

Desde el inicio de la comercialización de las baterías de ión-litio se han investigado y propuesto miles de compuestos de intercalación que satisfacen las condiciones de alto y bajo potencial de trabajo respecto al par Li^+/Li , para actuar como cátodo y ánodo respectivamente. Estos compuestos deben ser estables durante los procesos de carga-descarga para proporcionar un tiempo de vida útil largo. El carbón, en forma de coque, grafito y carbones de baja cristalinidad, se utiliza como ánodo en las baterías recargables de ión-litio comerciales. Este material almacena iones litio en forma reversible entre láminas de átomos de carbono, desarrollando un potencial bajo con relación al par Li^+/Li . El rendimiento total de una batería de ión-litio, incluyendo densidad de energía, capacidad de carga-descarga, seguridad y coste, depende de las propiedades y características de los componentes (ánodo, cátodo y electrolito) usados en la celda. (Moreno Villegas, 2015)

A pesar de todo ello, algunos estudios recientes indican que los recursos de litio naturales pueden no llegar a satisfacer en el año 2025 las demandas de dicho metal necesarias para todos los equipos de esta era digital, de “*smart cities*” y de coches eléctricos teniendo en cuenta las estimaciones del reciclado de las baterías de ión-litio. (Gonzalo, 2019) Fortum es una de las empresas interesadas en el sector de reciclaje de las baterías de ión-litio, es capaz de recuperar hasta un 80% del material utilizado mediante un proceso de reciclaje metalúrgico bajo en emisiones de CO_2 . (Fortum, 2019)

A pesar del posible reciclaje del litio y su uso óptimo en las baterías recargables, cabe destacar la situación geográfica aislada y la irregular distribución de los recursos de este metal que pueden llegar a ser un problema político en el futuro más próximo. En esta distribución geográfica de las fuentes de litio destaca el denominado “triángulo de litio” donde se ubican los salares de Argentina, Bolivia y Chile que representan más del 80% de los recursos salares y más del 60% de los recursos totales de este metal. Además de su uso en la fabricación de baterías, el litio está en plena etapa de desarrollo e investigación como refrigerante de los reactores de fusión nuclear. (Ministerio de Energía y Minería., 2017)

Por tanto, la búsqueda de otros sistemas de almacenamiento de energía no basados en litio es más que necesaria, y una de las alternativas más viables son las baterías de ión-sodio. Las

baterías secundarias de ión-sodio pueden ser una pieza clave en el almacenamiento de energía de forma estacionaria debido, entre otras razones, por su similitud con la química de intercalación ya conocida de los sistemas de ión-litio, la abundancia natural del sodio (el sexto elemento más abundante de la corteza terrestre) y su bajo precio, tal y como se muestra en la Tabla 1. (Gonzalo,2019)

Tabla 1. Comparación de las características de sodio y litio. (Sánchez Fontecoba,2017)

| Características | Sodio | Litio |
|--|-------------------|--------------|
| <i>Peso molecular (gr/mol)</i> | 23 | 6,9 |
| <i>Potencial estándar de reducción (V)</i> | -2,7 | -3,04 |
| <i>Abundancia (mg/kg)</i> | $23,6 \cdot 10^3$ | 20 |
| <i>Precio del compuesto carbonatado (€/kg)</i> | 0,07-0,37 | 4,11-4,49 |

Las aplicaciones más adecuadas para las baterías de sodio están asociadas a las grandes instalaciones de red eléctrica donde los costes de operación y durabilidad de las baterías son los aspectos más importantes del sistema. Hay cierta controversia al respecto a si las baterías de ión-sodio alcanzan las densidades energéticas de las de ión-litio, ya que, aunque los límites teóricos de densidad de energía de la tecnología de ión-litio son más elevados que los de las baterías de ión-sodio, tal y como se aprecia en la Figura 4, estos últimos sistemas están alcanzando valores equiparables en la práctica a las baterías comerciales de ión-litio. La tecnología de ión-sodio está cercana a su madurez, y ya hay prototipos de baterías comerciales para bicicletas y coches eléctricos. (Gonzalo, 2019) La empresa británica Faradion comienza a reemplazar las baterías de plomo-ácido por baterías de ión-sodio para su posterior uso en transportes eléctricos baratos, como *scooters*, *tuc-tucs* y bicicletas, ofreciendo una mayor gama y capacidad de carga por un precio similar. (Faradion, 2019)

Esto se debe a que las baterías de ión-sodio tienen una densidad energética mayor que las baterías de plomo-ácido, así como un mejor rendimiento en un amplio rango de temperatura. El funcionamiento de las baterías de ión-sodio se basa en los mismos conceptos de las baterías de ión-litio. Durante la carga, los iones sodio (Na^+) del material catódico se extraen oxidando el metal de transición del material del cátodo, y se difunden a través del electrolito hasta el material anódico donde se insertan, provocando la reducción, mientras los electrones se mueven del ánodo al cátodo por un circuito externo. Asimismo, durante el proceso de descarga, los iones de sodio se difunden del ánodo al cátodo y ocurre el proceso contrario de la reducción, la oxidación. Este mecanismo de transporte reversible de iones litio que se puede observar en la Figura 5 se denomina *rocking-chair* (tipo mecedora). (Eguía Barrio, 2016)

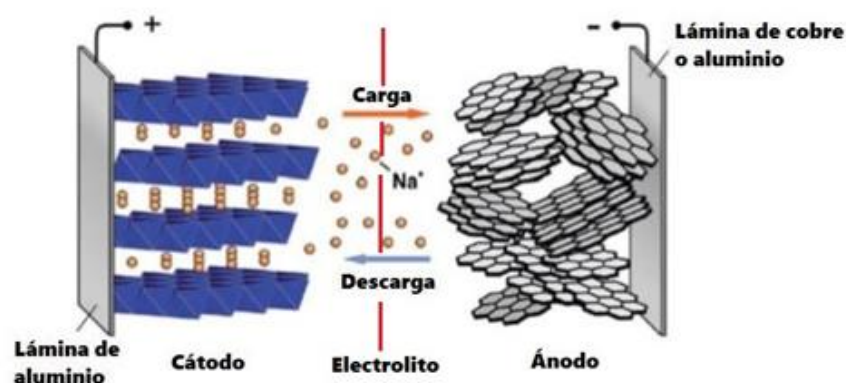


Figura 5. Esquema del funcionamiento de una batería ión-sodio. (Yabuuchi y cols., 2014)

Al contrario que los ánodos más utilizados en las baterías de ión-litio, los ánodos de las baterías de ión-sodio no pueden estar constituidos de grafito, puesto que, la inserción del sodio no está termodinámicamente favorecida, lo cual lleva a la pérdida significativa de capacidad. Por ello el material más común en los ánodos de las baterías de ión-sodio es un tipo de carbón desordenado llamado *hard carbon*. Dicho material difiere del grafito, que presenta un apilamiento periódico de capas de grafeno con un espaciado definido y, en su lugar, consiste en una distribución aleatoria de estas capas con un amplio espaciado entre ellas, y presencia de microporos en su microestructura, tal y como se ve en la Figura 6. (Xiao y cols., 2018) Por otra parte, existe otro tipo de carbón desordenado, denominado *soft carbon*, que también sirve como ánodo en baterías de ión-sodio. La diferencia entre estos dos carbones desordenados es el hecho de que el *soft carbon* es grafitizable mediante un tratamiento a temperaturas muy elevadas, mientras que los *hard carbons* no lo son.

La producción de *hard carbon* normalmente se realiza a partir de compuestos derivados de fuentes fósiles, como, por ejemplo; resinas fenólicas, lo cual genera un impacto negativo en el medio ambiente y, además, es bastante caro. (Gonzalo, 2019) De hecho, el *hard carbon* comercial es casi tres veces más caro que el grafito de las baterías de ión-litio. (Saavedra Rios y cols., 2018). Esta situación ha impulsado a los investigadores a diseñar procesos de síntesis más sostenibles con el medio ambiente. Los *hard carbons* derivados de biomásas naturales cumplen con estos requerimientos y han originado gran interés como excelente alternativa para la sustitución de materias primas convencionales para producir carbones destinados a una amplia gama de aplicaciones. (Xiao y cols., 2018)

Algunas biomásas utilizadas con este propósito son recicladas de la agricultura o de residuos domésticos como son azúcares, sacarosa (Ponrouch y cols., 2013) y glucosa (Väli y cols., 2016), pieles de frutas producidas y consumidas en ciertas partes del mundo en grandes cantidades como manzanas (Wu y cols., 2015) y albaricoques (Demir y cols., 2019), o los polímeros naturales más abundantes, celulosa (Luo y cols., 2013) y lignina (Yoon y cols., 2017), derivados del procesamiento de la madera y otras fuentes.

La sacarosa es una de las biomásas más utilizadas en la bibliografía y, a pesar de ello, el uso no alimenticio de este precursor es bastante polémico, lo que ha llevado a la Unión Europea (Directiva 2009/28/EC1) a controlar su utilización. Uno de los aspectos más importantes relacionados con el precursor, es que cada uno tiene una composición química única que se relaciona con una estructura y morfología diferente. De tal manera que, estos parámetros

influyen en el comportamiento electroquímico del carbón producido a partir de ellos frente al sodio metálico. (Górka y cols., 2016)

GRAPHITE

HARD CARBON

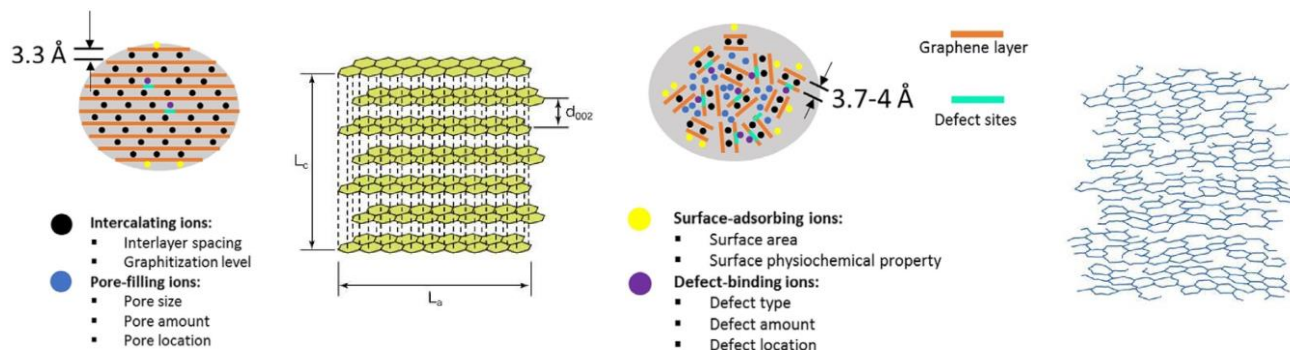


Figura 6. Comparación de la estructura, defectos (Sánchez Fontecoba, 2017) y microporos del grafito y de un *hard carbon*. (Xiao y cols., 2018)

En este trabajo se preparan materiales carbonosos a partir de diferentes precursores consistentes en biomasa. Los precursores son: el orujo seco de uva, residuos de mazorca de maíz y ramas de toxo. Dichas biomásas se eligieron por su diversidad y su fácil disponibilidad. El toxo (*Ulex europaeus*) es una especie silvestre originaria de Europa Central y Occidental. En España, su presencia es especialmente relevante en Galicia, donde ocupa el 74% de la tierra forestal. Este arbusto presenta ciertas características de especie invasora, como son la alta capacidad reproductiva y la rapidez de crecimiento, lo que explica su significativa abundancia en los territorios en los que está arraigada. En estas zonas, es habitual que parte de los individuos de esta especie sean extraídos antes de los periodos secos, para evitar que contribuyan a la propagación de incendios. En el pasado se ha investigado la posibilidad de utilizar el toxo como fuente de lectina y xilanos, pero a día de hoy no hay una alternativa clara para su valorización. (Ligero y cols., 2011)

El rendimiento de vino a partir de la uva es del 73% en masa. El resto son el raspón (4%), las lías (4%), CO_2 procedente de la fermentación (7%) y los orujos (12%), que es la fracción sólida de la uva que queda después de su prensado para la vinificación. Estos orujos (también las lías) son la principal materia prima de las alcoholeras, en las que se producen aguardientes, alcoholes, colorantes, etc. En este proceso se generan dos tipos de residuos que carecen de valorización material: harina desengrasada de pepita de uva y piel seca de la uva (orujo seco de uva). Ambos son considerados como biomasa y normalmente utilizados en calderas de combustión. El orujo seco de uva utilizado en este trabajo ha sido donado por Agralco S.Coop, empresa dedicada a la gestión y el aprovechamiento energético de los residuos de la producción de vino. (Agralco S. Coop. Ltda., 2019)

El maíz es el cuarto cereal de mayor producción en España (el de mayor producción de la época primaveral), alcanzando en la cosecha del año 2018 las 3,6 Mt. Se estima que los residuos generados en la producción de maíz son un 40% de la cosecha, dentro del cual, las mazorcas representan otro 40%. Parte de estos residuos se aprovechan en las propias plantaciones como fuente de nitrógeno para los cultivos, pero existe un excedente cuya utilización principal a día de hoy es la energética. Por tanto, se trata de un residuo sin valorización material desarrollada. (Miranda y cols., 2018) Los *hard carbons* derivados de

diferentes biomásas naturales o de fuentes fósiles se obtienen mediante descomposiciones termoquímicas, las cuales se pueden llevar a cabo en una gran variedad de tiempos de reacción, temperaturas y siempre en ausencia de oxígeno.

La pirólisis es un proceso termoquímico mediante, el cual, la materia orgánica de los subproductos sólidos se descompone por la acción del calor (alrededor de 500°C) a presión atmosférica en ausencia de oxígeno y se transforma en una mezcla de residuos sólidos carbonosos, líquidos hidrocarbonados o gases compuestos por hidrógeno, óxidos de carbono e hidrocarburos. Los intervalos de temperatura que se suelen utilizar en la pirólisis de biomásas naturales y de resinas fenólicas son 900-1500°C, dado que a esas temperaturas es cuando se carboniza la muestra y se forman láminas de grafeno, tal y como se muestra en la Figura 7. (Dou y cols., 2018)

En ciertas ocasiones, se utilizan pretratamientos como la hidrólisis ácida para facilitar la descomposición de la biomasa, ya que, son materiales muy heterogéneos por naturaleza. El uso del ácido diluido persigue hidrolizar las porciones de biomasa siendo los ácidos más comunes para ello el H_3PO_4 y el H_2SO_4 . Posteriormente, es indispensable su limpieza con agua destilada hasta alcanzar el pH neutro del material. Hong y cols. (2014) emplearon un pretratamiento de hidrólisis ácida con H_3PO_4 a un precursor consistente en piel de pomelo para la posterior obtención de *hard carbon*. Estudios previos determinaron que, en ciertos casos, el uso de ácidos como agentes de activación aumentaba la porosidad y el área superficial del *hard carbon*. (Wu y cols., 2015)

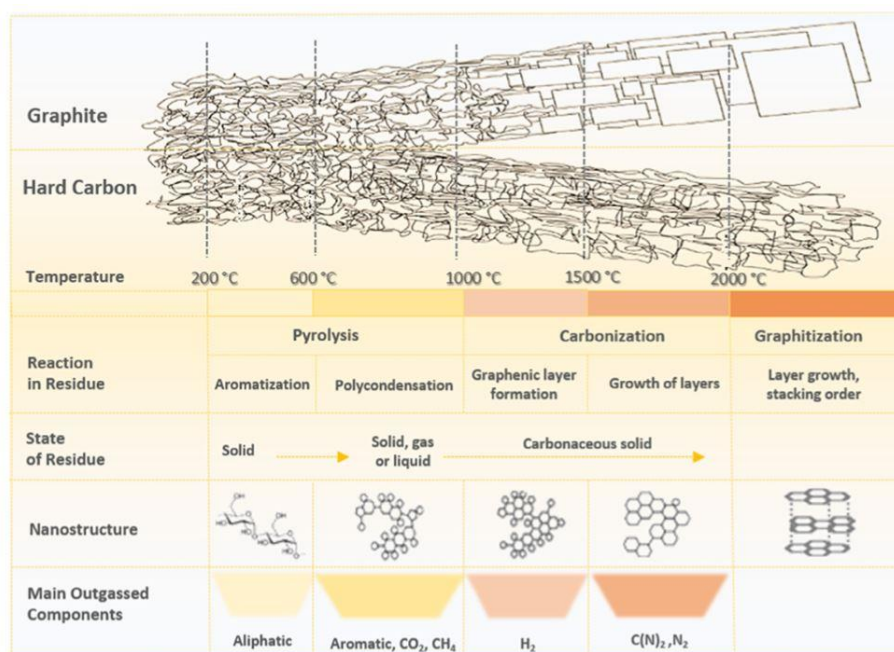


Figura 7. Estructura del *hard carbon* en función de la temperatura. (Dou y cols., 2018)

Otro posible método de pretratamiento de la biomasa antes de su pirólisis puede ser la carbonización parcial mediante la carbonización hidrotermal (HTC). Este es otro proceso de conversión termoquímica que ocurre en un intervalo de temperaturas entre 180 y 250°C y presión autógena en un sistema cerrado utilizando agua como medio de reacción. Dentro de las ventajas de la HTC se encuentran la utilización de un disolvente inocuo, el manejo de bajas temperaturas comparándolo con la de la pirólisis y la innecesaria neutralización del residuo como en el caso de la hidrólisis ácida. (Rodríguez Correa y cols., 2019) A pesar de

todo ello, este tipo de pretratamiento se ha utilizado en muy pocos trabajos dedicados a la preparación de materiales para baterías. (Díez y cols., 2019). En el siguiente trabajo se han combinado los tres tratamientos comentados (pirólisis, hidrólisis ácida y HTC) sobre diferentes fuentes de biomasa y se han caracterizado los materiales obtenidos.

2. OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Utilizar diferentes precursores procedentes de biomasa residual del entorno de la Comunidad Autónoma del País Vasco (toxos, mazorca de maíz y orujo seco de uva) para preparar materiales carbonosos con aplicación como ánodos en baterías recargables.
- Testar el efecto de la hidrólisis ácida con H_3PO_4 y la carbonización hidrotermal, tanto de forma individual como conjunta, sobre los carbones producidos.
- Caracterizar los materiales producidos en cuanto a su morfología y estructura, así como evaluarlos electroquímicamente como ánodos en baterías secundarias de ión-sodio.

3. DESARROLLO

3.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

Los tres precursores que se han utilizado han sido la mazorca de maíz, el orujo seco de uva y el toxo, los cuales, se han denominado ARTOA, MAH AZAL (MAHATS AZALA) Y TOXO, respectivamente. Primero, las diferentes biomazas se trituraron en un molino (SM 2000 Retsch) para homogeneizar y facilitar el manejo de las muestras en los diversos tratamientos. Tras ello, 1 gr de cada precursor sin pretratar se pirolizó a 1200°C en la atmósfera inerte de N₂, durante 2 horas en un horno tubular TZF 1200°C Carbolite (con una velocidad de subida y bajada de temperatura de 5°C/min). Las muestras derivadas de este tratamiento se llaman ARTOA, MAH AZAL y TOXO.

Una fracción del precursor triturado de mazorca de maíz y del orujo seco de uva (25,00 gr cada precursor) se mezcló junto con 100 mL de H₃PO₄ durante un mes. Tras ello, se realizaron varios ciclos de lavado con agua destilada y filtración a vacío en una placa filtrante de poro número 3. Los residuos sólidos obtenidos se secaron a 120°C en una estufa (Neurtek Conterm) y se sometieron a un proceso de congelación en nitrógeno líquido y posterior liofilización durante 24 horas (liofilizador Lyoquest -85) para su completo secado. Posteriormente, se pirolizó 1 gr de las biomazas pretratadas en H₃PO₄, bajo las mismas condiciones de pirólisis anteriormente citadas. Los materiales obtenidos de esta forma se denominan ARTOA FOS y MAH AZAL FOS.

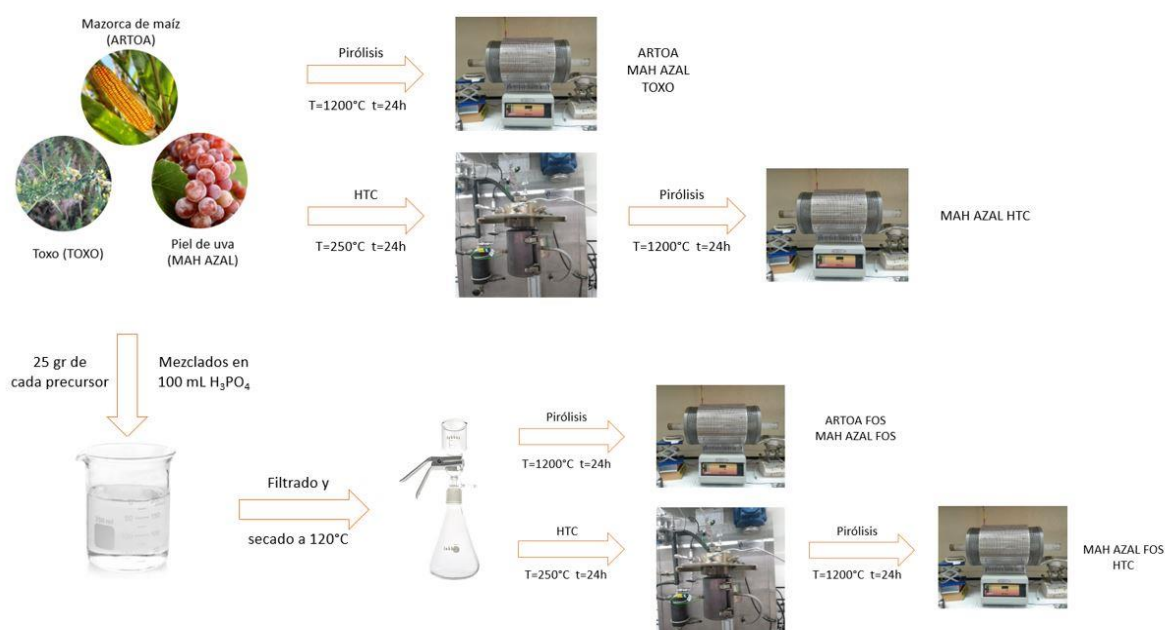


Figura 8. Síntesis del proceso de los diferentes pretratamientos utilizados.

La carbonización hidrotérmal (HTC) únicamente se utilizó sobre la biomasa de orujo seco de uva, tanto en crudo, como parte del residuo tratado en ácido y neutralizado. En ambos casos se utilizaron 5 gr de precursor que se carbonizaron en 250 mL de agua a 250°C y a presión autógena en un sistema cerrado durante un día entero en un reactor de la marca Autoclave Engineers (Escuela de Ingenieros de Bilbao-EIB). Los sólidos obtenidos en ambos casos se pirolizaron en un horno tubular bajo las mismas condiciones de las muestras anteriores y se

nombraron MAH AZAL FOS HTC y MAH AZAL HTC. El proceso de síntesis completo, así como las muestras a las que dio lugar se pueden ver en la Figura 8.

3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

3.2.1. Análisis inmediato, elemental y de constituyentes

El análisis inmediato, realizado en la Escuela de Ingenieros de Bilbao (EIB) en la termobalanza LECO TGA-701, comprende la medida del contenido en humedad (ASTM E871-82), volátiles (ASTM E872-82), cenizas (ASTM E1534) y carbono fijo. Dado que en este trabajo se han preparado materiales carbonosos a partir de tres tipos de biomásas, los aspectos más significativos de dicho análisis en relación con los materiales producidos son el contenido en cenizas y el carbono fijo de los precursores. Las cenizas son los residuos resultantes después de realizar la combustión del carbón bajo condiciones específicas, normalmente a temperaturas de 700-750°C durante 4 horas. Por otra parte, el carbono fijo se emplea en bibliografía para estimar la cantidad de coque que se puede producir a partir de un precursor y, en este caso, puede relacionarse con el rendimiento de la pirólisis. (Ramos Carpio, 1997)

El análisis elemental de las biomásas, realizado en la Unidad de Materiales y Superficies de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU, se ha llevado a cabo en un analizador elemental Eurovector. Los elementos analizados son carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre, oxígeno, y adicionalmente se consideran los datos de otros compuestos distintos a los mencionados, los cuales se encuentran en el grupo de otros. Este análisis es necesario para los balances de materia y energía de la combustión. (Voloshyna, 2015)

El análisis de constituyentes, realizado en el Centro Nacional de Energías Renovables (CENER), incluye sustancias extractivas en agua, carbohidratos estructurales, como glucanos, xilanos y arabinanos, lignina, cenizas y otros compuestos. Dicho análisis se utiliza para conocer la composición química de las muestras, de origen y carácter muy diferentes. (Górka y cols.,2016)

La Tabla 2 recoge los resultados derivados de los diferentes análisis mencionados (inmediato, elemental y de constituyentes). Tal y como se puede observar, el porcentaje de cenizas se relaciona con la cantidad de impurezas inorgánicas que contiene cada biomasa, en cambio, el carbono fijo está vinculado al rendimiento de la biomasa en el proceso de pirólisis. El análisis elemental de las muestras se encuentra en el intervalo de valores comunes de las biomásas naturales, que están formadas mayoritariamente por carbono y oxígeno, con una ausencia casi total de azufre y nitrógeno en ellas.

Finalmente, el análisis de constituyentes muestra porcentajes correspondientes a diferentes macromoléculas más específicas. Merece la pena destacar que los valores de la lignina de las tres biomásas difieren entre sí, en un intervalo amplio de 11,50-45,2%. La lignina es uno de los constituyentes más relevantes para la producción de carbones del tipo *hard carbon*, ya que es uno de los precursores más utilizados en bibliografía por ser un biopolímero con un alto entrecruzamiento y no cristalino. (Górka y cols.,2016)

Tabla 2. Resultados más relevantes de los análisis inmediato, elemental y de constituyentes de las diversas biomásas.

| | | | <i>Mazorca de maíz</i> | <i>Orujo seco de uva</i> | <i>Toxo</i> |
|---|-------------|--|----------------------------|------------------------------|-------------|
| Cenizas (% peso) | | | 2,1 | 4,8 | 1,8 |
| Carbono Fijo (% peso) | | | 10,6 | 18,6 | 11,8 |
| Análisis Elemental (% peso) | Carbono | | 43,5 | 48,6 | 49,2 |
| | Hidrógeno | | 7,0 | 7,0 | 7,9 |
| | Nitrógeno | | 0,4 | 3,0 | 1,8 |
| | Azufre | | 0,2 | 0,2 | --- |
| | Oxígeno | | 42,8 | 33,2 | 36,2 |
| | Otros | | 6,1 | 8,0 | 4,9 |
| Análisis macromolecular de constituyentes (% peso) | Extractivos | | 9,6 | 16,8 | 17,5 |
| | Glucanos | | 33,2 | 13,1 | 28,5 |
| | Xilanos | | 27,6 | 6,2 | 12,9 |
| | Arabinanos | | 2,0 | 0,5 | 2,1 |
| | Lignina | | 11,5 | 45,2 | 24,2 |
| | Cenizas | | 2,1 | 4,8 | 1,8 |
| | Otros | | 14,0 | 13,4 | 13,0 |

3.2.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas analíticas más empleadas en ciencia de materiales para estudiar la estructura de los materiales a nivel atómico, ya que, es un método de caracterización rápido y no destructivo. Cada sólido cristalino posee un único patrón de rayos X, por lo que, se puede usar como “huella dactilar” para su identificación y, una vez

identificado el material, la cristalografía de rayos X se puede emplear para determinar ciertos aspectos de su estructura. (Instituto Nacional del Carbón, 2019)

La difracción ocurre gracias a la dispersión elástica de los fotones de los rayos X por los electrones asociados con cada átomo o ión en una red periódica que se encuentra dentro de la trayectoria del haz. La dispersión monocromática de rayos X que están en fase genera interferencias constructivas según la ley de Bragg. (Saenko, 2012)

Los diagramas de difracción del presente trabajo se han obtenido en muestra en forma de polvo policristalino en un PANalytical XPert PRO, equipado con un tubo de cobre ($\lambda_{CuK\alpha media}=1,5418 \text{ \AA}$), goniómetro vertical (geometría Bragg-Brentano), rendija programable de divergencia, monocromador secundario y detector PixCel en un intervalo angular de 5 a 70° con un paso de 0.026 °.

La Figura 9b muestra un difractograma típico de un *hard carbon*. Tal y como se recoge en la bibliografía, los *hard carbons* presentan diagramas de difracción con dos máximos de gran anchura en los ángulos de difracción en torno a 20-26° y 43-44°, correspondientes a los planos (002) y (100). Esto indica que las muestras tienen estructura turbostrática, y que las muestras de carbones tipo *hard carbon* están constituidos por microcristales de grafito en los que las láminas de átomos de carbono se apilan al azar o en forma irregular, orientados y distribuidos aleatoriamente a lo largo de las muestras. La posición de ambos picos varía con la temperatura de carbonización, es decir, al aumentar la temperatura, el ángulo de difracción (2θ) de estas se desplaza más a la derecha. (Deraman y cols., 2016)

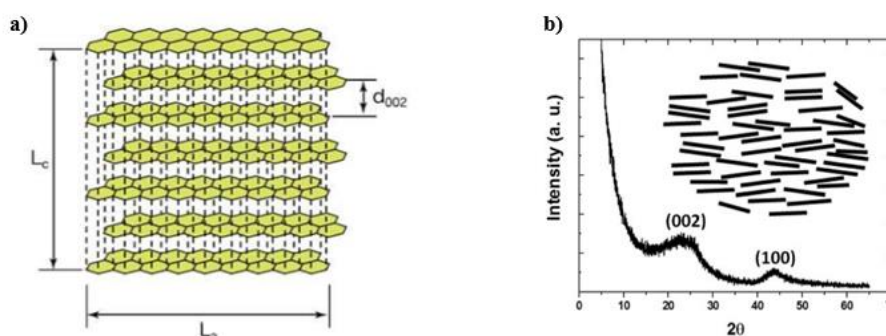


Figura 9. a) Esquema de los parámetros físicos (Sánchez Fontecoba, 2017) b) y modelo típico de difracción de rayos X (DRX) de un *hard carbon*. (Irisarri y cols., 2015)

La Figura 10 muestra los diferentes difractogramas de las muestras preparadas, los cuales, se han separado en función de su pretratamiento o del tipo de precursor. Al utilizarse biomásas naturales, era de esperar que hubiese presencia de impurezas, por ello, la mayoría de los difractogramas presentan al menos un máximo de difracción referido a los siguientes compuestos inorgánicos: CaO, MgO y SiO₂ (Powder Diffraction File 01-075-0264, 01-077-2364 y 01-083-2468 respectivamente). (International Centre for Diffraction Data, 2019) Uno de los aspectos más significativos es la ausencia de máximos de difracción correspondientes a impurezas inorgánicas en comparación con los carbones obtenidos mediante tratamientos con hidrólisis ácida o HTC, lo cual indica una mayor pureza.

Todos los difractogramas obtenidos presentan los mismos máximos de difracción pertenecientes a los *hard carbons*, en todos los casos de gran anchura, puesto que son materiales desordenados. Al utilizar H₃PO₄ en las diferentes muestras es cuando se encuentra

una mayor cantidad de impurezas. Cabe añadir que el máximo correspondiente al plano (002) de la muestra de orujo seco de uva pirolizada y carbonizada hidrotérmicamente (MAH AZAL HTC) tiene un ángulo de difracción mayor que los demás obtenidos mediante diferentes tratamientos y que su anchura a media altura es bastante más pequeña que la de las demás.

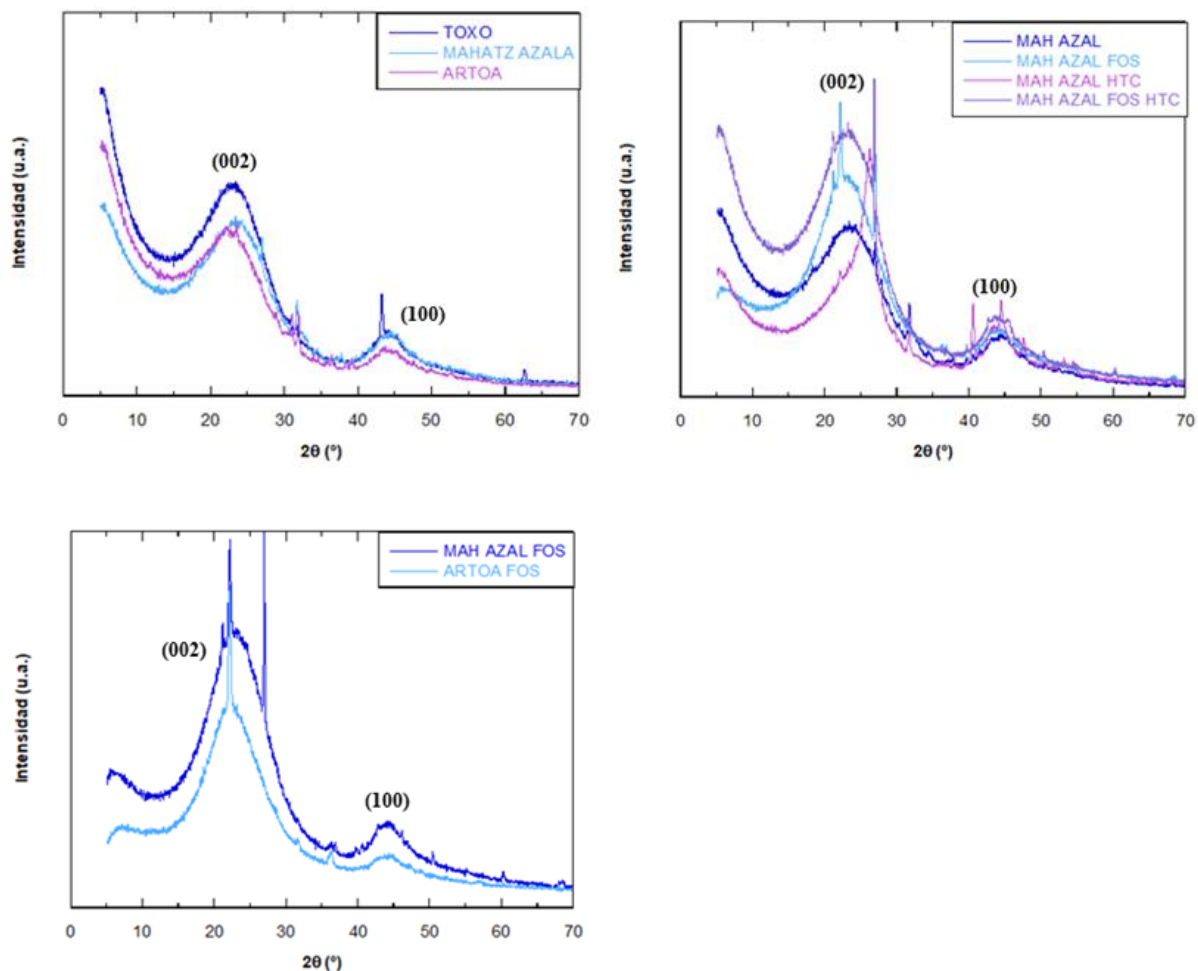


Figura 10. Diagramas de difracción de las muestras obtenidas a partir de las diferentes biomazas mediante diversos tratamientos.

Mediante los valores de la posición angular de los máximos (002) y (100) se pueden estimar los espaciados interlaminares de los planos (002) y (100) (d_{002} y d_{100}), la anchura de las láminas de grafeno (L_a) y la altura de las láminas de grafeno apiladas (L_c), es decir el tamaño del cristalito, tal y como se muestra en la Figura 9a. Para calcular el espaciado entre las láminas de grafeno y sus tamaños en el plano se utilizaron las Ecuaciones 1 y 2, que son casos concretos de la ley de Bragg.

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}} \quad (1)$$

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{100}} \quad (2)$$

Donde d es la distancia entre las capas atómicas del cristal, λ la longitud de onda del haz incidente y θ el ángulo entre el rayo incidente y el plano de dispersión correspondiente a (002) y (100). Por otra parte, para obtener las dimensiones de las láminas de grafeno (L_a) y la altura de las láminas de grafeno apiladas (L_c) se utilizan las Ecuaciones 3 y 4, que son resultado de aplicar la ecuación de Scherrer al caso de este tipo de carbones.

$$L_c = \frac{0,9 \lambda}{\beta_c \cos \theta_{002}} \quad (3)$$

$$L_a = \frac{1.84 \lambda}{\beta_A \cos \theta_{100}} \quad (4)$$

Donde θ es el ángulo de difracción, λ la longitud de onda del haz incidente y β la anchura a media altura del máximo de difracción. Los valores que multiplican la longitud de onda se denominan factor de forma, los cuales son constantes que dependen de la forma de las partículas y se han tomado de la bibliografía para este tipo de carbones. (Saenko, 2012) Finalmente, para conocer el número de láminas de grafeno apiladas en cada cristalito (N) se utiliza la Ecuación 5.

$$N = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (5)$$

La Tabla 3 presenta los valores de d_{002} , d_{100} , L_c , L_a y N obtenidos para todas las muestras preparadas. El espaciado del grafito entre las láminas de grafeno (d_{002}) es de 3,354 Å y una altura de las láminas de grafeno apiladas mayor o igual que 3000 Å. (Sánchez Fontecoba, 2017) En cambio, los *hard carbons* siempre suelen presentar valores de espaciado interlaminar mayores o iguales que 3,440 Å con una dimensión del cristalito de carbón en la dirección de apilamiento menor o igual a 500 Å, tal y como se puede ver en la Tabla 3.

El tamaño del espaciado entre las láminas de grafeno es muy importante, dado que, cuanto mayor sea este, mayor espacio habrá a la hora de realizar la inserción del ión-sodio en el material. Además, los datos indican que se produce un aumento de los valores de espaciado interlaminar (d_{002}) mediante el uso del pretratamiento ácido, tanto en la pirólisis como en la combinación de pirólisis y HTC, de dichos precursores, ampliando así, la separación entre los planos de grafeno donde se va a alojar el ión Na^+ . Al contrario que los valores de d_{002} , los de d_{100} disminuyen mayoritariamente cuando se pretratan mediante hidrólisis ácida.

Cabe añadir que el máximo correspondiente al plano (002) de la muestra de orujo seco de uva pirolizada y carbonizada hidrotermalmente (MAH AZAL HTC) tiene un ángulo de difracción mayor que los demás obtenidos mediante diferentes tratamientos y que su anchura a media altura es bastante más pequeña que la de los demás. De tal manera que, existe un gran incremento en la altura de los cristalitos de carbón en la dirección de apilamiento de las láminas de grafeno (L_c) mientras el espaciado interlaminar se mantiene, o incluso baja en comparación con el resto de carbones procedentes de este precursor. Esto indica que el uso de la carbonización hidrotermal junto con la pirólisis en el orujo seco de uva induce un ligero ordenamiento del material con respecto al resto de muestras.

Tabla 3. Parámetros físicos de las muestras mediante la caracterización de DRX.

| | d_{002} (Å) | d_{100} (Å) | L_C (Å) | L_a (Å) | N |
|-------------------------|---------------|---------------|-----------|-----------|-------|
| ARTOA | 3,977 | 2,104 | 10,612 | 38,504 | 2,67 |
| ARTOA FOS | 4,083 | 2,096 | 9,856 | 34,877 | 2,41 |
| MAH AZAL | 3,860 | 2,092 | 9,510 | 35,527 | 2,46 |
| MAH AZAL FOS | 3,923 | 2,093 | 9,565 | 36,310 | 2,44 |
| MAH AZAL HTC | 3,503 | 2,109 | 35,666 | 45,611 | 10,18 |
| MAH AZAL FOS HTC | 3,877 | 2,098 | 9,465 | 45,611 | 2,44 |
| TOXO | 3,912 | 2,115 | 10,117 | 35,626 | 2,59 |

3.2.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización empleada para el análisis cuantitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico. Sus principales ventajas radican en que no es necesaria ninguna preparación de la muestra a estudiar y que se trata de un proceso no destructivo. El fundamento físico de dicha técnica está basado en el efecto Raman que consiste en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra, la cual sufre entonces un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión.

El procedimiento de medida es el siguiente: un haz de luz monocromático, de una frecuencia específica, incide sobre la muestra, dispersándose de manera elástica (dispersión Rayleigh) en su mayor parte, pero existiendo una cantidad de luz que ha sido dispersada inelásticamente, y por tanto presenta un cambio en su frecuencia. Estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características moleculares de los mismos.

Microscópicamente, este efecto se puede describir como una excitación de la nube electrónica de la molécula debido a la interacción con el fotón incidente. Este provoca la excitación de la molécula a un estado excitado virtual, y luego emite otro fotón con el objetivo de regresar al estado fundamental. Sin embargo, si el choque ha sido inelástico y se ha perdido o ganado energía, la molécula no volverá exactamente al mismo estado, sino que se encontrará en un estado rotacional o vibracional distinto del inicial. La diferencia de energía entre estos estados es lo que modifica la frecuencia del fotón emitido. (Gutiérrez y Otero, 2014)

Las medidas de microscopía Raman obtenidas en este trabajo fueron realizadas mediante un espectrómetro InVia Raman (Renishaw) acoplado a un microscopio Leica DMLM con un láser de 514 nm como fuente de excitación (láser ión-argón Modu –Laser) que tiene una potencia nominal en salida de 50 mW y de 20mW sobre la muestra. Se utilizaron filtros de

densidad neutra para atenuar la potencia sobre las muestras y evitar de esta manera fotorreacciones de degradación (“burning”). En concreto se utilizó el 10% de la potencia nominal del láser de 514 nm. Se realizaron medidas de 20 segundos, acumulándose 5 scans entre 150-3500 cm^{-1} .

A lo largo de los años, la espectroscopía Raman se ha utilizado como técnica de caracterización de varios alótropos del carbono, como el grafito o el diamante, y de estructuras desordenadas. Dicha caracterización es una gran herramienta para la investigación de materiales basados en el carbono y para comprender los cambios estructurales que ocurren cuando se emplean como material activo en baterías recargables. Los carbones amorfos, desordenados o nanocristalinos e incluso los que contienen pequeños dominios de ordenamiento grafitico, presentan un espectro de Raman con dos bandas características, la banda G (1580-1600 cm^{-1}) y la banda D (1300-1360 cm^{-1}), mientras que el grafito pirolítico, por ejemplo, con un alto grado de ordenamiento tridimensional, carece de banda D.

En general, la banda D se relaciona con el modo vibracional del grafito microcristalino que sólo es activo en Raman cuando hay presencia de defectos estructurales en los planos de grafeno, mientras que la banda G se relaciona con defectos en el apilamiento de estas láminas. Para descomponer los espectros Raman obtenidos en las diferentes contribuciones que los componen, es necesario además el uso de otras dos bandas típicas de carbones amorfos, denominadas M1 (1500-1520 cm^{-1}) y M2 (1150-1190 cm^{-1}), tal y como se observa en la Figura 11. (Dou y cols., 2018)

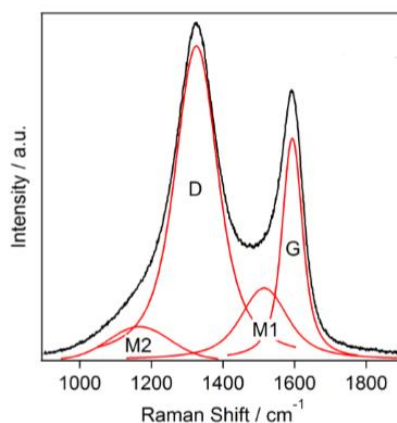


Figura 11. Modelo típico de espectro Raman deconvolucionado de un *hard carbon*. (Wu y cols., 2015)

La relación de las áreas entre las bandas D y G se pueden asociar con la distancia entre los defectos en los cristales de carbón de las muestras, teniendo en cuenta que el incremento de esa relación corresponde a la disminución de la distancia entre estos defectos y, por tanto, con un aumento en el desorden entre las láminas de grafeno. (Sánchez Fontecoba, 2017) Una vez conocidas las áreas de las bandas D y G de puede calcular la relación de estas mediante la Ecuación 6.

$$A_D/A_G = \frac{\text{Área de la banda D}}{\text{Área de la banda G}} \quad (6)$$

Los espectros obtenidos se han deconvolucionado utilizando las 4 bandas mencionadas anteriormente con objeto de hallar la relación A_D/A_G que se representa en la Tabla 4. En algunos casos se presenta más de un valor, ya que se tomaron espectros en varios puntos diferentes de los materiales analizados. Asimismo, se presentan los valores típicos de *un hard carbon* y un *soft carbon* tomados de la bibliografía con el fin de poder compararlos. La posición de las bandas y su deconvolución se encuentran en el apartado Anexo 1.

En todas las muestras se han tomado dos espectros para su posterior evaluación de la A_D/A_G de cada una, de manera que, se pueda verificar en primer lugar si los carbones producidos son homogéneos o no. Los valores de A_D/A_G para las muestras pirolizadas (ARTOA, MAH AZAL y TOXO) indican que estas son homogéneas, puesto que, sus A_D/A_G son similares dentro de la misma muestra, y entre ellas tampoco difieren mucho. Igualmente es notable la evolución de la relación entre áreas de las bandas D y G entre las muestras pirolizadas a 1200°C, debido al incremento de dicha relación y siendo MAH AZAL el de mayor A_D/A_G . No obstante, en todos los casos se mantienen por debajo de los valores observados para los *hard carbons* y *soft carbons*.

Tabla 4. Relación entre áreas de las bandas D y G de los diferentes precursores (A_D/A_G), así como valores de referencia para carbones del tipo *hard carbon* y *soft carbon*.

| A_D/A_G | PIRO 1200 | | FOS | | HTC | | FOS HTC | |
|---------------------|-----------|------|------|------|------|------|---------|------|
| MAH AZAL | 2,30 | 2,31 | 3,52 | 2,51 | 1,84 | 1,77 | 2,91 | 2,98 |
| ARTOA | 2,25 | 2,29 | 3,09 | 2,77 | --- | --- | --- | --- |
| TOXO | 2,17 | 2,08 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| HARD CARBON* | 2,89 | | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| SOFT CARBON* | 3,86 | | --- | --- | --- | --- | --- | --- |

*(Sánchez Fontecoba, 2017)

En cuanto a la evolución de A_D/A_G con la utilización de un pretratamiento de hidrólisis ácida, se puede apreciar tanto en MAH AZAL FOS como en ARTOA que se incrementa el valor de A_D/A_G , es decir, la cantidad de defectos en el material con respecto a las muestras de pirólisis directa. Por otra parte, la homogeneidad de los carbones FOS es menor. Cuando el pretratamiento utilizado es HTC el valor de A_D/A_G disminuye y, por tanto, también lo hace el número de defectos en el material. Sin embargo, la utilización de los dos pretratamientos (FOS HTC) deja valores de A_D/A_G intermedios, por lo que, parece que sus efectos se compensan parcialmente a pesar de resultar materiales con más defectos que los pirolizados directamente. En general, las muestras que más se asemejan a un *hard carbon* son MAH AZAL FOS HTC y ARTOA FOS. Por el contrario, MAH AZAL FOS se asemeja más a un *soft carbon*.

3.2.4. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) es una técnica para la obtención de imágenes de un material a altos aumentos que proporciona información sobre el tamaño de la partícula, la morfología, la porosidad y la microestructura. Un microscopio electrónico de barrido consiste en una columna óptica electrónica en un sistema a vacío. El cañón de electrones, situado en la parte superior de la columna, emite un haz de electrones por una fuente de emisión térmica, como un filamento de tungsteno calentado o por un cátodo de emisión de campo cuando se aplica una diferencia de voltaje.

El haz de electrones se enfoca en un punto con un diámetro menor de 4 nm por una serie de lentes electromagnéticas en la columna de SEM. Como consecuencia de la interacción del haz de electrones con el material analizado, se producen y detectan electrones secundarios, es decir, electrones arrancados a la muestra. La amplitud de la señal electrónica secundaria varía con el tiempo según la topografía de la superficie de la muestra obteniéndose una imagen topográfica del material analizado. (Sánchez Fontecoba, 2017)

Las micrografías electrónicas de barrido del presente trabajo se tomaron en un microscopio Hitachi S-4800. Las muestras se metalizaron con una fina capa de oro (10 nm) para facilitar su conductividad y obtener imágenes de buena calidad. La Figura 12 presenta las micrografías correspondientes a la mazorca de maíz pretratada mediante pirólisis directa y pretratamiento ácido, y el toxo pirolizado a 1200°C.

Los residuos de ARTOA y TOXO se presentan en forma de agregados de tamaño muy superior a 100 μm , ya que los agregados no se ven completos en las micrografías de la Figura 12a y 12e, respectivamente. Asimismo, a mayores aumentos se observa que conservan la bioestructura de la que provienen (Figura 12b y 12f), puesto que, se aprecia su morfología en forma de celdilla hueca de diferente aspecto y tamaño según el precursor sea de mazorca de maíz o toxo.

El tratamiento ácido no rompe los agregados de la mazorca de maíz, puesto que no se ven completos en la micrografía (Figura 12c) como sucede con la muestra de ARTOA. Sin embargo, sí afecta a la microestructura de esta (Figura 12d), rompiendo las celdillas que se observan en la muestra que sólo se ha pirolizado.

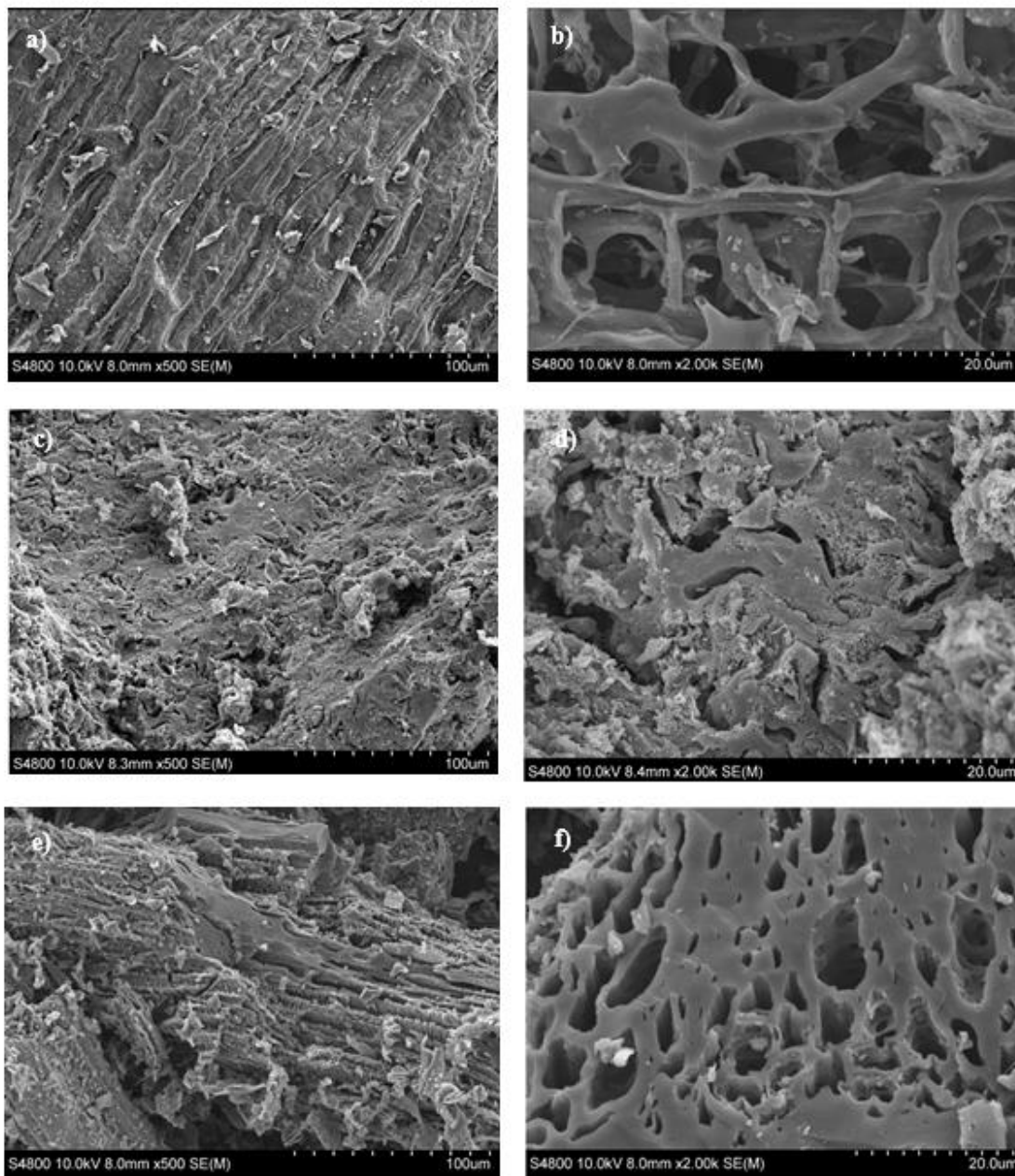


Figura 12. Micrografías correspondientes a las muestras de a) y b) ARTOA, c) y d) ARTOA FOS y e) y f) TOXO a diferentes aumentos.

La Figura 13 presenta las micrografías correspondientes a la familia de muestras procedentes de residuos de orujo seco de uva pretratadas mediante el uso de pirólisis directa, pretratamiento ácido o carbonización hidrotermal, o ambos pretratamientos.

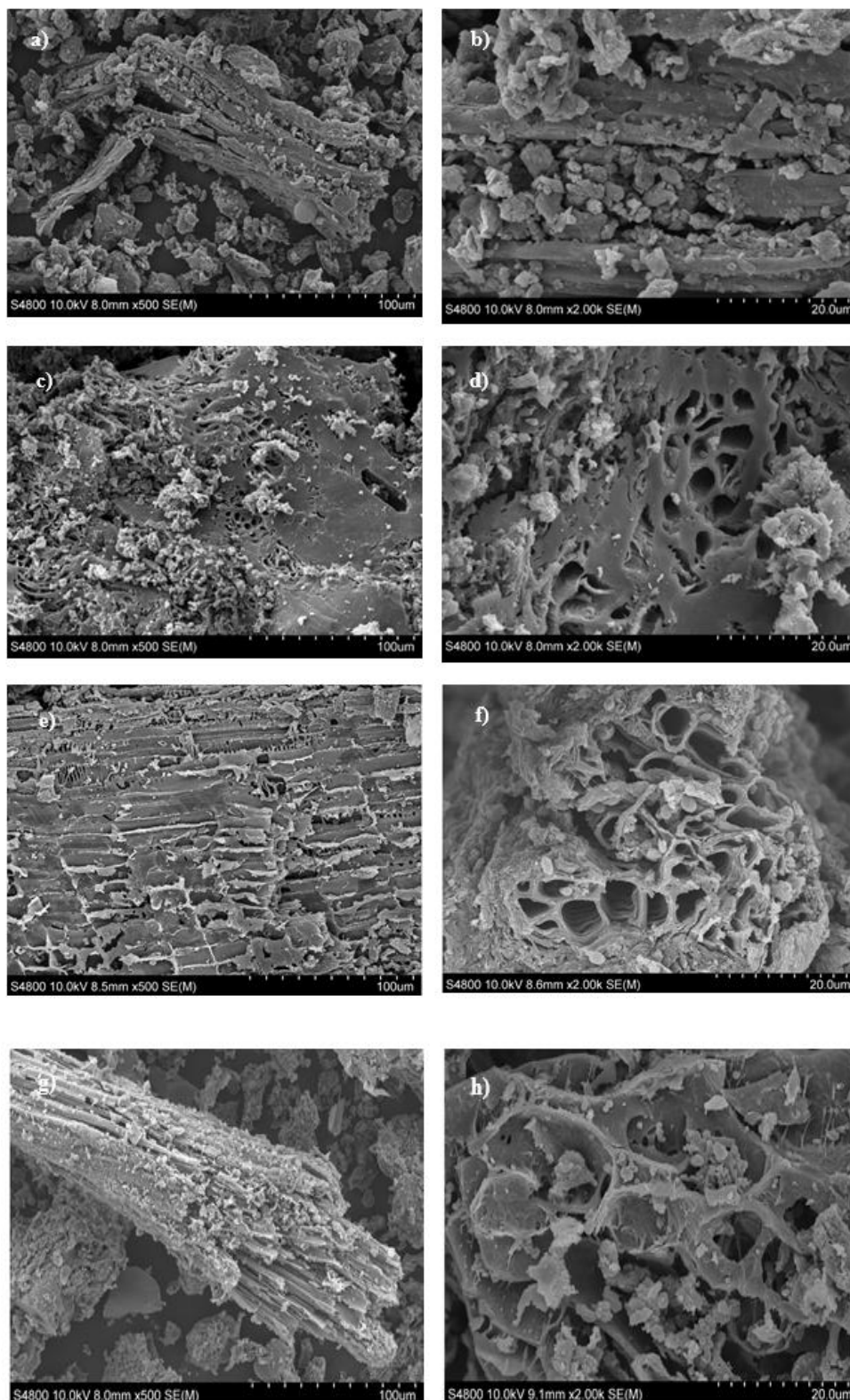


Figura 13. Micrografías correspondientes a las muestras de a) y b) MAH AZAL, c) y d) MAH AZAL FOS, e) y f) MAH AZAL HTC y g) y h) MAH AZAL FOS HTC a diferentes aumentos.

La muestra no parece estar compuesta de agregados tan grandes como en el caso de las muestras derivadas de mazorca de maíz y toxo, tal y como se muestra en la Figura 13a. Se ve una evolución de la morfología de los materiales según el uso o no de pretratamientos. La muestra pirolizada directamente (Figura 13b) conserva claramente su bioestructura en fibras (~ 150 μm) comprendidas en hatillos y gránulos más pequeños de forma indefinida (~ 2-20 μm). Con el uso de pretratamientos se siguen apreciando agregados o hatillos de fibras en todos los casos (Figura 13c, 13, e y 13g), aunque la estructura de estos parece estar deteriorada (Figura 13e), con más partículas pequeñas alrededor (Figura 13g y 13h) o colapsada (Figura 13c y 13d). Finalmente, se puede concluir que los pretratamientos dan lugar a morfologías muy diferentes, lo cual puede variar las propiedades de los materiales resultantes.

3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.3.1. Preparación de electrodos y celdas

Para realizar las medidas electroquímicas fue necesario preparar los materiales en forma de laminados, por lo que, se preparó una suspensión utilizando: material electroactivo (0,080 gr), carbón conductor (0,010 gr) y fluoruro de polivinilideno (PVdF) (0,010 gr). En la Tabla 5 se recogen las cantidades reales pesadas de cada reactivo para el laminado correspondiente a cada muestra. La muestra y el carbón conductor se mezclaron en un mortero de ágata con acetona para la obtención de un sólido más homogéneo, y tras ello, se añadió el PVdF.

Posteriormente, se agregó N-metil pirolidona (NMP) al vaso de precipitados donde se encontraban los demás compuestos, hasta obtener una mezcla manejable para su posterior vertido. Dicha suspensión debía estar agitando a temperatura ambiente durante al menos una hora para obtener la homogeneidad requerida. Es de gran importancia el uso de reactivos anhidros para la obtención de la suspensión, ya que, en caso contrario, aparece una fase sólida debido a la polimerización de la NMP y se pierde la textura fluida, siendo inviable conseguir una suspensión y realizar un laminado homogéneo.

Tabla 5. Cantidades de reactivos utilizados en las diferentes muestras realizadas.

| | Material electroactivo (gr) | Carbón conductor (gr) | PVdF (gr) |
|-------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------|
| ARTOA | 0,08023 | 0,01016 | 0,01013 |
| ARTOA FOS | 0,08036 | 0,01032 | 0,01013 |
| MAH AZAL | 0,08017 | 0,01053 | 0,01028 |
| MAH AZAL FOS | 0,08016 | 0,01040 | 0,01024 |
| MAH AZAL HTC | 0,08086 | 0,01030 | 0,01040 |
| MAH AZAL FOS HTC | 0,08050 | 0,01054 | 0,01040 |
| TOXO | 0,08049 | 0,01025 | 0,01020 |

Para preparar el laminado, se depositó la suspensión viscosa en una lámina de aluminio de grado electroquímico (0,02 mm de espesor, Hohsen Corp.) en la laminadora (Elcometer 4340 Automatic Film Applicator), logrando un laminado, con un espesor de 20 μm , para cada precursor. A continuación, se secó en la estufa a vacío (Mettler GmbH VO400cool) durante un día. Tras el secado, se recortaron los electrodos con un sacabocados de forma circular (11,11 mm o 7/16 pulgadas de diámetro) y estos se prensaron para fijar bien la mezcla sobre el aluminio. Los electrodos se secaron en otra estufa a vacío a una temperatura de 120°C (Buchi Glass Oven B-585) durante 24 horas para eliminar cualquier traza de humedad. Posteriormente, se trasladaron a la caja de guantes (MBraun Labstar), en cuyo interior hay una atmósfera controlada de argón con unos niveles de agua y oxígeno menores de 0,1 ppm.

El montaje de las celdas se debe realizar en la caja de guantes, dada la reactividad de varias sustancias presentes en la misma con el oxígeno y el agua. La Figura 14 muestra el esquema de montaje de las diferentes piezas que conforman la batería tipo pila-botón. Primeramente, se insertó el O-ring, junta de goma. Tras ello se colocó el electrodo correspondiente a la muestra que se fuera a analizar y sobre él una lámina de fibra de vidrio que cumple la función de separador y se impregna en la disolución de electrolito. Después se añadió el electrolito, que consiste en una disolución 1M de hexafluorofosfato de sodio (NaPF_6) en una mezcla de disolventes orgánicos (carbonato de etilo y carbonato de dimetilo 1:1 en volumen), gota a gota hasta que se impregnó totalmente el separador.

Seguidamente se recortó una porción de sodio metálico, que actúa a la vez como contraelectrodo y electrodo de referencia, y se colocó sobre una placa metálica que funciona como colector de corriente. El sodio pegado al colector de corriente se coloca sobre el separador impregnado con la parte cubierta de sodio hacia el interior de la celda y, sobre él se sitúa un muelle que asegura el buen contacto de los electrodos y el electrolito dentro de la batería. Finalmente, se coloca la tapa superior de la celda y esta se cierra de forma automática en un dispositivo de ensamblaje de celdas tipo botón (Automatic Coin cell crimper Hohsen Corp). Dicho proceso de montaje se puede ver de una forma más visual en la Figura 14.

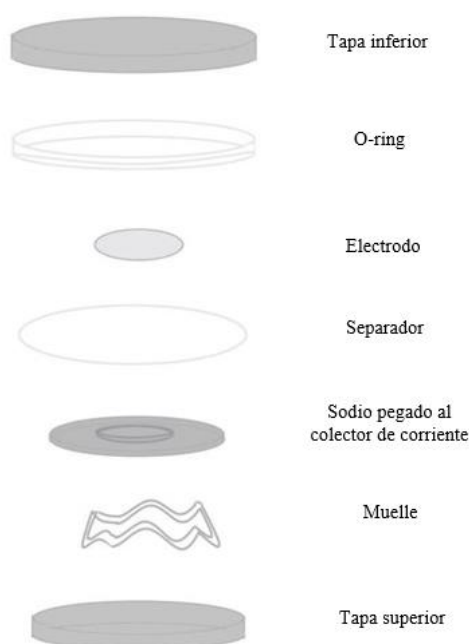


Figura 14. Montaje de una celda tipo botón de ión-sodio.

3.3.2. Ciclado galvanostático a diferentes velocidades

Las principales características que debe tener un buen material anódico para su utilización en baterías secundarias son las siguientes: una elevada capacidad específica, un voltaje de operación relativamente bajo, y que posea una vida útil prolongada durante un gran número de ciclos de carga y descarga. La capacidad específica (C_{sp}) se define como la cantidad de electricidad que puede almacenar el material durante la carga y devolver durante la descarga en mAh/g y está determinada por la masa activa de los electrodos.

Cuanto mayor sea la capacidad específica, mayor será la energía almacenada por unidad de masa en la batería. Los *hard carbons* poseen capacidades específicas altas y curvas de descargas características, que se corresponden con reacciones reversibles en dos zonas de voltaje diferenciadas, una de ellas con forma de pendiente entre 2 y 1 V vs. Na^+/Na (región I) y la otra plana, normalmente denominada *plateau* entre 1 y 0,002 V vs. Na^+/Na (región II). (Xiao y cols., 2018)

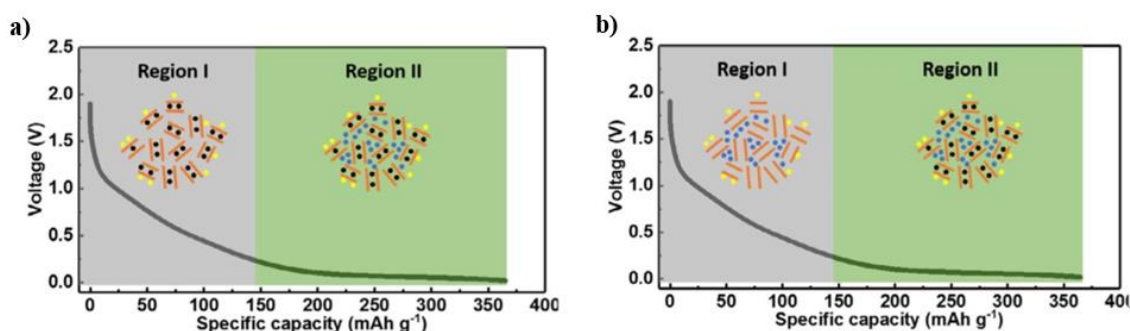


Figura 15. Ilustración de la hipótesis sobre los mecanismos de reacción de los *hard carbons* con los iones Na^+ a) mecanismo de inserción-adsorción b) y de adsorción-inserción. (Xiao y cols., 2018)

Existe cierta controversia en la asignación de diferentes mecanismos de reacción con los iones sodio a estas dos regiones. El más aceptado en la bibliografía es el propuesto por Stevens y Dahn (2001) que asignaron la región de la pendiente a la inserción de los iones de sodio entre las láminas de grafeno desordenadas y a la región de *plateau* al relleno de los nanoporos. Dicho mecanismo se conoce con el nombre de inserción-adsorción y se puede ver en la Figura 15a. Estudios sobre el efecto del aumento de la temperatura de la pirólisis sobre los carbones producidos indican que a mayor temperatura de pirólisis el volumen del microporo disminuye significativamente y se produce un aumento de capacidad específica correspondiente al *plateau* en los *hard carbon*.

Sin embargo, Cao y cols. (2012) informaron de que el *hard carbon* de polianilina (PANI) pirolizada presentaba diferentes características electroquímicas (curvas de carga-descarga y ciclos voltamétricos) para el almacenamiento de sodio y litio. De modo que, sugirieron que las características electroquímicas del almacenamiento de sodio en *hard carbon* en bajos intervalos de voltaje eran similares a los del almacenamiento de litio en el grafito. Este estudio mencionó que la región de *plateau* estaba relacionado con la inserción de sodio en los microcristales de grafito y la región de la pendiente se asoció a la adsorción de iones sodio en superficies activas. El mecanismo se nombró como adsorción-inserción y se muestra en la Figura 15b. (Qiu y cols., 2017)

Las medidas electroquímicas presentadas en este trabajo se han llevado a cabo mediante un ciclado continuado (carga-descarga) a intensidad constante (galvanostático) a diferentes intensidades de corriente que se corresponden con las velocidades de carga-descarga C/15, C/10, C/5 y 1C, siendo C/15 la velocidad más lenta y 1C la velocidad más rápida. Un ciclo de carga-descarga a C/15 corresponde a la intensidad necesaria para realizar una carga-descarga completa en un tiempo de 15 horas, un ciclo de carga-descarga a C/10 a 10 horas y así sucesivamente.

En la Figura 16 se pueden ver la primera descarga y el primer ciclo de carga-descarga de cada muestra. En todos los casos las curvas electroquímicas muestran dos regiones diferenciadas, propias de *hard carbon*, tal y como se ha comentado anteriormente, aunque se aprecian diferencias entre ellas. La primera descarga de cualquier material anódico siempre muestra una curva más larga, es decir, mayor capacidad específica que el resto, debido a que durante la primera descarga se producen, además de la inserción-adsorción de los iones Na^+ .

Numerosas reacciones secundarias se producen con la disolución del electrolito que da lugar a una capa de compuestos orgánicos de sodio sobre la superficie del electrodo que lo protege para los ciclos posteriores. Dicha capa se denomina SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) y no es un obstáculo para el buen funcionamiento de la batería, pero condiciona la primera descarga. La diferencia entre la C_{sp} de la primera descarga y la C_{sp} reversible que se obtiene en los siguientes ciclos es lo que se denomina irreversibilidad del material. (Qiu y cols., 2017)

En cuanto a los primeros ciclos de carga y descarga de los diferentes materiales, se ve que los perfiles de las curvas son similares pero la longitud de las mismas varía, tanto en la zona de la pendiente como en la de *plateau*. En primer lugar, las muestras de ARTOA y TOXO tienen curvas bastante similares, con unos 120 mAh/g de pendiente y unos 160 mAh/g de *plateau*. Sin embargo, MAH AZAL tiene una mayor C_{sp} asociada a la parte pendiente de la curva, 140 mAh/g, obteniendo una capacidad específica total de 240 mAh/g. Cabe destacar que los materiales pretratados mediante hidrólisis ácida muestran una capacidad específica más baja, tanto en ARTOA FOS como en MAH AZAL FOS, y las curvas se hacen más cortas en ambas regiones.

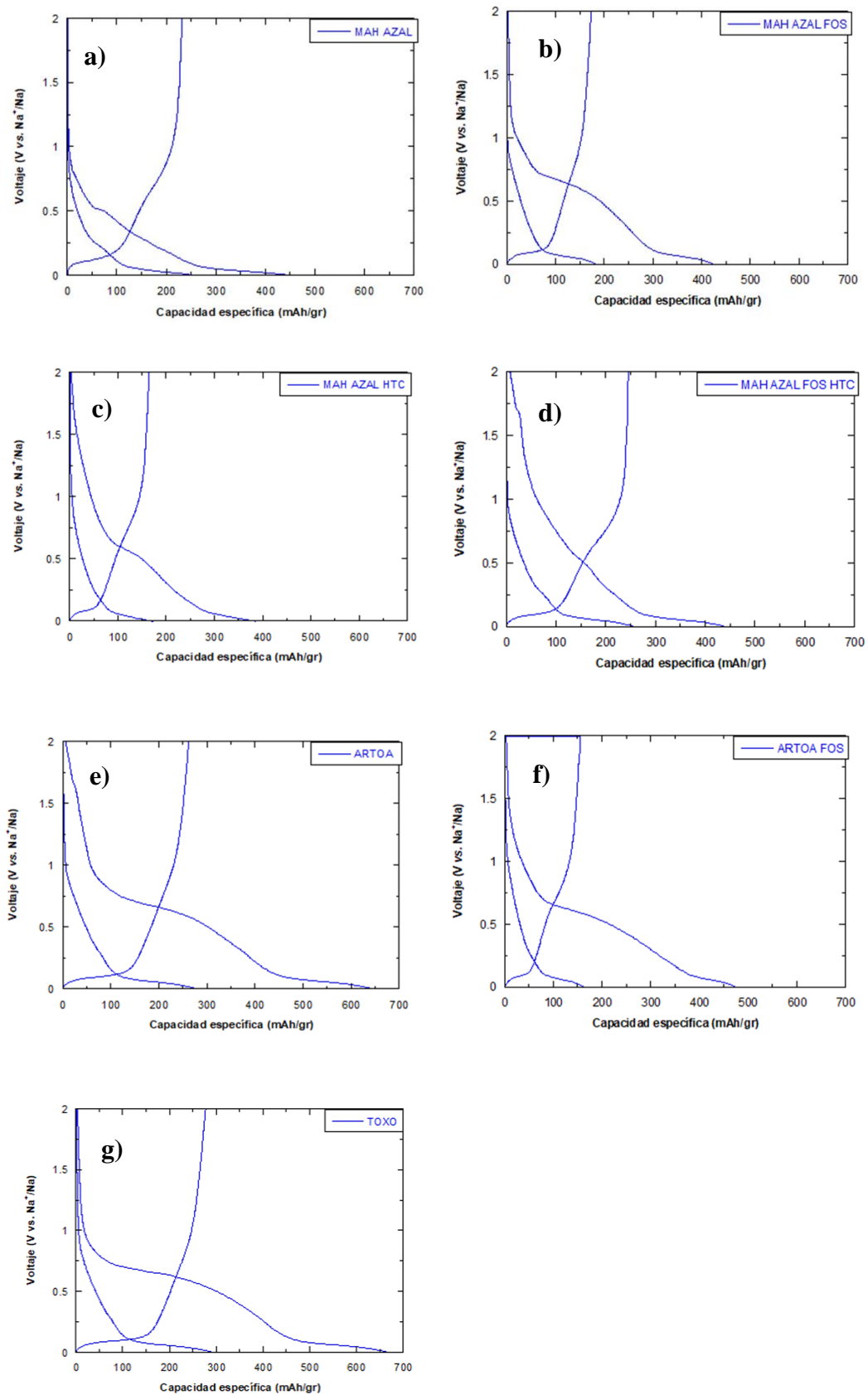


Figura 16. Comportamiento electroquímico del primer y segundo ciclo de la carga-descarga a C/15 de las diferentes muestras; a) MAH AZAL, b) MAH AZAL FOS, c) MAH AZAL HTC, d) MAH AZAL FOS HTC, e) ARTOA, f) ARTOA FOS, y g) TOXO.

Tal y como se ha explicado anteriormente, la irreversibilidad del material es la diferencia entre la C_{sp} de la primera descarga y la capacidad específica obtenida en los ciclos siguientes. Las capacidades específicas de descarga del ciclo 1 y 2 se representan en la Figura 17, con objeto de analizar la irreversibilidad de cada material. Desde el punto de vista de la aplicación, lo más interesante es un ánodo con la menor irreversibilidad posible, puesto que, en las baterías se traduce en una severa penalización en la densidad energética de estas. Por lo que, un ánodo óptimo debería mostrar la mínima capacidad irreversible y la máxima capacidad reversible. En este caso, hay tres materiales que han superado los 250 mAh/g de capacidad de descarga reversible, que son las muestras de ARTOA, MAH AZAL, MAH AZAL FOS HTC y TOXO, con lo cual presentan valores de C_{sp} están en buen acuerdo con los encontrados en bibliografía.

Al comparar los materiales derivados de la pirólisis directa de los precursores de mazorca de maíz, orujo seco de uva y toxo, la muestra con la mejor relación C_{sp} -capacidad irreversible es MAH AZAL, aunque TOXO presenta mayores valores de capacidad específica reversible. El pretratamiento de hidrólisis ácida no beneficia a las capacidades específicas de las muestras ni reduce la irreversibilidad de estas en los dos casos estudiados (MAH AZAL FOS y ARTOA FOS). Únicamente al realizar la combinación de los tres tratamientos mejora la C_{sp} en el orujo seco de uva (MAH AZAL FOS HTC), siendo su valor de irreversibilidad similar al de la muestra pirolizada directamente.

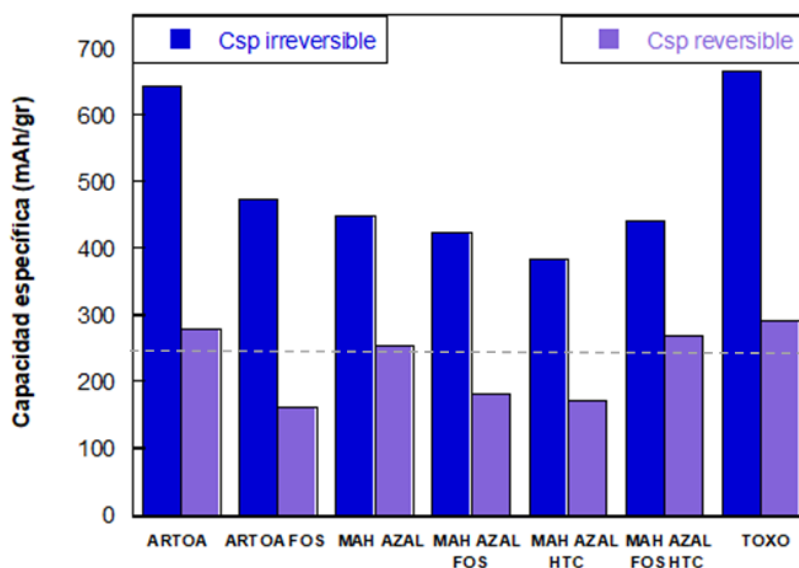


Figura 17. Comparación de las capacidades específicas irreversibles y reversibles de las diferentes biomazas.

En la Figura 18, se encuentran las capacidades específicas de cada muestra obtenidas a diferentes velocidades, de esta manera se puede ver la capacidad específica de los materiales en diferentes condiciones de carga y descarga, hasta llegar a situaciones más similares a las de aplicación real, con un tiempo de carga de una hora (1C). Las muestras de ARTOA y TOXO tienen capacidades específicas muy similares, en cambio, MAH AZAL alcanza la capacidad más baja en comparación con estas.

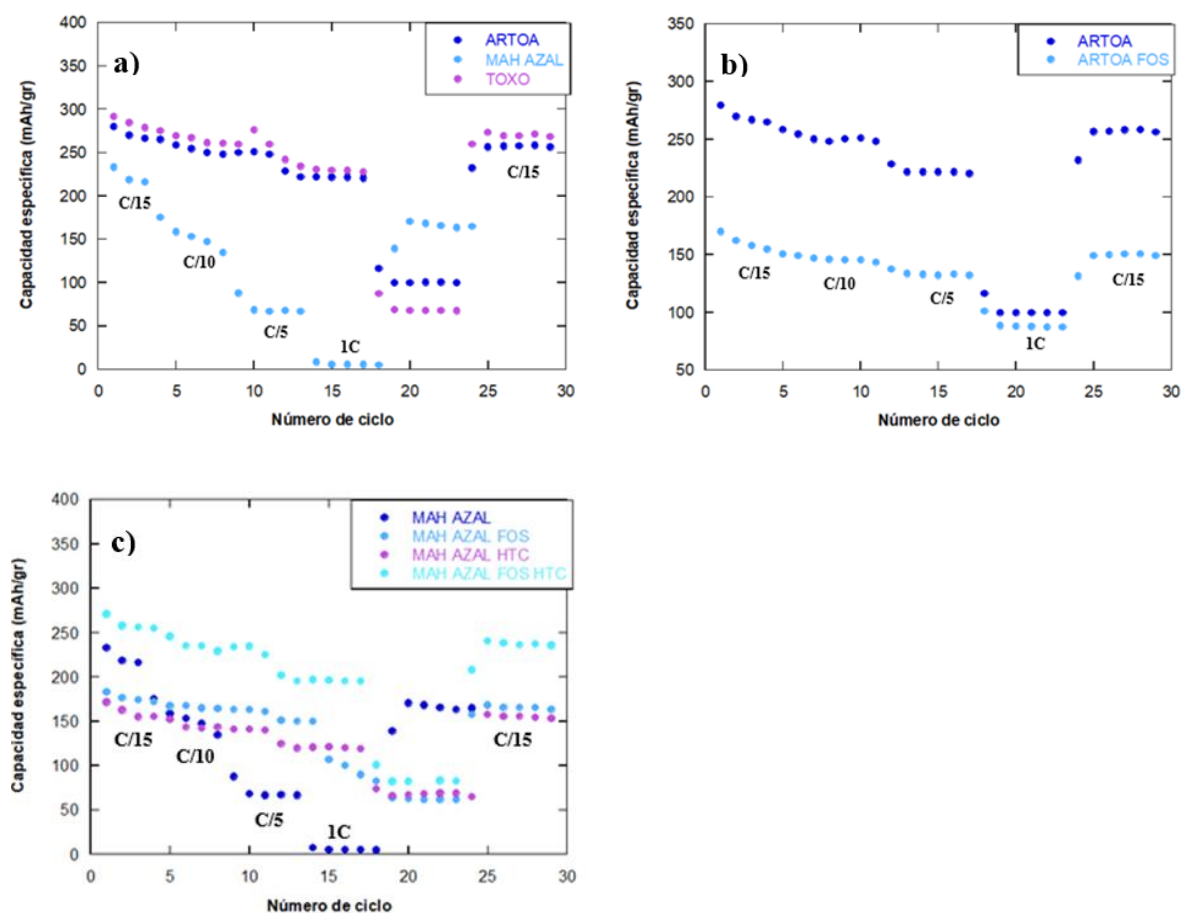


Figura 18. Capacidad específica a distintas velocidades de carga y descarga de las diferentes muestras a) obtenidas mediante pirólisis directa, b) preparadas mediante el uso de hidrólisis ácida como pretratamiento c) y para todos los materiales preparados a partir de orujo seco de uva con y sin pretratamientos.

Como se ha comentado anteriormente, el uso de la hidrólisis ácida como pretratamiento provoca un descenso en la capacidad específica de ARTOA FOS pero no sucede esto mismo en MAH AZAL FOS, siendo la C_{sp} del orujo seco de uva preparado mediante pirólisis directa la más baja. MAH AZAL FOS y MAH AZAL HTC tienen C_{sp} bastante parecidas a pesar de que se han tratado mediante diferentes procesos. Finalmente, MAH AZAL FOS HTC, combinando todos los tratamientos es el que mayor capacidad específica tiene de las muestras de orujo seco de uva pretratadas.

Asimismo, los *hard carbons* procedentes de la pirólisis de sacarosa también muestran capacidades específicas en torno a los 250 mAh/g a velocidades de ciclado moderadas. La capacidad específica que muestran ARTOA, TOXO y MAH AZAL FOS HTC están en buen acuerdo con los valores citados con anterioridad, tanto con los carbones procedentes de biomasa como con los precedentes de materias primas más controvertidas, como puede ser la sacarosa cuyo uso no alimentario está controlado y regulado por la Unión Europea. (Ponrouch y cols., 2013)

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha demostrado que es posible preparar carbones desordenados del tipo *hard carbon* a partir de residuos de mazorca de maíz, orujo seco de uva y toxo mediante pirólisis, o utilizando hidrólisis ácida o carbonización hidrotermal como pretratamientos. Los residuos utilizados han tenido una vida útil (toxo) o incluso una nueva aplicación en la que darles uso (orujo seco de uva y mazorca de maíz), de tal manera que, se han revalorizado y se han convertido en una posible alternativa frente a las materias fósiles en el contexto de la preparación de ánodos para baterías de ión-sodio. Su uso reduciría el coste de los *hard carbons* comparado con el de los comerciales.

Los procedimientos de síntesis utilizados han sido no contaminantes desde el punto de vista medio ambiental, ya que, en el caso de la pirólisis, al realizar una combustión de biomásas naturales en un medio inerte, no se han emitido SO_x ni NO_x a la atmósfera por su baja composición en azufre y nitrógeno. Además, en los procesos de la hidrólisis ácida y la carbonización hidrotermal se pueden reutilizar los reactivos usados, siendo estos, H_3PO_4 y agua, respectivamente. El uso de diferentes pretratamientos sobre el mismo precursor en la preparación de ánodos carbonosos para sistemas de almacenamiento de ión-sodio da lugar a diferentes propiedades texturales y morfológicas que otorgan a los materiales producidos unos perfiles electroquímicos distintos (con distintos valores de capacidad reversible e irreversible).

Las muestras preparadas a partir de MAH AZAL poseen una mayor cantidad de impurezas inorgánicas (CaO , MgO , SiO_2) que el resto, posiblemente debido al mayor porcentaje de cenizas hallado mediante el análisis inmediato. Sin embargo, son las muestras que presentan una menor irreversibilidad en su capacidad específica sin importar el tratamiento utilizado en estas. Las biomásas pretratadas con H_3PO_4 antes de pirolizarse no muestran ninguna mejora en su comportamiento electroquímico frente a las que únicamente se han pirolizado, al contrario, dan capacidades específicas bastante bajas. Por lo tanto, se puede decir que el uso combinado de la hidrólisis ácida y la pirolización no favorece el almacenamiento de mayor cantidad de energía por parte de los carbones preparados.

El uso de un pretratamiento de carbonización hidrotermal con posterior pirólisis tampoco mejora las prestaciones electroquímicas frente a las muestras que únicamente se han pirolizado. Sin embargo, la combinación de la hidrólisis ácida, la carbonización hidrotermal y la pirólisis ofrece capacidades específicas algo mayores que el uso de pirólisis directa. Entre todos los materiales preparados, la muestra que más se asimila a un *hard carbon* es MAH AZAL FOS HTC, a pesar de tener una morfología bastante heterogénea. Esta similitud se aprecia en la relación de áreas A_D/A_G obtenida a partir de los espectros Raman, ya que es la única muestra que se acerca al valor de un *hard carbon* comparando con las demás, que se asemejan más a un *soft carbon*. Además, aun no siendo el material que mayor capacidad reversible presenta, su capacidad irreversible es suficientemente baja para ofrecer buenas densidades energéticas.

5. TRABAJO FUTURO

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo puede resultar de interés completar la serie de pretratamientos planteados sobre todos los precursores, para evaluar las propiedades de los materiales resultantes. Además, la caracterización de todos los materiales producidos podría completarse con medidas de área superficial BET y dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS) para conocer de forma más detallada su microestructura. Por otra parte, y con objeto de llegar a métodos de síntesis más sostenibles se podría probar el aumento de la duración del tratamiento de carbonización hidrotermal y disminuir el tiempo de pirólisis a alta temperatura sobre los precursores que ofrezcan mejores resultados electroquímicos.

6. NOMENCLATURA

| Símbolo | Significado | Unidades |
|----------------|--|------------------|
| d_{002} | Espaciado interlaminar del plano (002) | Å |
| d_{100} | Espaciado interlaminar del plano (100) | Å |
| θ_{002} | Ángulo de difracción del plano (002) | ° |
| θ_{100} | Ángulo de difracción del plano (100) | ° |
| λ | Longitud de onda del haz incidente | Å |
| L_C | Altura de las láminas de grafeno apiladas | Å |
| L_a | Anchura de las láminas de grafeno | Å |
| β_a | Anchura a media altura del máximo de difracción de (100) | ° |
| β_C | Anchura a media altura del máximo de difracción de (002) | ° |
| N | Número de láminas de grafeno apiladas de cada cristalito | --- |
| A_D | Área de la banda D | cm ⁻¹ |
| A_G | Área de la banda G | cm ⁻¹ |
| C_{sp} | Capacidad específica | mAh/g |

7. AGRADECIMIENTOS

La autora agradece el apoyo técnico y humano de los SGIker (UPV/EHU/Feder,EU). Asimismo, quiere mostrar su agradecimiento a los doctores Alex Lopez Urionabarrenechea por su colaboración en la utilización del reactor HTC y la realización del análisis inmediato de las muestras; y a la doctora Usue Perez Lopez por su ayuda en la molienda y homogeneización de los precursores.

8. BIBLIOGRAFÍA

Adelhelm P., Hartmann P., Bender C. L., Busche M., Eufinger C., y Janek J., 2015. From lithium to sodium: Cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 6(1), 1016–1055.

Agralco S. Coop. Ltda., 2019. Gestión y Aprovechamiento Energético de Residuos. <http://www.agralco.es/quienes-somos/> (último acceso junio 2019)

Bozell, J.J., y Patel, M., 2006. *Feedstocks for the Future: Renewables for the production of Chemicals and Materials*. Washington, D.C: American Chemical Society.

Cao, Y., Xiao, L., Sushko, M., Wang, W., Schwenzer, B., y Xiao, J., 2012. Sodium Ion Insertion in Hollow Carbon Nanowires for Battery Applications. *Nano Letters*, 12(7), 3783-3787.

Comisión Europea, 2019. Régimen de comercio de derechos de emisión de la UE (RCDE UE). https://ec.europa.eu/clima/policies/ets_es (último acceso abril 2019)

Demir, E., Aydin, M., Arie, A., y Demir-Cakan, R., 2019. Apricot shell derived hard carbons and their tin oxide composites as anode materials for sodium-ion batteries. *Journal Of Alloys And Compounds*, 788, 1093-1102.

Deraman M., Sazali N. E. S., Hanappi M. F. Y. M., Tajuddin N. S. M., Hamdan E., Suleman M., y cols., 2016. Graphene/semicrystalline-carbon derived from amylose films for supercapacitor application. *J. Phys. Conf. Ser.*, 739(1).

Díez N., Qiao M., Gómez-Urbano J. L., Botas C., Carriazo D., y Titirici M. M., 2019. High density graphene-carbon nanosphere films for capacitive energy storage. *J. Mater. Chem. A*, 7(11), 6126–6133.

Dou X., Hasa I., Saurel D., Vaalma C., Wu L., Buchholz D., y cols., 2019. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Mater. Today*, 23, 87–104.

Eguía Barrio, A., 2016. *Advanced anode materials for sodium ion batteries: H₂Ti₃O₇ and T^MNCN (T^M=Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺) carbodiimides* (Doctorado). Universidad del País Vasco, Departamento de Química Inorgánica.

Engel, D., 2018. *Energy Transition Outlook 2018 Power Supply and Use. Forecast to 2050* (pp.15-29).

Faradion, 2019. *Transport Applications*. <https://www.faradion.co.uk/applications/transport-applications/> (último acceso marzo de 2019)

Fortum, 2019. *Lithium-ion Battery Recycling Solution*. <https://www.fortum.com/products-and-services/recycling-waste/recycling-services-and-products/lithium-ion-battery-recycling-solution> (último acceso abril 2019)

Global Carbon Atlas, 2017. *CO₂ Emissions*. <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2->

emissions (último acceso marzo 2019)

Gonzalo, E., 2019. Baterías de ión-sodio: una alternativa más que factible para resolver los problemas energéticos futuros. <http://cicnetwork.es/entornocic/baterias-ion-sodio-una-alternativa-factible/> (último acceso mayo 2019)

Górka J., Vix-Guterl C., y Matei Ghimbeu C., 2016. Recent Progress in Design of Biomass-Derived Hard Carbons for Sodium Ion Batteries. *C*, 2(4), 24.

Gutierrez V. C. y Otero J. M., 2014. Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones. Caracterización de materiales (pp. 1-2).

Hong, K., Qie, L., Zeng, R., Yi, Z., Zhang, W., y Wang, D., 2014. Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion batteries. *Journal Of Materials Chemistry A*, 2(32), 12733-12738.

Instituto Nacional del Carbón, 2019. Servicio de Infraestructura Científica. <http://www.incar.csic.es/web/incar-instituto-nacional-del-carbon/difraccion-de-rx> (último acceso junio 2019)

International Centre for Diffraction Data, 2019. Powder Diffraction File Search. <http://www.icdd.com/index.php/pdfsearch/> (último acceso junio 2019)

Irisarri E., Ponrouch A., y Palacin M. R., 2015. Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 162(14), A2476–A2482.

Larrea E. J., 2012. Escenarios energéticos globales y planificación energética española. El papel de los consumidores difusos: transporte y residencia. *Ciudad y Territ. Estud. Territ.*, (171), 57–72.

Ligero, P., de Vega, A., van der Kolk, J., y van Dam, J., 2011. Gorse (*Ulex europæus*) as a possible source of xylans by hydrothermal treatment. *Industrial Crops And Products*, 33(1), 205-210.

Linden, D., y Reddy, T., 2002. Handbook of batteries, 3ª edición. McGraw-Hill, Nueva York.

Luo, W., Schardt, J., Bommier, C., Wang, B., Razink, J., Simonsen, J., y Ji, X., 2013. Carbon nanofibers derived from cellulose nanofibers as a long-life anode material for rechargeable sodium-ion batteries. *Journal Of Materials Chemistry A*, 1(36), 10662-10666.

Ministerio de Energía y Minería., 2017. Informe especial-Mercado de Litio. Presidencia de la Nación (pp. 6-8).

Miranda, M., Sepúlveda, F., Arranz, J., Montero, I., y Rojas, C., 2018. Analysis of pelletizing from corn cob waste. *Journal Of Environmental Management*, 228, 303-311.

Moreno Villegas, N., 2015. Estudio de Carbones como Electroodos en Baterías Litio-Azufre de Alta Densidad de Energía (Doctorado). Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias.

Ponrouch, A., Goni, A.R. y Palacin, M.R., 2013. High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte. *Electrochem. Commun.*, 27, 85-88

Qiu S., Xiao L., Sushko M. L., Han K. S., Shao Y., Yan M., y cols., 2017. Manipulating Adsorption–Insertion Mechanisms in Nanostructured Carbon Materials for High-Efficiency Sodium Ion Storage. *Adv. Energy Mater.*, 7(17), 1–11.

Ramos Carpio, M., 1997. Refino de petróleo, gas natural y petroquímica. Fundacion Fomento Innovacion Industrial, Madrid.

Rodriguez Correa, C., Hehr, T., Voglhuber-Slavinsky, A., Rauscher, Y., y Kruse, A., 2019. Pyrolysis vs. hydrothermal carbonization: Understanding the effect of biomass structural components and inorganic compounds on the char properties. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 140, 138.

Saavedra Rios C. del M., Simone V., Simonin L., Martinet S., y Dupont C., 2018. Biochars from various biomass types as precursors for hard carbon anodes in sodium-ion batteries. *Biomass and Bioenergy*, 117, 32–37.

Saenko N. S., 2012. The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites: Experiment and theory. *Phys. Procedia*, 23(2011), 102–105.

Sánchez Fontecoba, P., 2017. Advanced anode materials for sodium ion batteries (Doctorado). Departamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco.

Stevens, D., y Dahn, J., 2001. The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials. *Journal Of The Electrochemical Society*, 148(8), A803-A811.

Väli, R., Jänes, A., Thomberg, T., y Lust, E., 2016. D-Glucose Derived Nanospheric Hard Carbon Electrodes for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Journal Of The Electrochemical Society*, 163(8), A1619-A1626.

Viera Pérez, J., 2003. Carga rápida de Baterías de Ni-Cd y Ni-MH de media y gran capacidad. Análisis, Síntesis y Comparación de Nuevos Métodos (Doctorado). Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica de computadores y sistemas, Universidad de Oviedo.

Voloshyna, Y., 2015. Estudio del carbón y su homogeneización mediante análisis de sensibilidad para menor afección en la central térmica (Licenciatura). Escuela Politécnica de Ingeniería de Minas y Energía, Universidad de Cantabria.

Wu L., Buchholz D., Vaalma C., Giffin G. A., y Passerini S., 2016. Apple-Biowaste-Derived Hard Carbon as a Powerful Anode Material for Na-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, 3(2), 292–298.

Xiao B., Rojo T., y Li X., 2019. Hard Carbon as Sodium-Ion Battery Anodes: Progress and Challenges. *ChemSusChem*, 12(1), 133–144.

Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., y Komaba S., 2014. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.*, 114(23), 11636–11682.

Yoon D., Hwang J., Chang W., y Kim J., 2018. Carbon with Expanded and Well-Developed Graphene Planes Derived Directly from Condensed Lignin as a High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10(1), 569–581.

9. ANEXO 1: Espectros Raman

Los espectros Raman se han deconvolucionado, para obtener las áreas de las diferentes bandas y calcular la relación de A_D/A_G de cada muestra, mediante el software Renishaw WIRE (Windows-based Raman Environment).

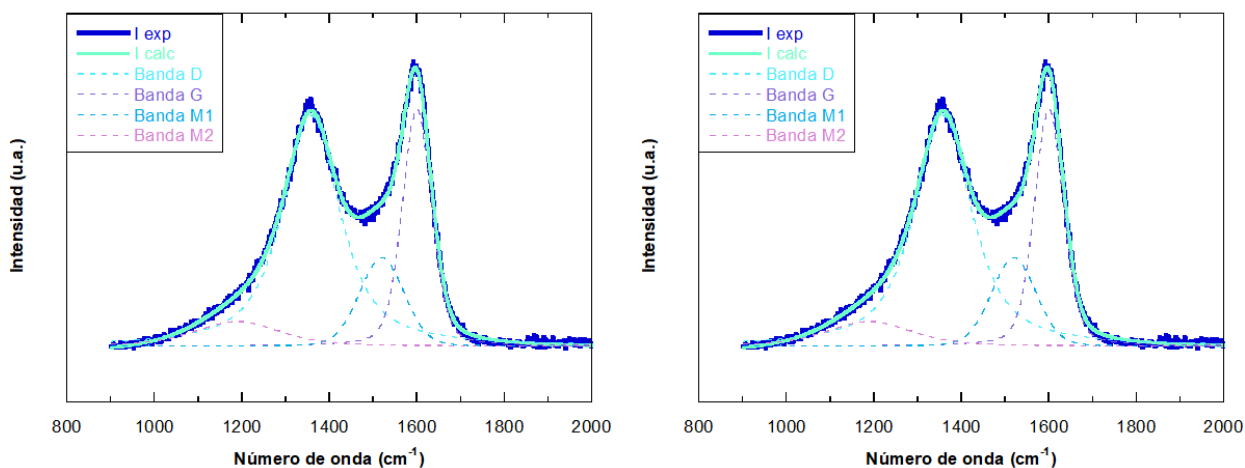


Figura A1. Espectros Raman de la muestra MAH AZAL.

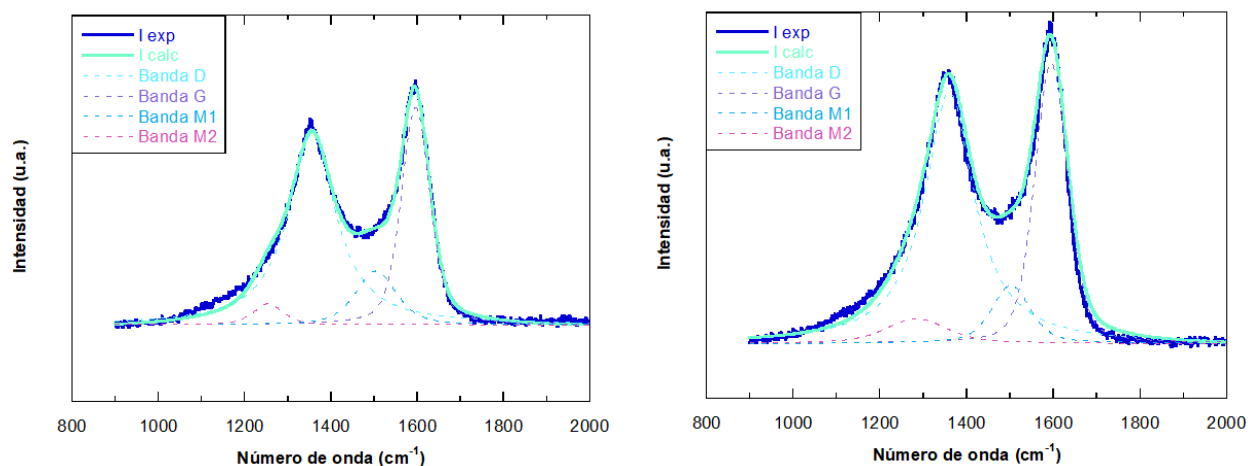


Figura A2. Espectros Raman de la muestra MAH AZAL HTC.

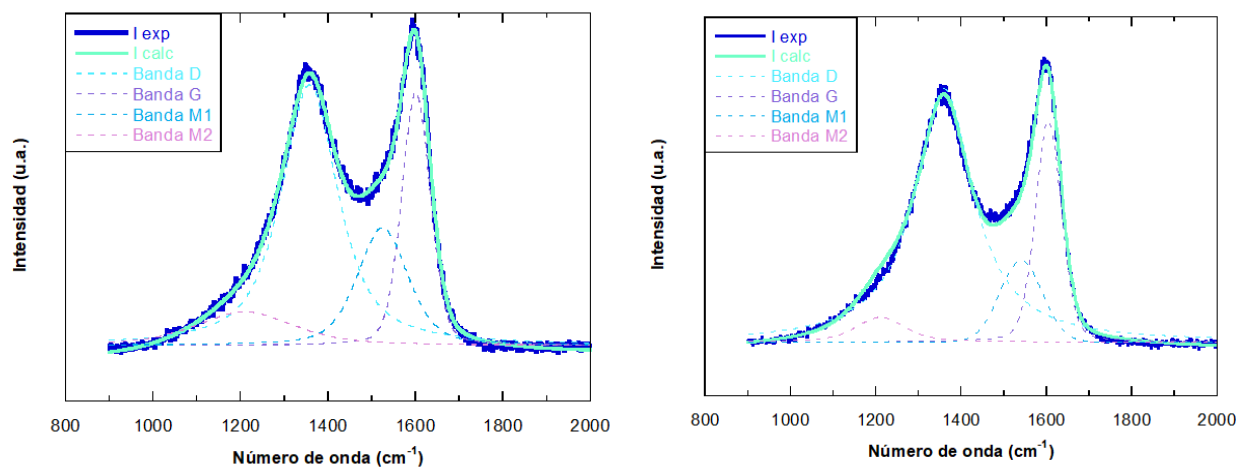


Figura A3. Espectros Raman de la muestra MAH AZAL FOS.

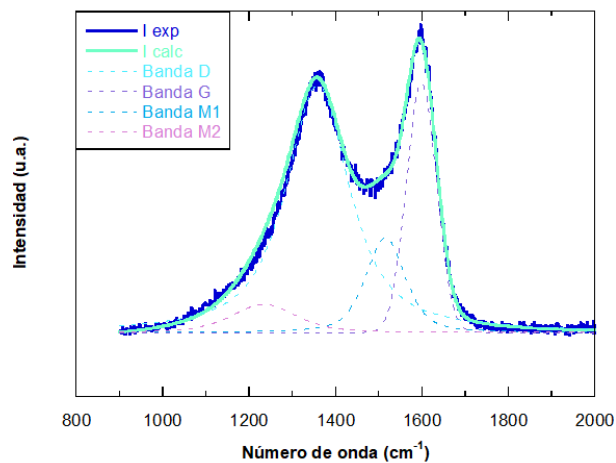
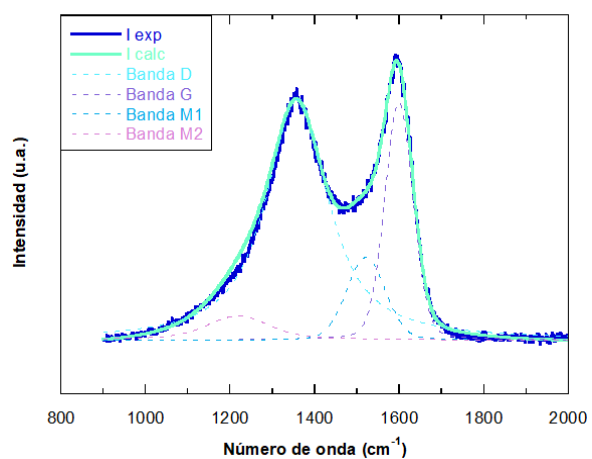


Figura A4. Espectros Raman de la muestra MAH AZAL FOS HTC.

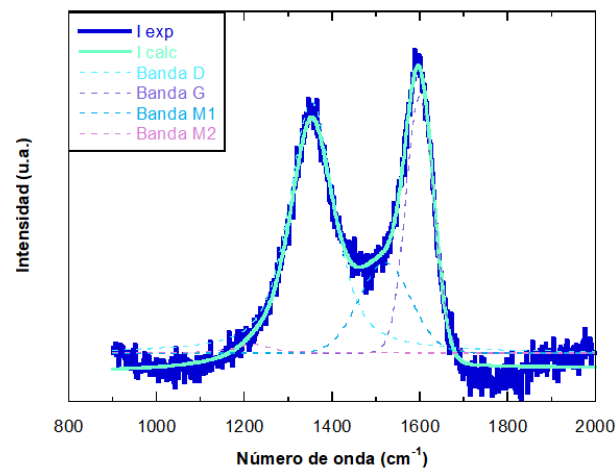
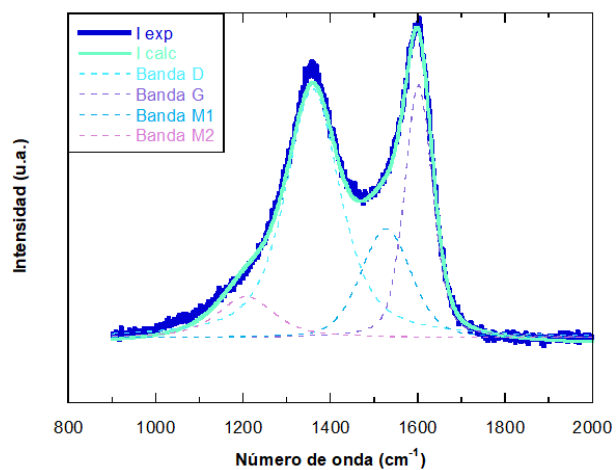


Figura A5. Espectros Raman de la muestra TOXO.

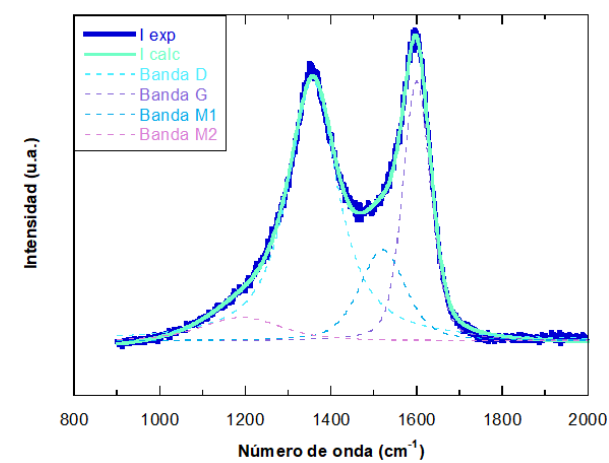
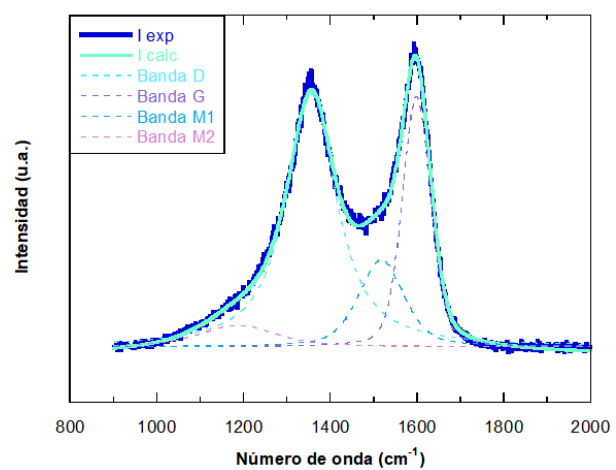


Figura A6. Espectros Raman de la muestra ARTOA.

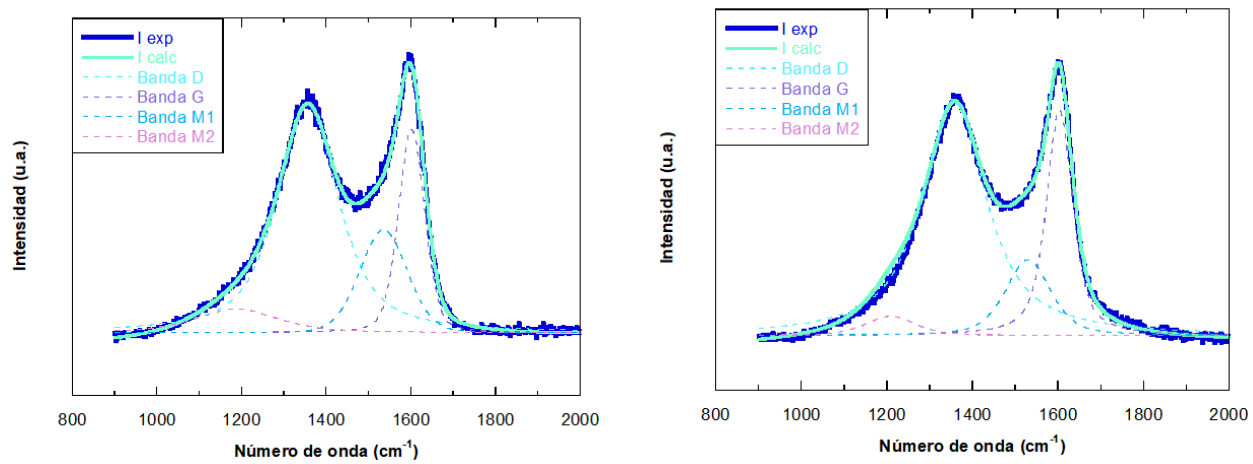


Figura A7. Espectros Raman de la muestra ARTOA FOS.