

Materiales de carbono tipo esponja derivados de biomasa para su uso en condensadores híbridos de ion-Na

Sara Payá*, Noel Díez, Marta Sevilla

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Spain.

sara.p@incar.csic.es

Palabras clave: condensador híbrido de iones, sodio, material de carbono, dopado, azufre.

Introducción

El nanoestructurado y el dopado de materiales de carbono son dos estrategias clave para acelerar los procesos de carga y descarga en los electrodos de condensadores híbridos de ion-sodio, especialmente en los materiales de electrodo tipo batería, que ofrecen una alta resistencia a la difusión de sodio a su través [1,2]. En este trabajo se describe la síntesis de materiales de carbono para electrodos negativo y positivo de NIC con una morfología tipo esponja que favorece la difusión de iones (bien en estado sólido o a través de su estructura porosa), mediante la carbonización de precursores derivados de la biomasa en presencia de sales de baja toxicidad. La capacidad de ambos materiales se optimizó mediante el dopado con heteroátomos de azufre (electrodo negativo) o la activación química con K_2CO_3 (electrodo positivo). Ambos materiales, sintetizados mediante procesos respetuosos con el medioambiente, se utilizaron para la construcción y optimización de un condensador híbrido de iones de sodio.

Experimental

El material de carbono empleado como electrodo negativo se preparó siguiendo una estrategia en dos etapas: i) síntesis de un material carbonoso mediante el tratamiento térmico a 550 °C (1 h) de una mezcla de ácido glucónico y Na_2CO_3 , y posterior eliminación del Na_2CO_3 mediante lavado con agua, seguido de ii) su dopado con S mediante un segundo tratamiento térmico (hasta 600-750 °C) en presencia de S elemental. Los materiales sintetizados en presencia y ausencia de azufre se denominaron AGS-T y AG-T, respectivamente, siendo T la temperatura del segundo tratamiento térmico. El material de electrodo positivo se sintetizó mediante la activación química (850 °C, 1 h) de una mezcla de gluten, K_2CO_3 y KCl. El material de carbono poroso se purificó mediante lavado con agua y se trató térmicamente a 850 °C durante 2 h [3].

Resultados y discusión

Como evidencia la Figura 1a, los materiales de carbono dopados con azufre presentan una estructura 3D tipo esponja compuesta por finas paredes de carbono interconectadas. Estos materiales presentan características favorables para el transporte de cationes Na: i) una microestructura desordenada, rica en defectos estructurales; ii) una dilatada distancia media entre planos (d_{002}) de entre 0.363 y 0.380 nm; iii) y cierta presencia de microporos ($S_{BET} = 340-500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Además, mostraron altos grados de dopado con átomos de azufre (entre 11.5 y 13.1 %, según su análisis elemental), presentes fundamentalmente en forma de azufre tiofénico (C-S_x-C) electroquímicamente activo (Figura 1b) y, en menor medida (< 10 %), de azufre oxidado (C-SO_x-C), según indica su análisis mediante XPS.

En virtud de sus propiedades químicas y estructurales, estos materiales poseen altas capacidades reversibles de hasta 428-515 mAh g⁻¹ (0.1 A g⁻¹), y superiores a 140 mAh g⁻¹ a una alta densidad de corriente de 10 A g⁻¹ (Figura 1c). El material AGS-650 mostró un comportamiento óptimo en términos de capacidad, retención de capacidad a altas corrientes, estabilidad y eficiencia coulombica inicial, de modo que se seleccionó como electrodo negativo para la construcción del NIC.

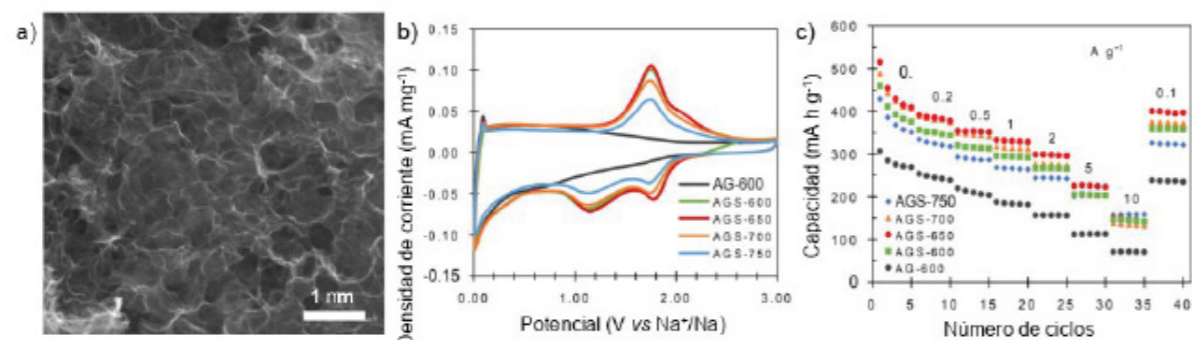


Figura 1. a) Micrografía de SEM de AGS-600, b) CVs a 0.1 mV s⁻¹ y c) impacto de la densidad de corriente en la capacidad reversible de almacenamiento de sodio.

Por su parte, el material de electrodo positivo también posee una estructura 3D tipo esponja pero con un elevado desarrollo textural ($S_{BET} = 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_p = 1.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Este material alcanza una capacitancia máxima de 176 F g⁻¹ (110 mAh g⁻¹) a 0.1 A g⁻¹, y una excelente retención de la misma con el aumento de la densidad de corriente (134 F g⁻¹/67 mAh g⁻¹ a 10 A g⁻¹ (Figura 2a). El NIC ensamblado con electrodos de la misma masa (NIC-1, con m+/m- = 1) proporciona una energía específica de 120 Wh kg⁻¹, conservando 72 Wh kg⁻¹ a una alta potencia específica de 24.4 kW kg⁻¹ (Figura 2b), y reteniendo ≈ 80% de su capacidad tras 10000 ciclos de carga/descarga a 2 A g⁻¹ (Figura 2c).

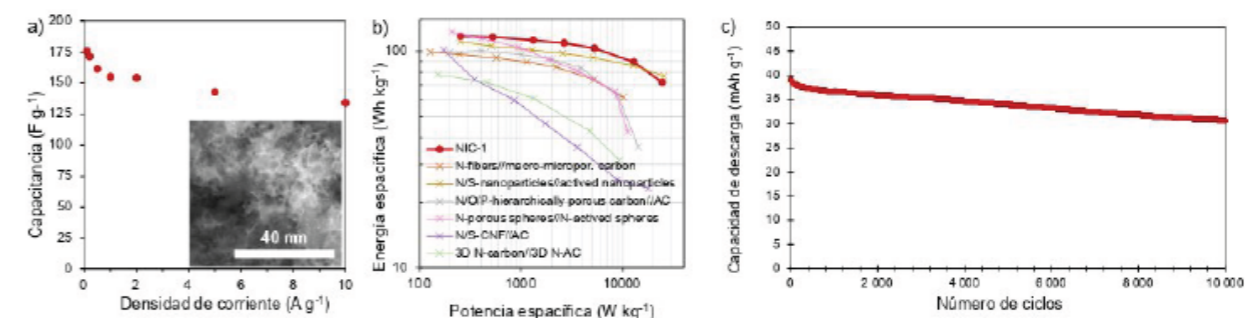


Figura 1. a) Capacitancia del electrodo positivo (interior: micrografía de SEM); b) diagrama de Ragone y c) ciclado galvanostático a 2 A g⁻¹ del condensador híbrido.

Conclusiones

Se ha desarrollado un procedimiento respetuoso con el ambiente para la síntesis de materiales de carbono dopados con azufre con una estructura 3D tipo esponja y una alta capacidad de almacenamiento de sodio, así como una buena retención de la capacidad a altas velocidades de carga y descarga. El material con características optimizadas se utilizó como electrodo negativo en un NIC, empleando como electrodo positivo un material de carbono tipo esponja altamente poroso, preparado a partir de gluten. El condensador híbrido mostró un buen comportamiento en términos de densidades de energía/potencia y ciclabilidad.

Referencias

- [1] J. Niu, J. Guan, M. Dou, Z. Zhang, J. Kong, F. Wang, Sustainable Synthesis of Biomass-Derived Carbon Electrodes with Hybrid Energy-Storage Behaviors for Use in High-Performance Na-Ion Capacitors, ACS Appl. Energy Mater. 2020; 3:2478–2489.
- [2] G. Zhao, D. Yu, H. Zhang, F. Sun, J. Li, L. Zhu, L. Sun, M. Yu, F. Besenbacher, Y. Sun, Sulphur-doped carbon nanosheets derived from biomass as high-performance anode materials for sodium-ion batteries, Nano Energy. 2020; 67:104219.
- [3] S. Payá, N. Díez, M. Sevilla, Biomass-derived carbon sponges for use as sodium-ion capacitor electrodes, Sustain. Energy Fuels. 2023; 2378–2389.