

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

MÁSTER UNIVERSITARIO EN QUÍMICA Y DESARROLLO  
SOSTENIBLE

**DESARROLLO DE MATERIALES DE  
CARBONO PARA CONDENSADORES DE ION-NA**

TRABAJO FIN DE MÁSTER



*Autora: Sara Payá González*

*Tutores: Noel Díez Nogués. INCAR*

*Marta Sevilla Solís. INCAR*

*María Esther García Díaz. Universidad de Oviedo*

2022

# Índice

LISTA DE ABREVIATURAS .....	3
RESUMEN.....	4
1. INTRODUCCIÓN .....	5
1.1. Baterías recargables .....	6
1.2. Condensadores Electroquímicos.....	8
1.3. Condensadores híbridos .....	12
1.4. Materiales de carbono para electrodos de SIC.....	14
1.4.1. Materiales de carbono para el cátodo .....	15
1.4.2. Materiales de carbono para el ánodo .....	16
2. OBJETIVOS.....	22
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3.1. Síntesis de los materiales de carbono.....	23
3.1.1. Pre-carbonización del ácido glucónico usando NaCO <sub>3</sub> como molde.....	23
3.2. Caracterización físico-química de los materiales .....	23
3.2.1. Adsorción física de N <sub>2</sub> .....	23
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX).....	24
3.2.3. Difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX).....	24
3.2.4. Análisis elemental (AE) .....	24
3.2.5. Conductividad eléctrica .....	25
3.2.6. Espectroscopía Raman .....	25
3.2.7. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	26
3.2.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	26
3.3. Caracterización electroquímica.....	26
3.3.1. Preparación de electrodos y baterías .....	26
3.3.2. Técnicas de caracterización electroquímica .....	27
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	29
4.1. Pre-carbonización empleando partículas de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> como molde.....	30
4.2. Efecto del dopado con azufre.....	34
4.3. Efecto de la temperatura de dopado con azufre .....	43
5. CONCLUSIONES .....	52
6. TRABAJO FUTURO .....	53
7. BIBLIOGRAFÍA.....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS

AC: Carbón activo (del inglés *Activated Carbon*)

AE: Análisis elemental

CD: Carga-descarga galvanostática

CV: Voltametría cíclica

DRX: Difracción de rayos X

EDLC: Condensador electroquímico de doble capa (del inglés *Electric Double-Layer Capacitor*)

EES: Sistemas de almacenamiento de energía (del inglés *Energy Storage Systems*)

EIS: Espectroscopía de impedancia electroquímica

ICE: Eficiencia Coulómbica inicial (del inglés *Initial Coulombic Efficiency*)

LIB: Baterías de ion-litio (del inglés *Lithium-Ion Battery*)

LIC: Condensador de ion-litio (del inglés *Lithium-Ion Capacitor*)

PSD: Distribución de tamaños de poro (del inglés *Pore Size Distribution*)

QSDFT: Teoría funcional de la densidad donde el sólido se trata como un componente del sistema adsorbato - adsorbente (del inglés *Quenched Solid Density Functional Theory*)

S<sub>BET</sub>: Superficie específica calculada mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller

SC: Supercondensador

SEI: Capa sólida de interfase entre electrolito y electrodo (del inglés *Solid Electrolyte Interface*)

SEM: Microscopía electrónica de barrido (del inglés *Scanning Electron Microscopy*)

SIB: Batería de ion-sodio (del inglés *Sodium-Ion Battery*)

SIC: Condensador de ion-sodio (del inglés *Sodium-Ion Capacitor*)

SSA: Área superficial específica (del inglés *Specific Surface Area*)

TGA: Análisis termogravimétrico

TT: Tratamiento térmico

XPS: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (del inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*)

## RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de materiales de carbono con una estructura tipo espuma y un alto grado de dopado con átomos de azufre, para su empleo como ánodos en condensadores de ion-sodio. La metodología de síntesis, de bajo impacto medioambiental, está diseñada con el objeto de maximizar la capacidad de almacenamiento de sodio de los materiales, así como su comportamiento a altas velocidades de *sodiado* y *desodiado*. Como precursor de carbono se empleó un derivado de la biomasa, el ácido glucónico, que atraviesa un estado fluido durante su carbonización. Esta propiedad permite su transformación en un material de carbono con una morfología tipo espuma (paredes finas de carbono interconectadas) mediante la técnica de endo-moldeo usando partículas de carbonato sódico como molde. El dopado con azufre se realizó mediante su posterior tratamiento térmico con azufre elemental.

El material de carbono obtenido mediante la simple carbonización del ácido glucónico a 600 °C está compuesto por partículas carbonosas con una morfología irregular y largos caminos difusionales que presentan una baja capacidad de almacenamiento de sodio y una mala retención de la misma a altas densidades de corriente. El empleo de partículas de carbonato sódico como endo-molde durante la carbonización del ácido glucónico da lugar a una morfología tipo esponja compuesta por finas paredes de carbono interconectadas que permite un mejor acceso de los iones sodio a los sitios de inserción en el material de carbono, dando lugar a una mayor capacidad de almacenamiento de sodio (307 mAh g<sup>-1</sup> a 0.1 A g<sup>-1</sup>) y una buena retención de la misma a altas corrientes.

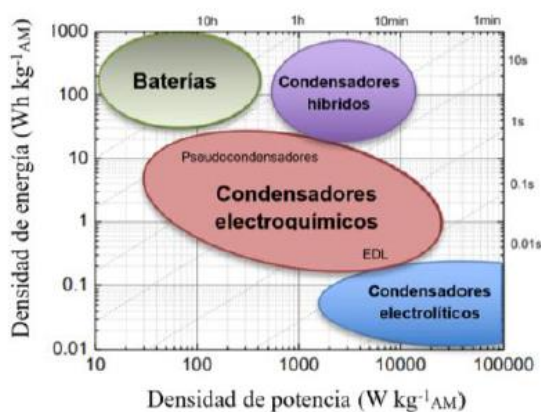
El dopado con azufre elemental de estos materiales tipo esponja no modifica su morfología, mientras que permite la fijación de un alto contenido de azufre covalente electroquímicamente activo (de hasta el 13 % en peso, principalmente como grupos tiofeno), así como un aumento en su conductividad eléctrica y un mayor grado de desorden de la microestructura carbonosa. Todas estas características dotan al material dopado con azufre de una mayor capacidad de almacenamiento de sodio (mediante un mecanismo predominantemente pseudocapacitivo), una mejor retención de la misma a altas velocidades de descarga (147 mAh g<sup>-1</sup> a 10 A g<sup>-1</sup>) y una mayor eficiencia coulombica inicial.

El comportamiento de este material se optimizó mediante el estudio de diferentes temperaturas de dopado con azufre. El tratamiento de dopado a una temperatura de 650 °C da lugar al material con la mayor capacidad de almacenamiento de sodio tanto a bajas como a altas corrientes (524 y 161 mAh g<sup>-1</sup> a 0.1 y 10 A g<sup>-1</sup>, respectivamente), así como una buena estabilidad con el ciclado (329 mAh g<sup>-1</sup> tras 150 ciclos de carga-descarga a 0.2 A g<sup>-1</sup>). El tratamiento de dopado a temperaturas superiores da lugar a un peor comportamiento electroquímico del material, debido fundamentalmente a la pérdida de funcionalidades de azufre con actividad redox.

# 1. INTRODUCCIÓN

El Marco 2030 para el Clima y la Energía acordado en 2018 por el consejo Europeo fija como objetivo reducir las emisiones de gases de efecto invernadero mediante la implementación de un sistema energético más competitivo, seguro y basado en fuentes de energía renovables.<sup>1</sup> Lamentablemente, la producción de energía a partir de estas fuentes (el sol, el viento, las mareas, etc.) es intermitente, y requiere de su hibridación con sistemas de almacenamiento de energía (ESS) que permitan su acumulación y uso a demanda.<sup>2</sup> Por tanto, la transición hacia un modelo energético sostenible exige el desarrollo de unos EES más eficientes, seguros, económicos y de menor impacto medioambiental que los actualmente disponibles.<sup>3,4</sup> Además, la rápida evolución de dispositivos portátiles y vehículos eléctricos demanda con urgencia EES que les proporcionen una mayor autonomía, y que tengan un tiempo corto de carga, así como una larga vida útil.<sup>5,6</sup>

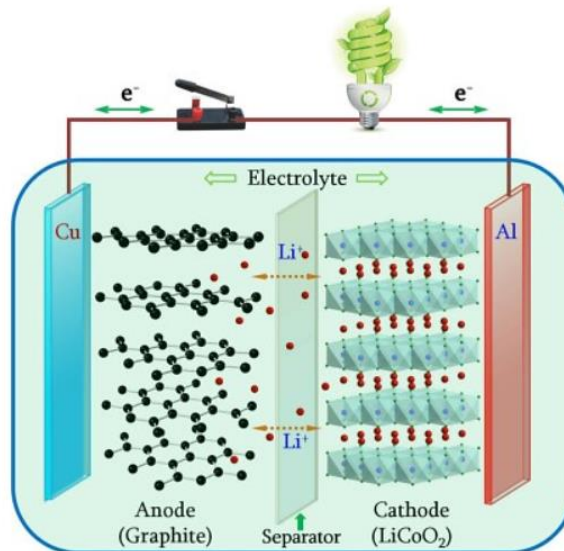
En la actualidad, los dos dispositivos principales de almacenamiento electroquímico de energía son las baterías secundarias (recargables) y los condensadores electroquímicos (o supercondensadores). Las baterías acumulan la energía en forma de reacciones redox reversibles, mientras que los supercondensadores almacenan la energía de manera electrostática en la superficie de cada electrodo. Las densidades de energía ( $\text{Wh kg}^{-1}$ ) y de potencia ( $\text{W kg}^{-1}$ ) son dos de los parámetros más utilizados para describir a los sistemas de almacenamiento de energía. El conocido como diagrama de Ragone recoge los valores típicos de densidad de energía y potencia de los diferentes sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía. Como se puede observar en la Figura 1.1, las baterías proporcionan las mayores densidades de energía, aunque su potencia está limitada por la cinética de las reacciones redox y la difusión en estado sólido de los iones en los electrodos. Por su parte, los supercondensadores no logran alcanzar las elevadas densidades energéticas de las baterías (ya que el almacenamiento de cargas ocurre solamente en la superficie de los electrodos), pero pueden ser cargados y descargados rápidamente (en segundos), proporcionando elevadas potencias. Las características de cada uno de estos dispositivos determinan su idoneidad en función de los requerimientos energéticos de cada aplicación.



**Figura 1.1.** Diagrama de Ragone que recoge las densidades de energía y potencia (referidos a la masa de material activo “AM”) para los diferentes dispositivos de almacenamiento de energía.

## 1.1. Baterías recargables

Las baterías son los dispositivos de almacenamiento de energía preferidos cuando se requiere una alta densidad de energía.<sup>7</sup> Constan de un electrodo positivo y un electrodo negativo en los que tienen lugar reacciones redox reversibles que permiten convertir energía química en energía eléctrica, y viceversa. Estos electrodos están separados por una membrana, empapada en un electrolito, que impide su contacto eléctrico, pero permite la transferencia de iones entre ellos (Figura 1.2). Durante la descarga, el electrodo negativo (actúa como ánodo) se oxida, liberando electrones al circuito externo que son transferidos al electrodo positivo (actúa como cátodo), permitiendo su reducción. Para equilibrar el flujo de electrones a través del circuito externo, los iones migran del electrodo negativo al positivo a través del electrolito. Durante la carga, se fuerza el proceso inverso mediante una fuente de alimentación externa. Puesto que en una batería el proceso relevante es el de suministro de energía, se considera al electrodo negativo como ánodo (puesto que es el que se oxida durante la descarga) y al positivo como cátodo.<sup>8</sup>



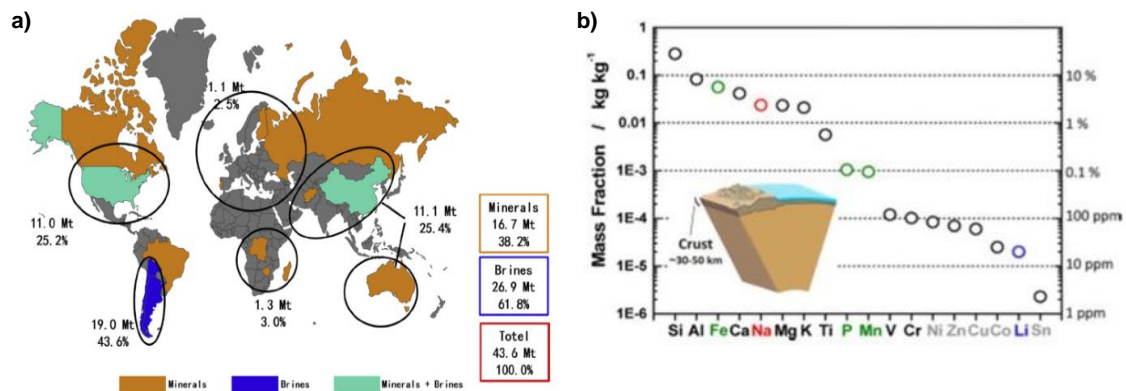
**Figura 1.2.** Esquema del funcionamiento de una batería recargable de iones de litio.<sup>8</sup>

La densidad de energía ( $E$ ) proporcionada por una batería recargable se puede determinar a partir del voltaje de la celda durante la descarga ( $V_{cell}$ ) y la corriente eléctrica que es capaz de suministrar durante un determinado tiempo, según la Ecuación 1:

$$E = \int_0^t V_{cell}(t)I(t)dt \quad [1]$$

Algunas baterías recargables tradicionales, como las de plomo-ácido y las de níquel-hidruro metálico, todavía encuentran uso en el arranque de vehículos y en electrónica de consumo. La tecnología de almacenamiento de energía dominante en la actualidad es la de batería de iones de litio (LIBs). Las primeras LIBs se comercializaron en 1991, y actualmente son las más utilizadas en dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos, aviación, etc.<sup>9,3,10,11</sup> Las LIBs no presentan los problemas de

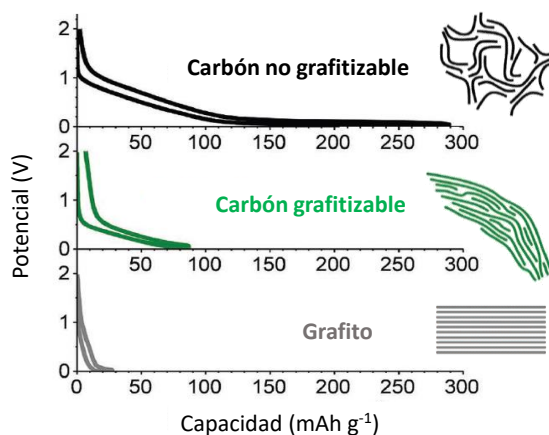
sobrecalentamiento durante la carga típicos de las baterías convencionales, su voltaje de trabajo es más alto (lo que se traduce en una mayor densidad de energía), y su vida útil es más larga. Habitualmente están formadas por un cátodo de un óxido metálico mixto que contiene litio en su composición (e.g.,  $\text{LiCo}_2\text{O}$ ) y un ánodo de grafito.<sup>9</sup> Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en una LIB le confieren una alta densidad de energía ( $150\text{-}250 \text{ Wh kg}^{-1}$ ), una baja densidad de potencia de  $< 1000 \text{ Wkg}^{-1}$ , y una vida útil de hasta 4000 ciclos.<sup>12</sup> Uno de los mayores problemas a los que se enfrenta esta tecnología es que los recursos de mineral de litio son limitados, y su distribución a lo largo de la corteza terrestre es desigual (Figura 1.3a). Como consecuencia, el precio del litio puede sufrir un aumento impredecible (debido tanto a su escasez como a factores estratégicos o geopolíticos), que hacen inviable su uso en almacenamiento de energía a gran escala. Así surge el interés por las baterías de iones de sodio (SIBs), que están consideradas como la mejor alternativa a las LIBs actuales.<sup>3,10,13,14</sup> El sodio es el cuarto elemento metálico más abundante en la corteza terrestre (Figura 1.3b), y comparte una naturaleza electroquímica muy parecida a la del Li que permite aprovechar en gran medida la tecnología ya desarrollada para las LIBs.<sup>3,13</sup> Además, las baterías de ion-Na permiten utilizar aluminio como colector de corriente en el ánodo, mientras que las LIBs requieren colectores de cobre (el litio se alea con el aluminio) que son más costosos y pesados.<sup>3</sup> La mayor desventaja de las SIBs con respecto a las LIBs es su menor densidad de energía, derivada de la mayor masa molar del Na y de su mayor potencial de reducción ( $E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2.71 \text{ V vs. ENH}$ ;  $E^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3.01 \text{ V vs. ENH}$ ).<sup>3,13,15</sup>



**Figura 1.3.** (a) Distribución geográfica del Li en la corteza terrestre<sup>15</sup> y (b) abundancia relativa de los diferentes elementos.<sup>3</sup>

Diferentes materiales como algunos óxidos de metales de transición (en capas o de tipo túnel como el  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ) o compuestos polianiónicos como el  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , entre otros, se han estudiado con éxito como cátodos de SIBs.<sup>16-18</sup> Sin embargo, desarrollar materiales de ánodo adecuados para SIBs es un reto más desafiante.<sup>16</sup> El grafito, que es el material de ánodo estándar en las LIBs, no puede emplearse como ánodo en SIBs ya que los compuestos binarios de intercalación de sodio tienen una baja estabilidad termodinámica que se traduce en bajas capacidades (la capacidad teórica para la formación del compuesto  $\text{NaC}_{64}$  es tan sólo de  $35 \text{ mAh g}^{-1}$  vs.  $372 \text{ mAh g}^{-1}$  para la formación de  $\text{LiC}_6$  en baterías de ion-Li).<sup>8</sup> Como alternativa, los materiales desordenados de carbono, particularmente los no grafitizables o *hard carbons* (HC), se han establecido

como la mejor opción en la fabricación de ánodos de SIBs, alcanzando capacidades reversibles de *sodiado* en torno a los 300 mAh g<sup>-1</sup> (Figura 1.4).<sup>12,19,20</sup>



**Figura 1.4.** Perfiles típicos de potencial-capacidad de distintos materiales de carbono empleando sodio metálico como contraelectrodo. (Fuente: adaptado de la Referencia 19)

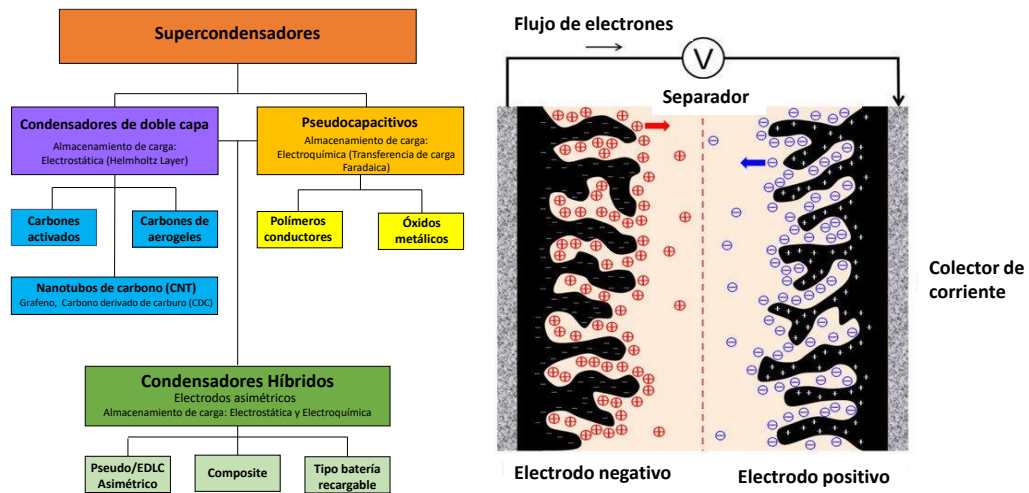
Además de las LIBs y SIBs, en la actualidad se está estudiando el desarrollo de otros tipos de baterías tales como ion-potasio<sup>21</sup>, -magnesio<sup>22</sup>, -calcio o -aluminio<sup>23,24</sup>, o baterías de metal-azufre, metal-selenio o metal-aire.<sup>25-27</sup>

## 1.2. Condensadores Electroquímicos

Los condensadores electroquímicos, también llamados supercondensadores (SCs), son otro sistema de almacenamiento de energía eléctrica complementario a las baterías. Como se ha comentado anteriormente, los condensadores electroquímicos no alcanzan la densidad de energía de las baterías, pero ofrecen potencias mucho mayores. Al igual que las baterías, los condensadores electroquímicos se componen de dos electrodos empapados de electrolito separados por una membrana porosa que permite el paso de iones, pero no el de electrones. Los materiales empleados como electrodos deben ser altamente polarizables, con una elevada área superficial, y con una buena conductividad eléctrica. Existen dos tipos de supercondensadores: los de doble capa eléctrica (EDLC), y los pseudocapacitivos (Figura 1.5a). Los condensadores pseudocapacitivos almacenan la energía en forma de reacciones redox reversibles y rápidas que tienen lugar en la superficie de los electrodos, compuestos de un polímero conductor o un óxido metálico. En los EDLC, el almacenamiento de energía tiene lugar como una acumulación de cargas de distinto signo (formando una doble capa eléctrica) en la superficie de los electrodos al aplicar una diferencia de potencial. Al aumentar el voltaje de la celda, los electrodos se polarizan (quedando uno en defecto de electrones y otro en exceso). Esta carga se compensa con la acumulación de iones (del electrolito) de carga contraria en la superficie del electrodo. De este modo se forman dos dobles capas eléctricas (una en cada electrodo), que equivalen a dos condensadores dispuestos en serie, tal y como se muestra en la Figura 1.5b. Con el objeto de maximizar la capacitancia del dispositivo (es decir, la cantidad de



carga acumulada por unidad de voltaje) los supercondensadores emplean como electrodos materiales con una alta área superficial específica (SSA) que permiten una mayor electroadsorción de iones en su superficie.<sup>28</sup> Los carbones activos son los materiales dominantes en EDLCs comerciales debido a su elevada área superficial, ligero peso, bajo coste, abundancia, relativamente buena conductividad eléctrica, y su buena estabilidad térmica y química.<sup>29</sup> Gracias a su mecanismo de almacenamiento de energía puramente electrostático, los EDLC se pueden cargar y descargar muy rápidamente (en segundos), lo que les otorga una densidad de potencia mucho mayor a la de las baterías. También presentan un ciclo de vida más prolongado, debido a ausencia de verdaderas reacciones químicas, lo que permite una gran reversibilidad y una vida útil de más de 100.000 ciclos.<sup>2</sup>



**Figura 1.5.** (a) Clasificación de los supercondensadores y (b) esquema de un condensador electroquímico de doble capa eléctrica. (Fuente: adaptado de la referencia 27)

Los supercondensadores encuentran aplicación en vehículos (en los sistemas de frenado regenerativo y sistemas start-stop), en redes inteligentes (en los sistemas de regulación de frecuencia), en electrónica (en módulos de almacenamiento de energía) y en sistemas de suministro ininterrumpido de energía. Por otro lado, los SCs comerciales han comenzado a sustituir a las baterías de ion-litio en un número reducido, pero importante de aplicaciones.<sup>29</sup>

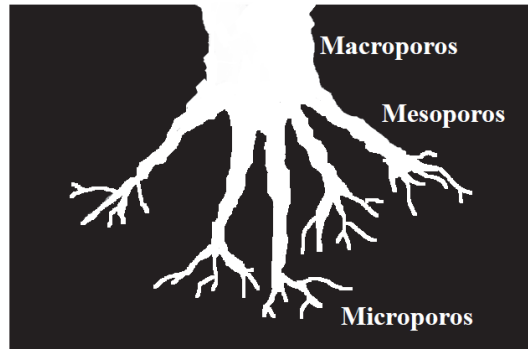
La capacitancia (F) de un condensador electroquímico viene definida por la ecuación:  $C = Q/V$ , donde Q (C) es la carga que es capaz de almacenar y V (V) la diferencia de potencial existente entre ambos electrodos. Al igual que en un condensador de placas paralelas, la capacitancia C se puede expresar según la siguiente Ecuación:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} A \quad [2]$$

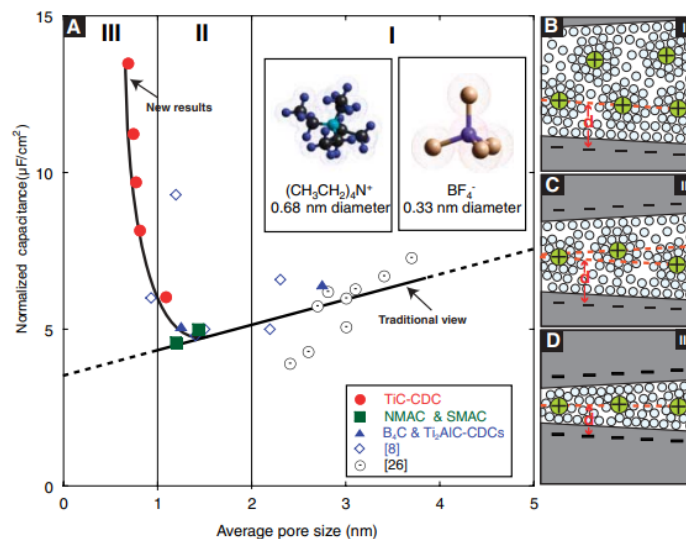
donde  $\epsilon_r$  (adimensional) es la constante dieléctrica,  $\epsilon_0$  ( $F\ m^{-1}$ ) la permitividad en el vacío, A ( $m^2\ g^{-1}$ ) es el área específica de la superficie del electrodo accesible a los iones del electrolito y d (m) la distancia entre el ion del electrolito y la superficie del electrodo.<sup>29-31</sup>

De acuerdo con esta ecuación, la capacitancia es directamente proporcional a la superficie del electrodo. Por tanto, maximizar el área superficial específica del carbón utilizado como material de electrodo mediante la generación de poros de pequeño tamaño

es la principal estrategia para mejorar la capacitancia de un EDLC. Según la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los poros de los materiales porosos se clasifican en macroporos (>50 nm), mesoporos (2–50 nm) y microporos (<2 nm)<sup>29</sup> (Figura 1.6), siendo estos últimos los que confieren mayores valores de área superficial específica a los materiales. De la misma Ecuación 2 también se puede deducir que la disminución de la distancia entre el ion y la superficie del electrodo dará lugar a un aumento de la capacitancia. Al ajustar el tamaño de los poros al tamaño de los iones del electrolito, la capacidad aumenta rápidamente tal y como se muestra en la Figura 1.7. Esto se debe a que, en este tipo de microporos tan estrechos, la capa de solvatación se distorsiona, permitiendo un mayor acercamiento entre el centro del ión y la superficie del electrodo. Este proceso de de-solvatación implica una cierta resistencia difusional, por lo que una parte importante de la capacitancia asociada a este proceso no se retiene a altas densidades de corriente. Por tanto, desde un punto de vista estructural, el material carbonoso idóneo para su uso como electrodo deberá poseer no sólo una elevada área superficial, sino también un sistema poroso que ofrezca una baja resistencia a la difusión de iones, como es el caso de los carbones con porosidad jerárquica interconectada (micro-mesoporosos, micro-macroporosos o micro-meso-macroporosos).<sup>32</sup>



**Figura 1.6.** Distribución de tamaños de poro de materiales carbonosos.



**Figura 1.7.** A) Evolución de la capacitancia (normalizada en base a la superficie específica BET) con el tamaño medio de poro para diferentes tipos de materiales. La capacitancia disminuye con el tamaño de poro (I y II) hasta llegar a un valor crítico de tamaño de poro a partir del cual aumenta

considerablemente como consecuencia de la de-solvatación de los iones (III). B-D) Ilustraciones de los iones solvatados en poros de distinto tamaño.<sup>29</sup>

Las principales características de un supercondensador son la máxima energía que es capaz de almacenar (E) y la potencia (cantidad de energía que es capaz de suministrar por unidad de tiempo, P). Estos dos parámetros se calculan según las Ecuaciones 3 y 4.<sup>30,31</sup>

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad [3]$$

$$P = \frac{E}{t} \quad [4]$$

La resistencia interna del supercondensador o resistencia en serie equivalente (ESR) es otro parámetro importante que se relaciona con la disipación de energía y, por tanto, la pérdida de eficiencia. Esta resistencia (debida a la conductividad del material y al contacto entre las partículas de carbono y con los colectores de corriente) causa una caída de voltaje al inicio de la descarga, especialmente a altas velocidades de carga-descarga, que limita en gran medida la potencia que es capaz de suministrar el condensador. Así, la potencia máxima que puede suministrar el dispositivo se calcula en función de la ESR, según:

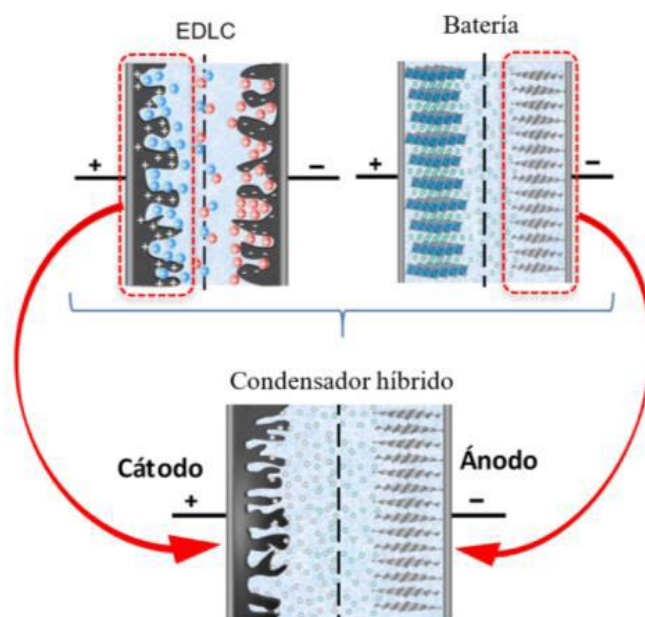
$$P_{max} = \frac{V_{max}^2}{4ESR} \quad [5]$$

Uno de los mayores retos en el campo de los supercondensadores es optimizar la energía, sin comprometer la densidad de potencia ni su estabilidad.<sup>29</sup> Para ello, y teniendo en cuenta la Ecuación 3, se han estudiado dos estrategias de optimización: i) el aumento de la capacitancia mediante el desarrollo de materiales de muy elevada área superficial, y ii) el aumento de la ventana de voltaje de la celda, lo cual tiene un gran impacto dado que la densidad de energía es proporcional al cuadrado del voltaje (Ecuación 3). El voltaje máximo de celda viene limitado por la estabilidad del electrolito utilizado (acuoso, orgánico o líquido iónico).<sup>33</sup> Los electrolitos orgánicos son la opción preferente, dado que son estables a voltajes de operación de 2.7-3 V, permitiendo alcanzar altos valores de densidad de energía y potencia. Además del voltaje de operación, a la hora de seleccionar el electrolito hay que tener en cuenta otra serie de factores, como que posea una alta conductividad iónica, un pequeño radio iónico de solvatación, baja viscosidad, alta estabilidad química y térmica (bajos puntos de fusión, altos puntos de ebullición y baja presión de vapor) y un bajo coste.<sup>34</sup>

En los últimos años se han propuesto materiales avanzados de electrodo para condensadores con muy altas prestaciones, como son los basados en grafeno. Sin embargo, la preparación de estos materiales conlleva procesos complejos y costosos que darían lugar a un encarecimiento del kWh<sup>-1</sup> del condensador, que para los basados en carbones activados ya es 20 veces mayor que el de una LIB (1000 \$ kWh<sup>-1</sup>) y más de 100 veces mayor que el de la batería de plomo-ácido (150 \$ kWh<sup>-1</sup>). Por tanto, otro de los retos principales consiste en el desarrollo de materiales con propiedades electroquímicas avanzadas, siguiendo metodologías de síntesis económicas, respetuosas con el medioambiente y fácilmente escalables.

### 1.3. Condensadores híbridos

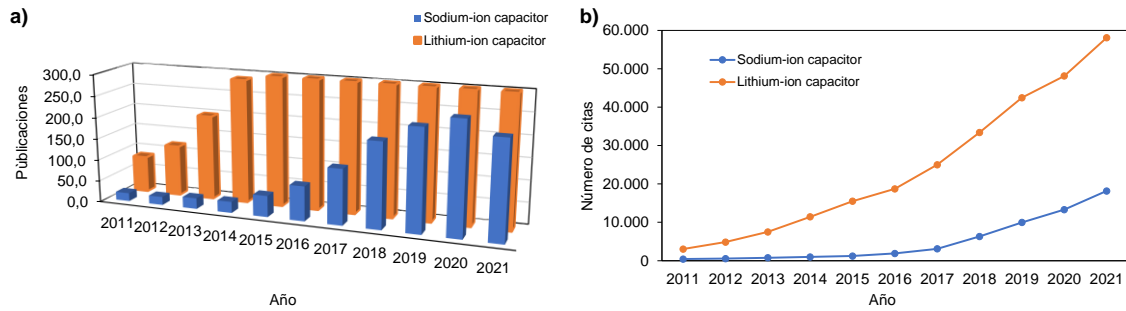
Los condensadores híbridos de ion-metal (ion-Li, ion-Na, ion-K, *etc.*), son unos dispositivos de almacenamiento de energía emergentes que combinan las virtudes de las baterías (alta densidad de energía y baja autodescarga) y los supercondensadores (alta potencia y vida útil  $> 10^5$  ciclos). En el diagrama de Ragone, estos dispositivos ocupan un lugar intermedio entre baterías y condensadores, cubriendo un nuevo nicho de mercado (Figura 1.1). Estas características singulares se consiguen mediante el empleo de dos electrodos con distintos mecanismos de almacenamiento de energía: uno tipo batería y otro tipo supercondensador (Figura 1.8).<sup>11</sup>



**Figura 1.8.** Representación de un condensador híbrido de iones metálicos compuesto de un electrodo tipo EDLC como cátodo y un electrodo tipo batería como ánodo.

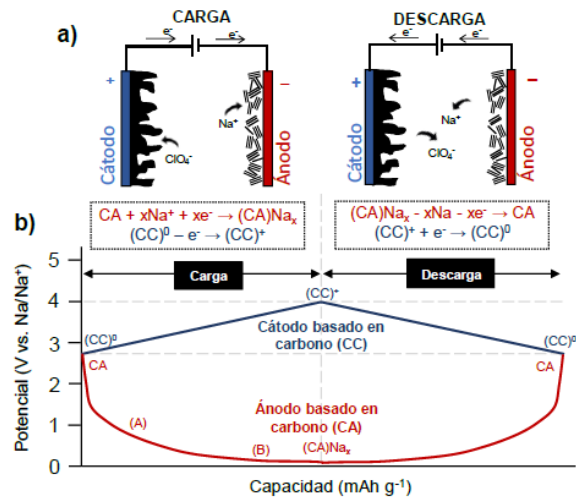
Debido al avanzado desarrollo de las baterías de ion-Li, los condensadores de ion litio (LICs) han sido los primeros en desarrollarse, y ya han alcanzado su comercialización.<sup>35</sup> Estos dispositivos presentan una alta capacitancia y densidad de energía, y un voltaje variable en función del electrolito empleado (1.0-1.5 V para electrolitos acuosos, 2.5-3.0 V para orgánicos y de hasta 4.0 V para líquidos iónicos).<sup>36</sup> De forma similar al caso de las baterías, los condensadores híbridos de ion-Na (SICs) son considerados como una alternativa más viable a los condensadores basados en Li. La tecnología de SIC se encuentra todavía en los primeros estadios de su desarrollo debido a la dificultad para integrar en estos dispositivos una densidad de energía, potencia y ciclabilidad aceptables. De hecho, la comunidad científica está haciendo un gran esfuerzo para intentar mejorar las características de los SICs, como indica el crecimiento

exponencial de las publicaciones científicas y número de citas relacionadas con estos dispositivos (Figura 1.9).<sup>12</sup>



**Figura 1.9.** a) Registro del número de artículos publicados con los términos “*lithium-ion-capacitor*” y “*sodium-ion-capacitor*” y b) número de citas 2011 hasta el 2021. (Fuente: datos extraídos de *Web of Science*)

La configuración más estudiada en SICs consiste en un ánodo que opera de forma similar al electrodo negativo de una batería, y en un cátodo poroso que se comporta como el electrodo positivo de un supercondensador. Como se muestra en la Figura 1.10a, durante la carga tiene lugar la separación de los iones del electrolito, en la que los cationes  $\text{Na}^+$  se adsorben/intercalan en el material que constituye el ánodo (proceso químico que ocurre en el seno del material con una cinética limitada), mientras que los aniones se adsorben en la superficie del cátodo (proceso físico superficial, muy rápido y reversible). Durante el proceso de descarga, aniones y cationes difunden de nuevo hacia el electrolito.<sup>4</sup>



**Figura 1.10.** a) Representación esquemática del proceso de carga y descarga de un SIC, b) esquema del perfil de potencial de los electrodos que componen un SIC, la línea azul corresponde al cátodo y la línea roja al ánodo. (Fuente: Elaboración propia)

Dado que los mecanismos de almacenamiento de energía que tienen lugar en ánodo y cátodo son de diferente naturaleza, también son distintos los perfiles de potencial descritos por cada uno de ellos durante la carga y la descarga (CD) del condensador. En

el caso del electrodo positivo se observan los trazos lineales (Figura 1.9b, líneas azules) típicos de un mecanismo capacitivo. Por el contrario, el electrodo negativo describe una curvatura característica de los procesos redox de inserción/desinserción típicos de una batería que tienen lugar a unos potenciales determinados (Figura 1.10b, líneas rojas).

Debido a la analogía en el mecanismo de almacenamiento de energía, los carbones porosos típicamente empleados en EDLC presentan un buen comportamiento como cátodos de SICs. Por otra parte, distintos materiales tales como materiales de carbono, aleaciones metálicas, óxidos de metales de transición, sulfuros, seleniuros y fosfuros han sido evaluados como material de ánodo.<sup>37</sup> En este trabajo nos centraremos en los sistemas SIC en los que ambos electrodos están constituidos por materiales de carbono (*dual carbon sodium-ion capacitors*). Emplear materiales de carbono en ambos electrodos resulta particularmente interesante en el diseño de SICs dado su bajo coste y su baja toxicidad. Además, su morfología, microestructura y composición química puede ajustarse fácilmente para adecuarla a cada uno de los mecanismos que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo. El primer trabajo en relación al desarrollo de un condensador híbrido de iones de sodio basado en dos electrodos carbonosos fue publicado en 2015 por Ding y colaboradores.<sup>38</sup> Los materiales activos, tanto de ánodo como de cátodo, se obtuvieron de un mismo precursor: cáscaras de cacahuete. El cátodo poseía una estructura con porosidad jerárquica, una alta área superficial ( $2396 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y un alto contenido en oxígeno (~13% en peso), características que le confirieron una capacidad específica de  $161 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  y  $73 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $25.6 \text{ A g}^{-1}$  (en el rango de potenciales de 1.5 a 4.2 V frente a Na/Na<sup>+</sup>). Como ánodo se empleó un carbón de baja área superficial que presentó una capacidad total de  $315 \text{ mA h g}^{-1}$  a  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  que combinaba mecanismos de inserción de sodio a altos y bajos potenciales y fue estable durante 10000 ciclos de carga y descarga a una densidad de corriente de  $3.2 \text{ A g}^{-1}$ .

Mientras que los carbones porosos tienen un buen desempeño como cátodos de SICs (debido a que la tecnología de materiales de carbono para EDLC está muy desarrollada), los materiales anódicos desarrollados hasta la fecha para SICs todavía tienen un comportamiento deficiente en términos de capacidad máxima, retención de esa capacidad a altas corrientes, y estabilidad con el ciclado.<sup>4</sup> Por ello, en este trabajo se centrará la atención en el diseño y síntesis del electrodo negativo (ánodo), es decir, el electrodo tipo batería.

#### 1.4. Materiales de carbono para electrodos de SIC

El rendimiento electroquímico de los materiales carbonosos está definido por sus características fisicoquímicas (tamaño de partícula, estructura cristalina, densidad de defectos estructurales y composición química).<sup>39</sup> Por ello, la síntesis de cada material ha de diseñarse en función de las características requeridas para cada uno de los electrodos. A continuación, se describen las estrategias de síntesis más comúnmente empleadas.

### 1.4.1. *Materiales de carbono para el cátodo*

Como se ha mencionado anteriormente, el cátodo de un SIC está compuesto por un material tipo supercondensador donde el almacenamiento de energía tiene lugar a través de la adsorción de los aniones del electrolito en su superficie. Los microporos (< 2 nm) son los más eficientes para el almacenamiento de iones, sobre todo si su tamaño se ajusta al de los iones. Por su parte, los mesoporos (2-50 nm) sirven como canales de difusión a través de la estructura del material de carbono, mientras que los macroporos (> 50 nm) sirven como reservorios de electrolito.<sup>40</sup> Por tanto, a la hora de diseñar una estrategia de síntesis, es importante definir la estructura porosa que mejor se ajuste al electrolito empleado.

Los materiales de carbono más empleados como cátodos de SICs son los carbones activados (ACs), aunque también se han estudiado extensamente los carbones derivados de carburos de metales de transición, carbones obtenidos mediante técnicas de nanomoldeo y carbones de tamaño nanométrico como el grafeno y sus derivados.<sup>41</sup>

Generalmente, los carbones activados se producen en dos etapas consecutivas: carbonización (pirólisis en atmósfera inerte del precursor de carbono) y activación (etapa de generación de porosidad).<sup>29</sup> La activación puede ser física o química. La activación física consiste en tratar térmicamente el material pre-carbonizado en presencia de un agente oxidante gaseoso (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> o vapor de agua) a temperaturas > 800 °C. Durante este tratamiento, estos agentes activantes producen la gasificación del carbón, dejando en el material un gran número de cavidades de tamaño nanométrico (poros). La activación química generalmente se realiza mezclando materiales carbonosos o precursores de carbono con agentes químicos como el KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, *etc.*, seguido de su carbonización a 500–900 °C. El proceso de activación, ya sea física o química, genera en los materiales una estructura altamente porosa compuesta principalmente por microporos y algunos mesoporos pequeños, alcanzando áreas específicas de más de 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>29,42,43</sup>

En comparación con la activación física, la activación química tiene ventajas superiores, como temperaturas de activación más bajas, rendimientos más altos, menor tiempo de activación, mayor SSA y volumen tanto de poros como microporos. Sin embargo, a escala industrial, los carbones activados son sintetizados preferentemente mediante procesos de activación física, debido a la corrosividad de los agentes activantes químicos y la etapa adicional de lavado de los carbones necesaria para eliminar los subproductos inorgánicos de la activación.<sup>43</sup>

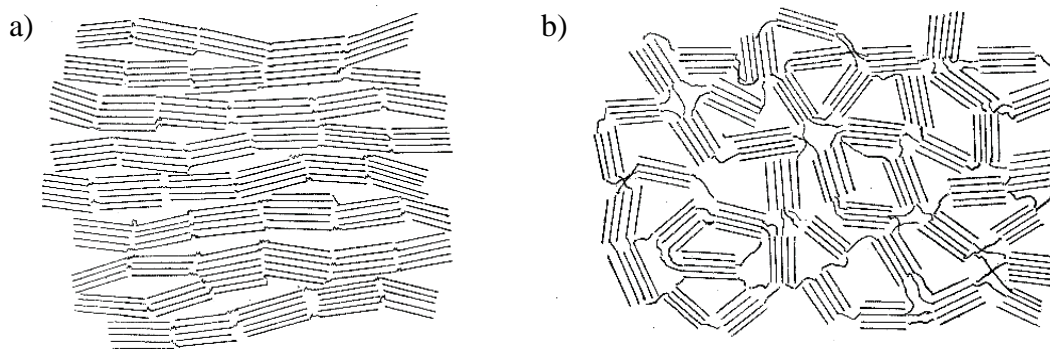
Algunos materiales de partida con un alto contenido en carbono, como el carbón o el coque, se han empleado tradicionalmente como precursores de carbones activos. En la actualidad, la síntesis de estos materiales se dirige hacia metodologías más sostenibles y respetuosas con el medioambiente, empleando fuentes renovables de carbono, como la biomasa y sus derivados, y agentes activantes benignos.<sup>40,44</sup>

## 1.4.2. Materiales de carbono para el ánodo

### 1.4.2.1. Materiales de carbono desordenados

Como se ha mencionado en la sección 1.1, el grafito no puede emplearse como ánodo en SIBs y SICs debido a la baja estabilidad termodinámica de los compuestos de intercalación de sodio. Diferentes materiales carbonosos han sido ampliamente estudiados como materiales de ánodos para SIBs y SICs debido a su accesibilidad, no toxicidad y alta estabilidad química. Recientemente, la biomasa derivada de vegetación terrestre y acuática, y desechos orgánicos, se ha empleado como un precursor más sostenible de materiales carbonosos. El material de carbono derivado de la biomasa posee ventajas a la hora de obtener estructuras de alto rendimiento, tales como estructuras inherentes porosas y estructuras jerárquicas y/o de fibra que pueden retenerse en el producto pirolizado.<sup>3,45</sup>

Los materiales de carbono desordenados se caracterizan por poseer una estructura consistente en láminas grafénicas dispuestas al azar, las cuales pueden formar pequeños apilamientos conectados entre sí,<sup>46</sup> como se muestra en la Figura 1.11. Estos materiales se pueden clasificar en dos grandes grupos: materiales de carbono grafitizables y materiales de carbono no grafitizables.<sup>47</sup> Esta clasificación fue propuesta en 1951 por Rosalind Franklin a partir del análisis de los difractogramas de rayos X realizados sobre numerosos tipos de materiales de carbono.<sup>48,49</sup>

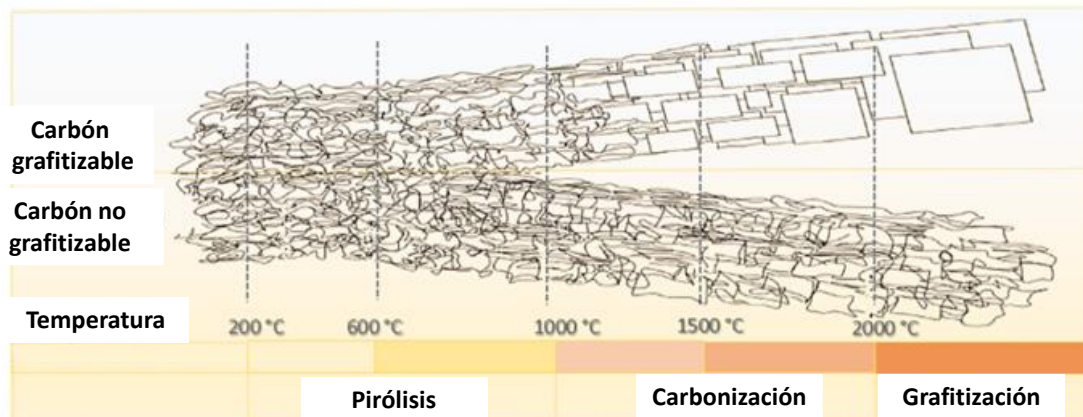


**Figura 1.11.** Estructura de un material de carbono a) grafitizable (*soft carbon*) y b) no grafitizable (*hard carbon*).

En la Figura 1.12 se muestra la evolución de la estructura de los dos tipos de materiales de carbono al ser sometidos a un tratamiento térmico. Por un lado, los materiales de carbono grafitizables desarrollan estructuras cada vez más ordenadas al aumentar la temperatura, alcanzando la organización típica del grafito a temperaturas muy elevadas (2500-3000 °C). Este proceso generalmente se define como "carbonización", ya que implica un mayor contenido relativo de carbono en el material. Durante la carbonización, estos materiales pasan por un estado líquido (mesofase), donde pierden las características estructurales del precursor de carbono.<sup>50</sup>



Por otro lado, los materiales de carbono no grafitizables no alcanzan un ordenamiento significativo al tratarlos a temperaturas muy elevadas. Normalmente no pasan por fase líquida y se conserva la estructura macromolecular del precursor tras la carbonización. Se asocia la imposibilidad de estos materiales para la grafitización a los enlaces existentes entre las capas grafénicas (mayoritariamente enlaces covalentes tipo C-O-C). Las capas de grafeno se encuentran apiladas localmente por fuerzas de van der Waals y la orientación de estas es aleatoria, dando lugar a nanohuecos de un amplio rango de tamaños y formas.<sup>50</sup>



**Figura 1.12.** Esquema de la formación de *soft carbons* (desordenado, pero grafitizable) y *hard carbons* (desordenado y no grafitizable) por tratamiento térmico. (Fuente: Adaptado de la referencia 43).

En el contexto actual de evolución hacia una sociedad cada vez más sostenible, biomasa derivada tanto de vegetación terrestre como acuática, y desechos orgánicos, está cobrando cada vez más importancia como precursor para producir materiales de carbono como los carbones activados y los *hard carbons* usados como ánodos en sistemas SICs. La biomasa es el tercer recurso energético más grande después del carbón y el petróleo, y resulta una fuente barata, accesible y sostenible. El material de carbono derivado de la biomasa es un producto pirolítico de la biomasa que ofrece una forma ecológica y eficaz de utilización de la biomasa. Muchos de los materiales derivados de la biomasa, como la glucosa, sacarosa o los ácidos tánico y glucónico, funden a temperaturas moderadas ( $T < 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Gracias a esta característica, estos derivados resultan apropiados para ser usados como precursores para generar diferentes estructuras de carbono empleando técnicas de endo-nanomoldeo (descrita en la sección 1.4.2.3).

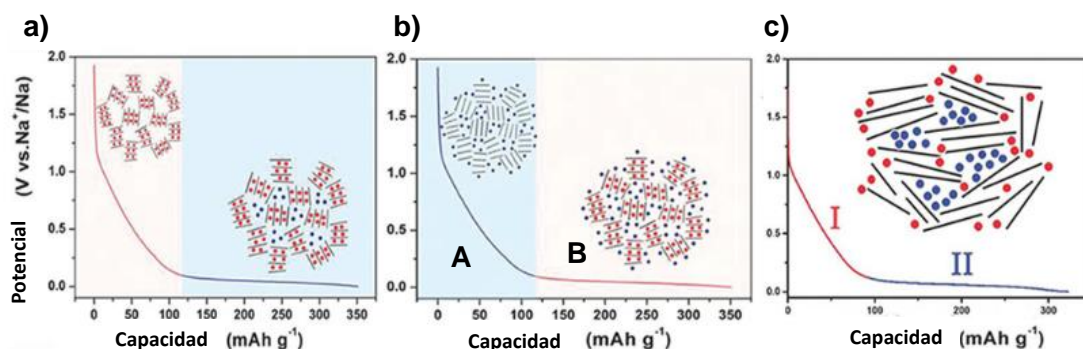
Los materiales más empleados para fabricar ánodos de SICs son los *hard carbons*, debido a su estructura desordenada rica en defectos y nanohuecos que permiten una alta capacidad reversible de almacenamiento de sodio, y con una distancia entre láminas grafénicas mayor que la de los *soft carbons* que favorece la adsorción e intercalación de iones de sodio.<sup>3,45</sup> No obstante, los *hard carbon* poseen altas capacidades de almacenamiento de Na, pero esta se pierde rápidamente con el aumento de la densidad de corriente debido a la resistencia a la difusión de los iones de sodio a través de su estructura carbonosa. Por tanto, es necesario mejorar sus propiedades electroquímicas a través del

diseño adecuado tanto de su macro- (acortamiento de caminos difusionales) como microestructura (espaciado entre las capas grafénicas).

#### 1.4.2.2. Almacenamiento de sodio en carbones desordenados

Teóricamente se ha confirmado que los iones de Na (diámetro: 0.204 nm) pueden intercalarse fácilmente en materiales carbonosos con una distancia entre capas superior a 0.37 nm.<sup>3</sup> El primer mecanismo de almacenamiento de sodio en materiales de carbono desordenados fue propuesto en 2001 por Stevens y colaboradores.<sup>51</sup> Según este mecanismo, la región de elevada pendiente a altos potenciales en el perfil de potencial (región *sloping*) correspondía a la intercalación de iones de Na entre las capas de grafeno, mientras que los iones de Na se insertan en nanoporos y se adsorben en defectos a lo largo del *plateau* a bajos potenciales (Figura 1.13a). El segundo modelo fue descrito por Cao y colaboradores en 2012,<sup>52</sup> en el que postulaban el caso contrario. Según este modelo, los iones de Na se adsorben en los defectos en la región de pendiente a altos potenciales y se insertan entre capas durante la región de *plateau* a bajos potenciales (Figura 1.13b). En 2016 se propuso el tercer modelo, el cual plantea que los iones de Na se adsorben en los defectos, los bordes y la superficie de los nanodominios del material en la región de pendiente y llenan las nanocavidades en la región del *plateau* (Figura 1.13c).<sup>53</sup>

Aunque la interpretación de los mecanismos que ocurren en cada una de estas regiones es todavía objeto de debate, el consenso actual asocia la región de mayor pendiente (Figura 1.13b, región A) con un proceso de adsorción de los iones Na<sup>+</sup> (superficie, defectos estructurales, heteroátomos), mientras que la zona de menor pendiente o *plateau* (Figura 1.13b, región B) se asocia a los procesos de intercalación del sodio en la estructura carbonosa y a su depósito en nanoporos.<sup>54</sup>



**Figura 1.13.** Ilustración esquemática de los diferentes mecanismos de almacenamiento de sodio en *hard carbons*: a) mecanismo de intercalación-inserción, b) mecanismo de adsorción-inserción, c) mecanismo de almacenamiento de Na en defectos y nanocavidades. (Fuente: Adaptado de la referencia 3)

El principal obstáculo en el desarrollo de los SICs es el desequilibrio cinético entre el ánodo y el cátodo, ya que el ánodo retiene mucho peor su capacidad de almacenamiento

con el aumento de la densidad de corriente. Los procesos controlados por la difusión de los iones sodio en el seno del material carbonoso (los que ocurren a los potenciales más bajos) no pueden completarse en condiciones de alta potencia (requieren tiempos de carga y descarga más largos que los procesos capacitivos del cátodo). Por el contrario, los procesos pseudocapacitivos que ocurren a mayores potenciales se retienen mejor a altas densidades de corriente. Dado que los condensadores híbridos deben operar en condiciones similares a los de los condensadores electroquímicos (a altas densidades de corriente), una estrategia comúnmente adoptada para mejorar el comportamiento de los ánodos de SICs consiste en potenciar este tipo de mecanismos pseudocapacitivos.

#### 1.4.2.3. *Diseño de ánodos de carbono para SIC*

Como se ha mencionado en la sección anterior, los ánodos de SICs no sólo han de tener una alta capacidad de almacenamiento de sodio, sino que deben poder retenerla lo mejor posible a altas densidades de corriente.

Para lograr este objetivo, una de las estrategias principales consiste en modificar la estructura de los materiales de carbono para facilitar los procesos difusionales de los iones sodio. Esto puede conseguirse mediante el aumento de la distancia media interlaminar (por ejemplo, con el empleo de menores temperaturas de carbonización), o mediante el diseño de morfologías que posean cortos caminos difusionales. Éste es el caso de los nanomateriales de carbono (materiales grafénicos, nanofibras de carbono, nanopartículas y nanocápsulas de carbono) y de las estructuras carbonosas tipo espuma o esponja. Estos últimos consisten en finas paredes de carbono interconectadas, con lo que todos los sitios de inserción de sodio están muy próximos al electrolito. Este tipo de estructuras puede sintetizarse de forma sencilla mediante la técnica del nanomoldeo, que genera porosidad empleando moldes o plantillas, sin necesidad de sustancias reactivas o corrosivas. Existen dos tipos de técnicas de nanomoldeo: i) el exo-moldeo (infiltración del precursor de carbono en una matriz porosa) y ii) endo-moldeo (integración de los agentes generadores de porosidad junto con el precursor).

En la técnica de exo-moldeo se utilizan habitualmente como moldes materiales que requieren de sustancias altamente corrosivas y tóxicas para su eliminación (ácido fluorhídrico o hidróxido sódico), como son los materiales porosos de sílice y las zeolitas, lo que limita su desarrollo a gran escala. Por ello, la técnica de endo-moldeo es preferible para la síntesis de materiales porosos de carbono, ya que se puede llevar a cabo con copolímeros de bloques, resinas, estructuras metal-orgánicas (MOF) o partículas inorgánicas (NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgO, *etc.*), todos ellos fácilmente eliminables mediante tratamientos térmicos, ácidos diluidos o simplemente agua.

El procedimiento general del endo-moldeo comprende una primera etapa de mezcla del molde con el precursor de carbono. Seguidamente, se realiza un tratamiento térmico a alta temperatura durante el cual se produce la fusión del precursor de carbono recubriendo las partículas inorgánicas (moldes), al tiempo que tiene lugar la descomposición y carbonización de esta sustancia orgánica, generando finalmente un sólido carbonoso con partículas inorgánicas encapsuladas en su interior. Una vez que se

ha completado la carbonización, la eliminación de las partículas inorgánicas conduce a la creación de poros.

Una segunda estrategia que permite tanto aumentar la capacidad de almacenamiento de sodio en los materiales de carbono como mejorar su retención a altas corrientes, es el dopado de los materiales con heteroátomos como nitrógeno, azufre, fósforo, boro, oxígeno o combinaciones de los mismos.<sup>55-60</sup> El dopado con estos heteroátomos ha demostrado ser efectivo para el almacenamiento de sodio tanto a bajas como altas corrientes debido a que:

- a) Aumenta la densidad de defectos estructurales en la matriz de carbono
- b) Distorsiona la distribución electrónica en el material de carbono, reduciendo las barreras energéticas y difusionales
- c) Debido al mayor radio atómico de estos heteroátomos con respecto al átomo de carbono, se produce un aumento de la distancia media entre láminas grafénicas
- d) Son sitios de adsorción específica de iones Na y pueden participar en reacciones redox (donde destacan por su alta capacidad las reacciones con los átomos de azufre).

Por ejemplo, Cao y colaboradores encontraron que se podía lograr una alta capacidad reversible de 149 mAh g<sup>-1</sup> a una densidad de corriente relativamente alta de 0.5 A g<sup>-1</sup> mediante el empleo de nanofibras de carbono huecas dopadas con nitrógeno.<sup>61</sup> A pesar del progreso logrado hasta la fecha, la investigación sobre los efectos sinérgicos de la nanoestructura y la composición química todavía está en la etapa inicial. Otro ejemplo se basa en la síntesis de nanotubos de carbono similares al bambú dopados con nitrógeno (N-BCNT) a través de un proceso de pirólisis en una sola etapa seguido de un lavado ácido, como propusieron Li y colaboradores.<sup>58</sup> Cuando se analizaron como materiales de ánodo para SIBs, estos N-BCNT mostraron una alta capacidad específica (270 mAh g<sup>-1</sup> a 0.05 A g<sup>-1</sup>) y una excelente estabilidad cíclica.

La primera síntesis de un material de carbono desordenado dopado con azufre, empleando azufre elemental, para su uso como material anódico en SIBs fue propuesta en 2015 por Li y colaboradores,<sup>62</sup> y se llevó a cabo mediante un proceso de pirólisis en una sola etapa de un polímero en presencia de azufre elemental. Este material presentó una alta capacidad reversible de 516 mAh g<sup>-1</sup> a una densidad de corriente de 0.02 A g<sup>-1</sup>, una excelente retención de la capacidad a altas densidades de corriente (158 mAh g<sup>-1</sup> a 4 A g<sup>-1</sup>) y muy buena ciclabilidad (271 mAh g<sup>-1</sup> después de 1000 ciclos a 1 A g<sup>-1</sup> con una pérdida de capacidad del 14 %). De manera similar, Zhao y colaboradores sintetizaron un material con una estructura 3D y dopado con azufre mediante pirólisis de biomasa vegetal (cáscara de cebolleta) en presencia de azufre elemental.<sup>57</sup> El material resultante exhibió una capacidad reversible de 605 mAh g<sup>-1</sup> a 0.05 A g<sup>-1</sup>, buena retención de capacidad a altas densidades de corriente con 133 mAh g<sup>-1</sup> a 10 A g<sup>-1</sup> y alta estabilidad en el ciclado a 5 A g<sup>-1</sup> con una pérdida de solamente ~6 % tras 2000 ciclos.

En este trabajo se plantea la síntesis de materiales de carbono dopados con azufre y con una estructura tipo espuma o esponja. Como fuente de carbono se ha seleccionado el ácido glucónico, un ácido orgánico que aparece en la naturaleza a partir de la glucosa

mediante fermentación aeróbica oxidativa. La selección de este precursor se ha fundamentado en el hecho de que funde a baja temperatura formando una masa líquida durante las primeras etapas de la carbonización, proporciona un alto rendimiento en carbono (~20%), y presenta una alta disponibilidad y un precio razonable para un posible escalado del proceso. La técnica de síntesis empleada es el endo-moldeo, utilizando como molde una sal inorgánica soluble en agua como es el carbonato sódico. Esta sal tiene además la característica de que permite generar nanocavidades de tamaño inferior a las de otros moldes solubles en agua como son los cloruros de sodio o potasio. Esto nos permitirá obtener estructuras porosas 3D formadas por nanocavidades de pequeño tamaño, entre 50 y 100 nm, separadas por finas paredes de carbono.<sup>63</sup> Como dopante se ha utilizado azufre elemental, una sustancia abundante, económica, de baja toxicidad y benigna para el medio ambiente. La hipótesis de partida es que un material con estas características morfológicas y químicas dispondrá de un gran número de centros activos para el almacenamiento de sodio, que serán fácil y rápidamente accesibles gracias al acortamiento de los caminos difusionales. Con ello esperamos que se puedan alcanzar elevadas capacidades de almacenamiento de Na junto con altas velocidades de *sodiado/de-sodiado*.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es la síntesis sostenible, a partir de ácido glucónico, de materiales de carbono dopados con azufre y con una morfología tipo esponja para su uso como ánodos en condensadores de ion-Na. Para desarrollar este objetivo principal, se han planteado los objetivos específicos que se detallan a continuación:

- Analizar la utilización de azufre elemental como dopante de materiales de carbono derivados de ácido glucónico.
- Estudiar la influencia de la temperatura del tratamiento de dopado sobre las características estructurales y químicas de los materiales sintetizados.
- Investigar el efecto del dopado con azufre sobre el comportamiento electroquímico de los materiales sintetizados como ánodos en condensadores de ion-Na.
- Evaluar la influencia de las características estructurales y químicas de los materiales en su comportamiento como ánodos en condensadores de ion-Na.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Síntesis de los materiales de carbono

##### 3.1.1. Pre-carbonización del ácido glucónico usando $\text{NaCO}_3$ como molde

Se prepararon materiales de carbono mediante la carbonización de ácido glucónico (D-(+)-Gluconic acid  $\delta$ -lactone, Sigma Aldrich. Abreviatura: AG) en presencia de partículas de carbonato sódico ( $\geq 99.0\%$ , Sigma Aldrich) que actuaron como molde. Este procedimiento consta de varias etapas. En primer lugar, se disolvieron 16 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 80 mL de agua destilada bajo agitación. Una vez disuelto, se añadió 2.286 g de ácido glucónico (masa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /masa AG = 7), manteniendo la agitación hasta su completa disolución. A continuación, se congeló la disolución con nitrógeno líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ) y se liofilizó (Telstar Cryodos) durante 7 días bajo una presión de 0.064 mbar a  $-50^\circ\text{C}$ . Como resultado, se obtuvo un sólido esponjoso que se disgregó en un mortero y se pre-carbonizó en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  a  $550^\circ\text{C}$  durante 1 h siguiendo una rampa de calentamiento de  $3^\circ\text{C min}^{-1}$ . El material resultante del tratamiento térmico se lavó con abundante agua destilada caliente. Finalmente, el sólido se secó en una estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante 3 h.

El material pre-carbonizado se mezcló en un mortero con azufre elemental en una relación másica azufre/carbón de 3 y se sometió a un tratamiento térmico en dos etapas: la primera consta de un calentamiento a  $3^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta  $300^\circ\text{C}$  (2 h de etapa isoterma a esta temperatura), seguida de una segunda rampa de calentamiento a  $3^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta la temperatura máxima de carbonización (en el intervalo de 600 a  $750^\circ\text{C}$ ). El tiempo al que permaneció la muestra a la temperatura máxima se fijó en 3 h. Como referencia, se sintetizó una muestra sometiendo el material pre-carbonizado al mismo tratamiento térmico (para una temperatura final de  $600^\circ\text{C}$ ), pero en ausencia de azufre. Las muestras sintetizadas en presencia de azufre se denominaron AGS-T (siendo T la temperatura final del tratamiento térmico) y el material en ausencia de azufre AG-600. Así mismo, se carbonizó ácido glucónico directamente a  $600^\circ\text{C}$  siguiendo el mismo procedimiento que el resto de las muestras.

Finalmente, se sintetizó también una muestra sin pre-carbonización en la que se trató térmicamente una mezcla física (en mortero) compuesta de 6 g del material liofilizado y azufre (relación 2/1 de azufre:precursor de carbono), siguiendo el mismo programa de tratamiento térmico que se detalló anteriormente y fijando una temperatura final de  $600^\circ\text{C}$ .

#### 3.2. Caracterización físico-química de los materiales

##### 3.2.1. Adsorción física de $\text{N}_2$

Se caracterizaron las muestras mediante la realización de isotermas de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  en un sistema de adsorción volumétrica ASAP 2010 (Micromeritics). Este tipo de análisis se utilizó para poder conocer las características texturales de nuestras muestras. Para eliminar humedad u otras especies que pudieran estar adsorbidas en la superficie, se

desgasificaron las muestras antes de la medida de la isoterma. Este proceso se realizó a 200 °C durante 1 h y a vacío. La superficie específica aparente ( $S_{\text{BET}}$ ) se dedujo mediante la aplicación del método de Brunauer, Emmet y Teller (BET), siguiendo los criterios establecidos por Rouquerol para hallar el rango de aplicación del método.<sup>64</sup> El volumen de poros confinados en las paredes de las cavidades ( $V_{\text{p0.9}}$ ) se determinó a una presión relativa de 0.9. El volumen de microporos ( $V_{\text{microp}}$ ) se obtuvo a partir de la distribución de tamaños de poro obtenida mediante el método QSDFT (*Quenched Solid Density Functional Theory*).<sup>65,66</sup>

### **3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)**

La microscopía electrónica de barrido es una técnica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Aplica un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Estas imágenes obtenidas por SEM nos permiten ver el tamaño y la forma de las partículas de nuestras muestras. Esta información se complementa con EDX, que nos dice cómo es la composición química de la superficie de una muestra (en este trabajo se estudió C, O y S) mediante el empleo del detector de electrones retrodispersados.

Se utilizó un microscopio FEI modelo Quanta FEG 650 provisto de dos detectores (tanto de electrones secundarios como retrodispersados), trabajando a 200 kV en condiciones de alto vacío.

### **3.2.3. Difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX)**

La difracción de rayos X nos permite conocer el grado de ordenamiento de los materiales. En este trabajo, la utilizamos para calcular la distancia entre dos capas de la familia de planos (002),  $d_{002}$ , que se puede relacionar con el ángulo al que aparece el pico de difracción mediante la ley de Bragg (Ecuación 1).

$$d(\text{nm}) = \lambda / (2 \text{sen}\theta) \quad (1)$$

Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8 que trabajaba a 40 kV y 40 mA, usando radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), y se interpretaron con ayuda del programa DIFFRAC plus XRD Commander y se midió en el rango de  $2\theta = 10\text{-}90^\circ$ .

### **3.2.4. Análisis elemental (AE)**

El análisis elemental es una técnica que nos permite saber el contenido total de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre presente en las muestras. La composición porcentual de S se determinó mediante combustión de los materiales a 1050



°C en un microanalizador LECO CHN-932 bajo un flujo de helio. El oxígeno se determinó directamente por análisis en un horno de grafito LECO VTF-900 a 1350 °C bajo un flujo de helio. Se usó CuO como oxidante.

### 3.2.5. Conductividad eléctrica

Para determinar la conductividad eléctrica de los materiales se empleó un dispositivo análogo al descrito por Celzard y colaboradores.<sup>67</sup> Éste consta de un molde consistente en un cilindro hueco de nylon (material aislante). La parte inferior del cilindro está cerrada por un pistón fijo de acero y por la parte superior se introduce otro pistón de acero, que se desplaza hacia abajo comprimiendo la muestra al aplicar una determinada presión. Para realizar la medida, se introduce una cantidad específica de muestra entre los dos pistones y se somete a una presión de 7.1 MPa. La medida del desplazamiento del pistón se realiza con un catetómetro. Se hace pasar una corriente controlada por una fuente de alimentación programable (FA-405) y se mide la caída de potencial que se produce con un medidor de potencial (*Fluke 45 Dual display multimeter*).

La conductividad eléctrica,  $\sigma$  [ $\text{S cm}^{-1}$ ], de los materiales se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{I \cdot h}{A \cdot V}$$

donde I es la intensidad de corriente que circula a través de la muestra [A]; h la altura de muestra dentro del cilindro [cm]; A la sección de la muestra [ $\text{cm}^2$ ] y V la caída de potencial [V].

### 3.2.6. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que resulta interesante para la caracterización de materiales de carbono. Nos permite evaluar de forma cuantitativa o cualitativa el grado de ordenamiento estructural de los materiales de carbono.<sup>68</sup>

Los espectros Raman se obtuvieron en un microespectrómetro modelo HR 800 Jobin Yvon Horiba, utilizando la línea verde de un láser de Argón ( $\lambda = 514.5$  nm) como fuente de excitación y equipado con una cámara CCD. La potencia del láser utilizada fue de 25 mW, siendo el tiempo de exposición de 30 s y realizando dos barridos. La focalización del láser sobre la muestra se llevó a cabo mediante un microscopio óptico modelo Olympus M Plan usando un objetivo de 100 aumentos.

Para cada muestra se realizaron cinco espectros Raman que fueron deconvolucionados para ajustar los datos experimentales a cuatro curvas, tras sustraer la línea base y utilizando curvas gaussianas:lorentzianas con proporción 0.5:0.5. Con ello

se obtuvo el grado de ordenamiento ( $I_D/I_G$ ) a partir de las áreas de las bandas D y G del espectro. En las figuras también se determinaron las bandas D\* y D''.

### **3.2.7. Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la evolución de la masa de una muestra a lo largo del tiempo a medida que cambia la temperatura. El calentamiento se realiza en atmósfera controlada, y en este trabajo concretamente en atmósfera de N<sub>2</sub>. Los experimentos se realizaron en un equipo TA Instruments Q6000 TGA, y consistieron en el tratamiento térmico del ácido glucónico hasta 900 °C siguiendo una rampa de calentamiento de 3 °C min<sup>-1</sup>. Esta técnica nos proporciona información sobre composición y estabilidad térmica.

### **3.2.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica cuantitativa para medir la composición elemental de la superficie de un material (< 10 nm) y también determina los estados de oxidación y enlace de los elementos. Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Los experimentos se llevaron a cabo en un espectrómetro Specs, usando radiación Mg KR (1253.6 eV) de un doble ánodo a 150 W. Las energías de enlace de los espectros de alta resolución fueron corregidas empleando la energía de enlace del carbono adventicio (284.6 eV). Los espectros de alta resolución C 1s y S 2p fue sometidos a una deconvolución de tipo mixto Gaussiana-Lorentziana (80:20 y 90:10, respectivamente) y ajuste de la línea base tipo Shirley. En el caso del espectro de alta resolución del azufre, los dobletes del nivel S 2p (3/2 y 1/2) fueron ajustados a funciones con una relación de áreas 1:2 y una separación de 1.2 eV entre picos de cada doblete.

## **3.3. Caracterización electroquímica**

### **3.3.1. Preparación de electrodos y baterías**

Los electrodos se prepararon con una relación 80:10:10 de la muestra a analizar, el aditivo conductor (Super C65, Timcal), y carboximetilcelulosa (CMC, Sigma Aldrich, peso molecular de 700000) como aglomerante, respectivamente. Estos se mezclaron en la mínima cantidad de agua posible para obtener una mezcla fluida pero viscosa (*slurry*). Esta textura es necesaria para tener un buen recubrimiento de la lámina que se utilizó como colector de corriente, que se trata de aluminio recubierto de carbono. El *slurry* se dejó agitando un día entero, y se laminó sobre el colector utilizando el doctor blade (Micrometer Adjustable film, EQ-Se-KTQ-SO) con un alto de cuchilla de 250 µm y un

equipo automático de laminación (Heating Type Cast Coater, MSK-AFA-HC100). El laminado obtenido fue secado a temperatura ambiente durante unas horas y posteriormente en una estufa de vacío a 105 °C durante toda la noche. A continuación, se empleó un equipo de calendring (TOB-JS-100L, Hot Roller Press Machine) a 100 °C y finalmente los electrodos se cortaron con un diámetro de 10 mm.

Estos electrodos del material de estudio fueron utilizados como electrodo de trabajo en una configuración de semicelda para poder estudiar su comportamiento electroquímico. Como electrodo de referencia y contraelectrodo se utilizó un disco de Na (Merck, ACS Reagent). Se utilizaron pilas de botón CR2032 de acero inoxidable 316, utilizando un espaciador de 1 mm de espesor y un muelle para asegurar el correcto ajuste. Los electrodos se aislaron eléctricamente con un separador de fibra de vidrio de 16 mm (Whatman, GF/A, Glass Microfibre Filters, CAT No. 1820-042, Sigma Aldrich). Como electrolito se usó una disolución 1 M de NaClO<sub>4</sub> (≥ 98.0%, Sigma Aldrich, CAS No. 7601-89-0) en una mezcla de carbonato de etileno:carbonato de dietilo (EC:DEC, 1:1 en volumen, Sigma-Aldrich). Los disolventes fueron secados sobre tamiz molecular de 4 Å durante una semana previo a su uso. De manera similar, el NaClO<sub>4</sub> fue secado a vacío durante 12 h a 130 °C.

Como paso previo a cualquier técnica electroquímica, las pilas se estabilizaron durante 6 h a circuito abierto (OCV).

### 3.3.2. Técnicas de caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los materiales se llevó a cabo mediante experimentos de ciclos galvanostáticos de carga y descarga (CD), voltametría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Las medidas se hicieron a temperatura ambiente en un potenciostato (Biologic, VMP3 multichannel generator) conectado a un ordenador. El rango de potencial evaluado fue de 0.01 a 3.0 V vs. Na/Na<sup>+</sup>.

El ciclado galvanostático de carga y descarga (CD) es una técnica que se basa en someter al electrodo de estudio a ciclos de carga y descarga a diferentes densidades de corriente constantes y crecientes, en este trabajo de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 y 10 A g<sup>-1</sup>. De esta manera, podemos obtener la capacidad reversible de nuestro material (C) a esas densidades de corriente, que se trata del valor de capacidad obtenido en el proceso de *de-sodiado* (proceso de oxidación). También obtenemos la eficiencia coulombica, que es el cociente entre la capacidad en el proceso de *sodiado* y la capacidad en el proceso de *de-sodiado*. Nos referimos a *sodiado* y *de-sodiado* como la interacción entre nuestro material de carbono y los iones de Na teniendo en cuenta todos los posibles mecanismos de almacenamiento de Na.

Para estudiar la estabilidad de los materiales como ánodos, se sometieron a ensayos galvanostáticos de carga/descarga durante 150 ciclos a 0.2 A g<sup>-1</sup>.

La voltametría cíclica (CV) es la técnica electroquímica utilizada para obtener información sobre reacciones electroquímicas. Nos sirve para conocer el potencial redox de las especies electroactivas y estudiar la cinética de los procesos redox. También

permite determinar la capacidad de formación de la doble capa eléctrica de un electrodo o sistema tipo condensador a partir del área existente dentro de la curva del voltamograma correspondiente.

La CV se basa en la realización de un barrido lineal de potencial a diferentes velocidades sobre un electrodo de trabajo estacionario. En este trabajo, las velocidades de barrido utilizadas fueron de 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 5 y 10  $\text{mV s}^{-1}$ . Durante el barrido de potencial se mide la intensidad de corriente (I) que se ha generado dando lugar al voltamograma cíclico (CV).

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica electroquímica basada en el análisis de la corriente alterna generada como respuesta a la perturbación de un sistema mediante la aplicación de un pulso de voltaje sinusoidal. Permite determinar la resistencia que presenta un material a la transferencia de electrones asociada a una reacción redox de oxidación y/o reducción que tiene lugar en la interfase electrodo/electrolito. De esta técnica se obtiene un gráfico (diagrama de Nyquist) en el que se registra un semicírculo característico en la región de altas frecuencias. El radio de este semicírculo es inversamente proporcional a la facilidad de dicho material para la transferencia electrónica asociada a las reacciones redox. Esta información permite evaluar si el material va a presentar un buen comportamiento a altas densidades de corriente (*i.e.*, baja resistencia). Los experimentos EIS se realizaron en las pilas tras un periodo de estabilización inicial a circuito abierto, y tras realizar distinto número de cargas y descargas, llevando a cabo la medida tras su completo *de-sodiado*.

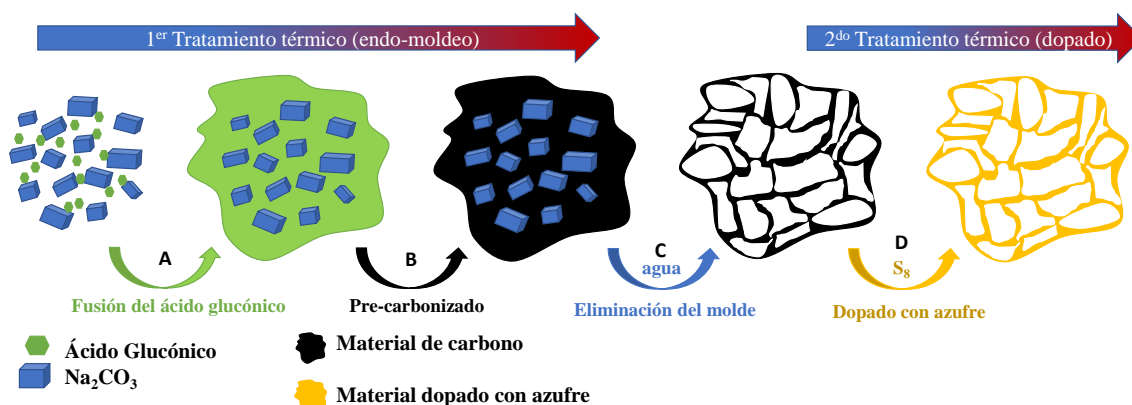
## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las propiedades de un ánodo de un SIC vienen determinadas principalmente por las propiedades del material activo que constituye el componente mayoritario del electrodo, pero también por los aditivos (tanto ligante como conductor) y el tipo de procesado utilizado para depositarlos sobre el colector de corriente. En este trabajo se utilizó un procedimiento estandarizado de preparación de electrodos (muy común en la bibliografía relacionada, y cuyos detalles están recogidos en la parte Experimental) que nos permite comparar las propiedades de los materiales activos desarrollados con el estado del arte. Por tanto, la optimización de los electrodos se llevó a cabo mediante la modificación de las propiedades físico-químicas del material activo a través de modificaciones en su proceso de síntesis.

Como se mencionó en la Introducción, un material ideal como ánodo de SICs debe contener un gran número de defectos estructurales y sitios activos para la inserción de sodio, así como una estructura que sea altamente accesible y facilite el transporte de estos iones durante la carga y la descarga. Con esto en mente, en este trabajo se sintetizó un material con un alto contenido en azufre y con una estructura porosa 3D tipo espuma. Como se indica en el esquema de la Figura 4.1, la síntesis de los materiales se llevó a cabo en dos etapas principales:

1) Pre-carbonización del precursor de carbono en presencia de un molde. Para ello, el ácido glucónico y el carbonato sódico se mezclaron en medio acuoso. Esta mezcla se liofilizó para eliminar el agua, y posteriormente se carbonizó. Las partículas inorgánicas que actúan como molde se eliminaron mediante un lavado con agua, obteniéndose el material de carbono tipo esponja.

2) Dopado del material de carbono tipo esponja con azufre elemental. El carbón obtenido anteriormente se mezcló físicamente con azufre elemental, y se sometió a un segundo tratamiento térmico, que dio lugar a la fijación de heteroátomos de azufre en la estructura carbonosa.

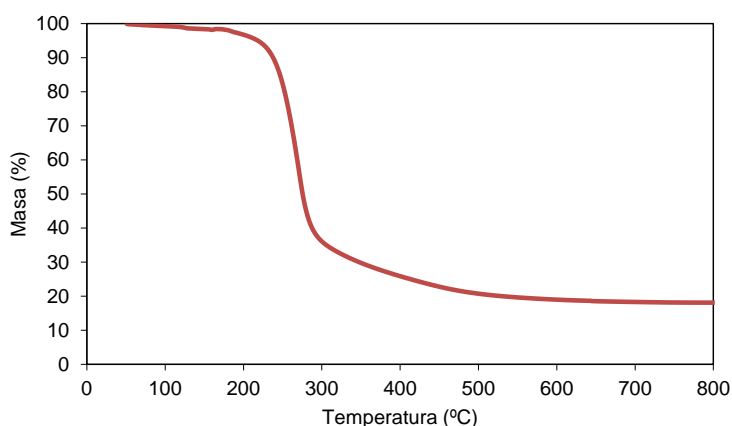


**Figura 4.1.** Esquema del procedimiento experimental utilizado para la síntesis de los materiales de carbono tipo esponja dopados con azufre. (Fuente: elaboración propia)

En los siguientes apartados se recoge un estudio sobre el efecto de los distintos parámetros de síntesis sobre las propiedades físico-químicas y electroquímicas de los materiales con el objeto de optimizar su comportamiento como electrodos de SICs.

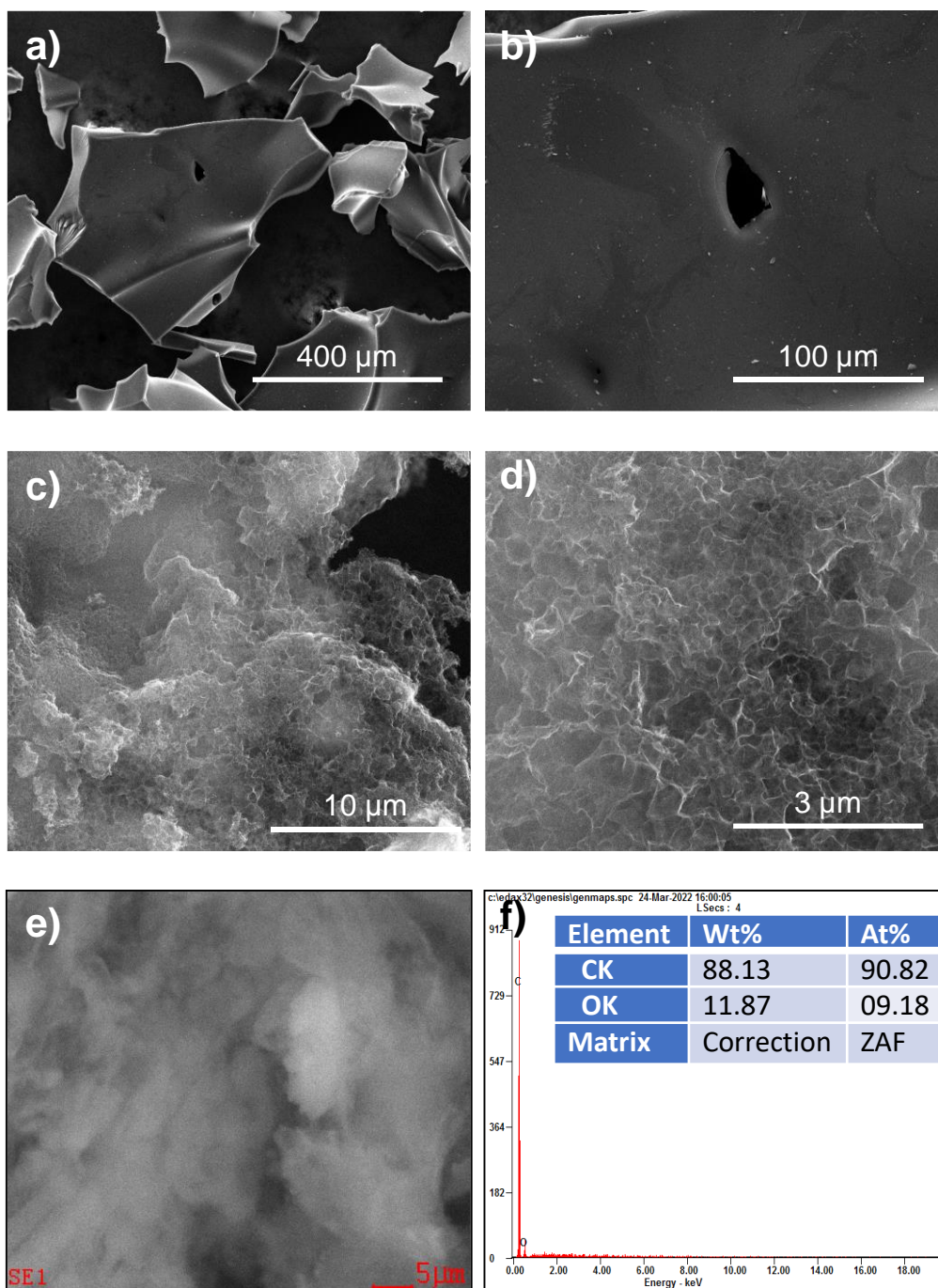
#### 4.1. Pre-carbonización empleando partículas de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ como molde

Dado que los materiales de carbono desarrollados en este trabajo se obtienen a partir de ácido glucónico mediante tratamientos térmicos, como ensayo preliminar se realizó un análisis termogravimétrico de este precursor de carbono. En la Figura 4.2 se muestra cómo la mayor pérdida de masa, debida al proceso de polimerización/condensación del ácido glucónico, ocurre mayoritariamente entre los 200 °C y los 500 °C. A la temperatura final de 800 °C, se obtiene un residuo carbonoso con un rendimiento en torno al 20 %. Este alto rendimiento en carbono (sobre todo comparado con los bajos rendimientos típicos de la biomasa, que se sitúan normalmente entre el 10 y el 15 %) respalda la idoneidad del ácido glucónico como precursor de materiales de carbono.



**Figura 4.2.** Análisis termogravimétrico del ácido glucónico (atmósfera:  $\text{N}_2$ ). La rampa de calentamiento es de  $5\text{ °C min}^{-1}$ .

La carbonización directa del ácido glucónico da lugar a partículas carbonosas compactas, como se puede ver por análisis de SEM (ver Figura 4.3a y 4.3b correspondientes al ácido glucónico carbonizado directamente a 600 °C). Este tipo de estructura no resulta interesante para el desarrollo de materiales de ánodo para SICs, ya que la difusión del sodio en estado sólido (dentro de las partículas macizas de carbono) ocurre muy lentamente, y no permite la correcta inserción de los cationes, especialmente a altas corrientes.<sup>44</sup>



**Figura 4.3.** Imagen de SEM de ácido glucónico carbonizado a 600 °C sin molde (a y b), y con molde de carbonato sódico, AG-600 (c y d). e) y f) EDX de AG-600.

Dado que el ácido glucónico funde a bajas temperaturas (131 °C), es posible preparar a partir de él materiales carbonosos tipo esponja empleando la técnica del endo-moldeo. Como se muestra en la Figura 4.1, durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte del ácido glucónico, éste funde en los estadios iniciales (etapa A) cubriendo las partículas del molde nanométrico (partículas de carbonato sódico). A temperaturas más elevadas, tiene lugar la carbonización del ácido glucónico (etapa B) dando lugar a una matriz carbonosa que embebe las partículas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Una vez eliminado este molde mediante un fácil lavado con agua (etapa C), se obtiene una estructura compuesta por

finas paredes de carbono que delimitan un gran número de cavidades de tamaño nanométrico que son una réplica de las nanopartículas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Esta morfología se confirmó mediante observación al SEM. Las Figuras 4.3c y 4.3d muestran la morfología tipo esponja del material pre-carbonizado a 550 °C en presencia de carbonato sódico que, una vez eliminado el molde, se sometió a una segunda carbonización a 600 °C (muestra AG-600). Para obtener este tipo de estructuras es necesario utilizar una alta relación másica de la sal que actúa como molde. En este caso, una relación  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{ácido glucónico}$  de 7 es suficiente para dar lugar a una estructura continua de paredes finas de carbono (determinado en trabajos previos).

Para esta primera etapa de pre-carbonización en presencia de un endo-molde, se ha seleccionado una temperatura de carbonización de 550 °C. Esta temperatura resulta adecuada para la síntesis de carbones que van a ser dopados en una etapa posterior, ya que a esta temperatura ya han ocurrido la mayoría de las reacciones de polimerización/condensación que dan lugar al material carbonoso (Figura 4.2), mientras que el material pre-carbonizado todavía contiene un gran número de grupos funcionales que resultan beneficiosos para la fijación de heteroátomos durante el segundo tratamiento de dopado. El rendimiento de la pre-carbonización a esa temperatura fue del 23 %.

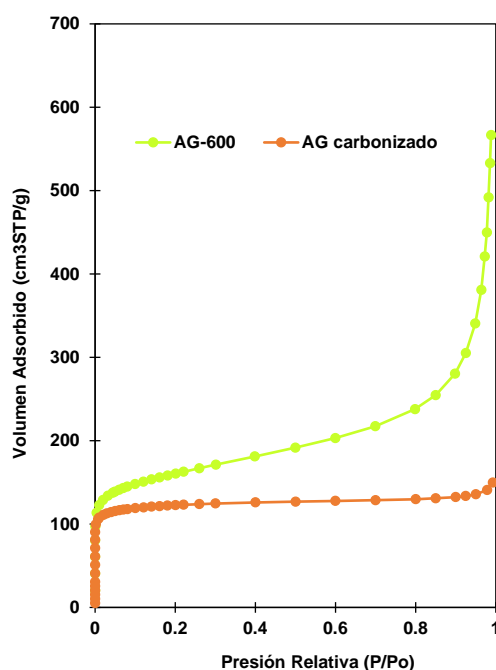
Como se detalla en la parte experimental, la mezcla del ácido glucónico y el carbonato sódico previa a la carbonización se lleva a cabo mediante la disolución acuosa de los dos ingredientes, seguido de su congelación y liofilización. Este procedimiento permite maximizar el grado de mezcla entre el ácido glucónico y el carbonato, imprescindible para un endo-moldeo efectivo, así como limitar el tamaño de las partículas de carbonato sódico (y por tanto de las nanocavidades en el material 3D de carbono) a un tamaño de unos 50 – 100 nm.<sup>63</sup> Cabe mencionar que la simple mezcla física de los componentes daría lugar a un material heterogéneo con cavidades mucho mayores, que se traducirían en un elevado volumen muerto de electrodo. Este volumen tendría que ser rellenado por un exceso de electrolito que implicaría una disminución importante de la capacidad del dispositivo en términos gravimétricos y volumétricos.

Cabe destacar que solamente es necesario lavar con agua el producto pre-carbonizado para eliminar completamente el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Las Figuras 4.3e y 4.3f muestran el análisis de EDX de AG-600, demostrando la ausencia de sustancias inorgánicas. Esto supone una ventaja operativa y también desde el punto de vista medioambiental, ya que los moldes utilizados comúnmente en estrategias de endo-moldeo, como óxidos de silicio, calcio o magnesio, requieren de ácidos o bases corrosivas y tóxicas para su eliminación.<sup>69</sup>

La textura de estos materiales se estudió con mayor detalle a través de ensayos de adsorción de  $\text{N}_2$ . En la Figura 4.4 se muestran las isotermas de adsorción correspondientes a las muestras carbonizadas a 600 °C con y sin molde. Se puede observar que ambos materiales poseen una baja cantidad de microporos (típicos de los procesos de carbonización), que no se ve alterada significativamente por el empleo del molde (0.18  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  para AG carbonizado y 0.23  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  para AG-600). Como consecuencia de esta microporosidad, los materiales presentan valores moderados de área superficial específica (480  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  para AG carbonizado y 593  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  para AG-600). La presencia de cierta microporosidad se ha relacionado con una mejor accesibilidad de los cationes de sodio a los sitios de inserción,<sup>44</sup> mientras que una concentración elevada de estos microporos (y,

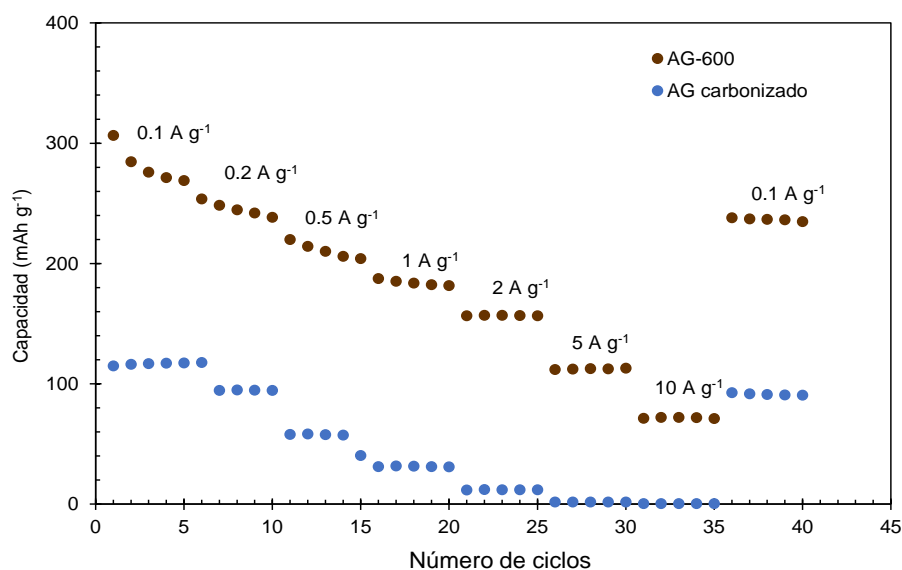


por tanto, una elevada área superficial) da lugar a una importante pérdida irreversible de sodio durante el primer *sodiado* debido a la formación de la interfase de electrolito sólido, SEI. En AG-600 (muestra preparada con el molde de carbonato sódico), a diferencia del ácido glucónico carbonizado directamente, se observa cierta adsorción de N<sub>2</sub> a presiones relativas medias-altas, lo cual es indicativo de la presencia de mesoporos. A las presiones relativas más altas, la isoterma de AG-600 muestra un aumento abrupto en la cantidad de nitrógeno adsorbido, que revela la presencia de un gran número de macroporos. Este análisis corrobora que la estructura 3D tipo esponja de AG-600 presenta cavidades nanométricas en el rango de los mesoporos/macroporos debidas al efecto del molde. Como se ha mencionado en la Introducción, este tipo de estructura resulta beneficiosa para el almacenamiento de sodio, ya que los mesoporos actúan como canales de difusión a través de la estructura del material de carbono y los macroporos sirven como reservorios de electrolito.



**Figura 4.4.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los materiales de carbono con y sin molde de carbonato sódico (AG-600 y AG carbonizado, respectivamente).

Se prepararon electrodos a partir de las muestras preparadas con y sin molde, y se analizó su capacidad de almacenamiento de sodio a distintas densidades de corriente entre 0.1 y 10 A g<sup>-1</sup>. La muestra con molde presenta una capacidad máxima de 307 mAh g<sup>-1</sup> a 0.1 A g<sup>-1</sup> frente a 108 mAh g<sup>-1</sup> de la muestra sin molde (Figura 4.5). A altas corrientes, AG-600 conservó una capacidad de 72 mAh g<sup>-1</sup> a 10 A g<sup>-1</sup> y, en cambio, el ácido glucónico carbonizado directamente muestra capacidad nula a partir de 5 A g<sup>-1</sup>. Estos resultados confirman el efecto beneficioso de la estructura tipo esponja que permite el almacenamiento de una mayor cantidad de iones de sodio, y su mejor difusión a altas densidades de corriente.



**Figura 4.5.** Evolución de la capacidad reversible (*de-sodiado*) con el incremento de la densidad de corriente para AG-600 y ácido glucónico carbonizado.

Una vez que se obtuvo el material de carbono con la estructura tipo esponja deseada, se procedió a estudiar su funcionalización con grupos funcionales de azufre.

## 4.2. Efecto del dopado con azufre

Con el objeto de mejorar sus propiedades electroquímicas, los materiales de carbono se sometieron a un dopado con azufre, que consistió en la carbonización del material pre-carbonizado (ya con estructura tipo espuma) en presencia de azufre elemental (Figura 4.1, etapa D). Durante este calentamiento, a temperaturas por encima de los 200 °C, los anillos de S<sub>8</sub> ya se han transformado en radicales libres lineales que interaccionan con el material pre-carbonizado (todavía rico en grupos funcionales),<sup>70</sup> dando lugar a enlaces covalentes C-S que se mantienen al final del proceso de carbonización. El azufre que no ha reaccionado con el material carbonoso se evapora durante el calentamiento (temperatura de evaporación del azufre: 445 °C), por lo que no es necesaria una etapa final de purificación del carbón dopado. La etapa de pre-carbonización previa al dopado con azufre resulta imprescindible para conseguir el material de carbono deseado, ya que la carbonización directa de una mezcla de ácido glucónico, carbonato sódico y azufre elemental dio lugar a un producto totalmente soluble en agua y ningún residuo sólido carbonoso.

Como se puede ver en la Tabla 4.1, el rendimiento de la carbonización a 600 °C (correspondiente al segundo tratamiento térmico) de la muestra sin dopar es del 79 %. Este rendimiento es debido a la pérdida de masa que se sigue produciendo desde 550 a 600 °C (Figura 4.2). En cambio, la muestra dopada con azufre a 600 °C se obtiene con un rendimiento del 106 %. Este incremento en la masa del material indica que ha tenido lugar la incorporación de un número significativo de átomos de azufre mediante la formación de enlaces covalentes C-S (el S que no reacciona con el carbono se evapora completamente durante el proceso). El análisis elemental realizado sobre la muestra AGS-

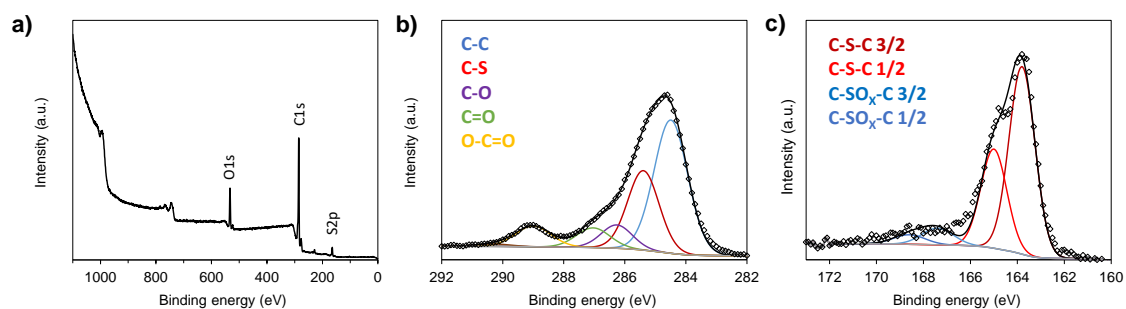
600 confirma la fijación de un elevado número de heteroátomos de azufre, que representan un 13 % de la masa del material dopado (Tabla 4.1). Es importante señalar que un primer beneficio que se puede observar del dopado con S es el aumento de la conductividad eléctrica, propiedad de los materiales importante en aplicaciones electroquímicas. Así, como se puede ver en la Tabla 4.1, el dopado con S lleva a un incremento del 150 % de la conductividad electrónica.

**Tabla 4.1.** Características físico-químicas de los materiales de carbono sin dopar y dopado con azufre elemental.

Código muestra	Rendimiento* (%)	Contenido en S (wt%)	Conductividad eléctrica ( $S\text{ cm}^{-1}$ )
AGS-600	106	13.1	0.086
AG-600	79	0	0.034

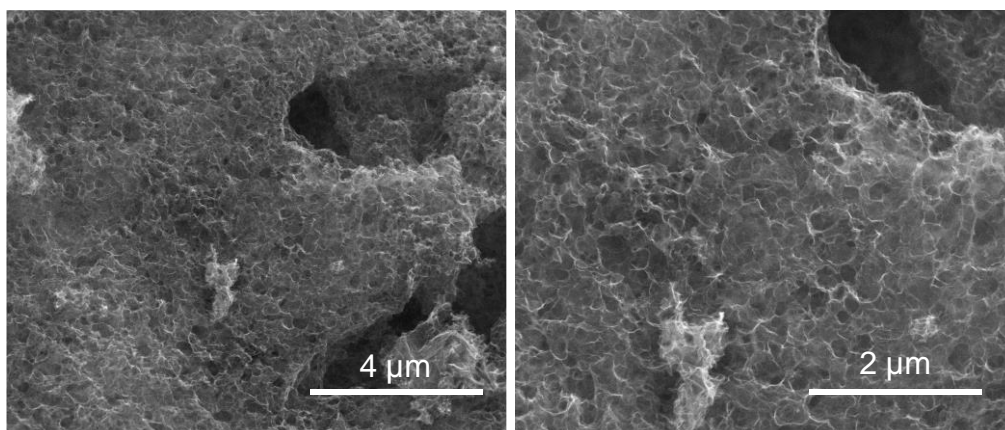
\*Rendimiento del segundo TT de dopado con S elemental

En la Figura 4.6 se muestran espectros de XPS de AGS-600. Estos análisis confirmaron el alto grado de dopaje. La naturaleza de las funcionalidades de S se pudo ver mediante la deconvolución de los espectros individuales de alta resolución. De este modo, la deconvolución del espectro S 2p de AGS-600 (Figura 4.6c) muestra que los heteroátomos de azufre existen principalmente como enlaces C-S-C característicos del anillo de tiofeno ( $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  doblete a 163.8 y 165.0 eV) y, en menor proporción, como grupos oxidados C-SO<sub>x</sub>-C. Esta estructura química es relevante para materiales de carbono utilizados en el almacenamiento de Na dado que se ha identificado a la escisión y el reordenamiento de los enlaces C-S-C como el principal mecanismo de reacción entre el S y el Na unidos covalentemente.



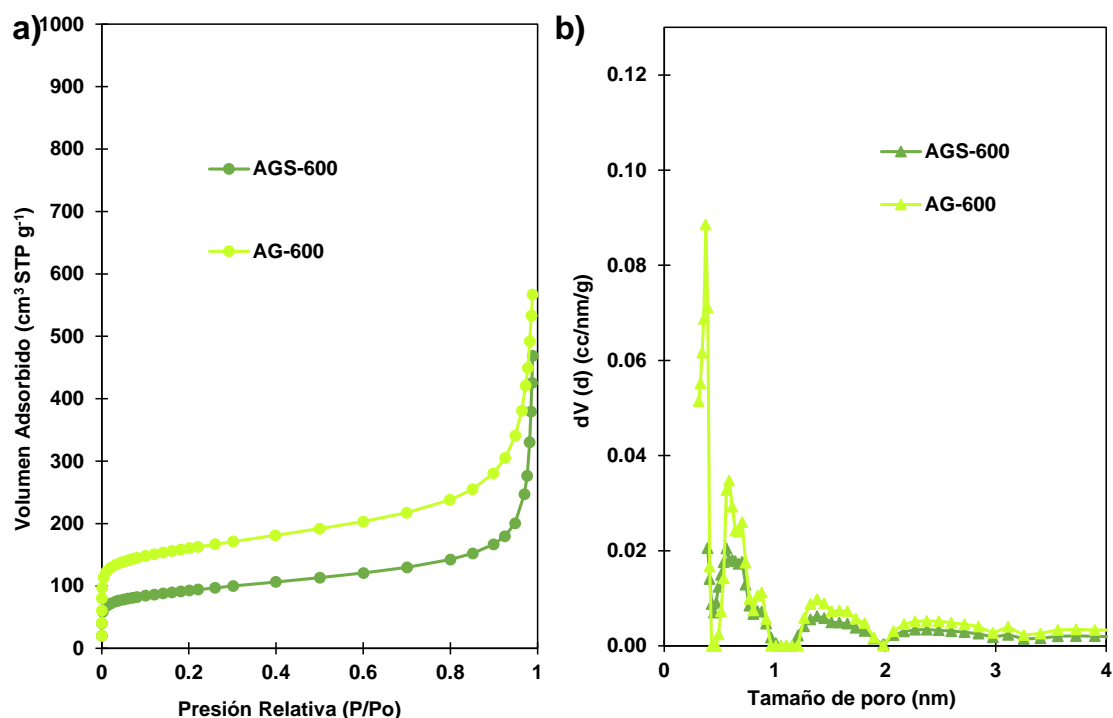
**Figura 4.6.** Espectros XPS de AGS-600: a) general, b) C1s y su deconvolución, y c) S2p y su deconvolución.

El tratamiento con azufre no modifica la morfología tipo esponja, como se puede deducir de la comparación entre las Figuras 4.3 (c y d) y 4.5, correspondientes a las imágenes de SEM de las muestras AG-600 (sin azufre) y AGS-600 (con azufre), respectivamente.



**Figura 4.5.** Imágenes de SEM de AGS-600.

Para estudiar más detalladamente el efecto del dopado con azufre en la estructura porosa del material, se realizó también el análisis de adsorción de  $N_2$  a la muestra dopada con azufre AGS-600. Las isothermas de adsorción y los principales parámetros texturales de AGS-600 y AG-600, derivados de las isothermas, aparecen recogidos en la Figura 4.6a y la Tabla 4.2, respectivamente. Al igual que la muestra tratada sin azufre, la isoterma de AGS-600 es de tipo I-IV con una importante adsorción de nitrógeno a altas presiones relativas, lo cual indica la presencia de microporos, mesoporos y macroporos. Ambas muestras (dopada y sin dopar) presentan un bajo desarrollo textural, si bien el tratamiento con azufre viene acompañado de cierta disminución de las propiedades texturales del material. El volumen de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) disminuye tras el tratamiento con azufre de 0.23 a 0.13  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , y por tanto disminuye también el valor del área superficial BET, pasando de 593 a 337  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . El volumen total de poros presentes en las paredes de las nanocavidades ( $V_{\text{p0.9}}$ ) disminuye también de 0.43 a 0.26  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ . La distribución de tamaño de poros de las muestras dopada y sin dopar son similares (Figura 4.6b), si bien la muestra dopada presenta una concentración ligeramente menor de poros en todo el rango de tamaños de poro.

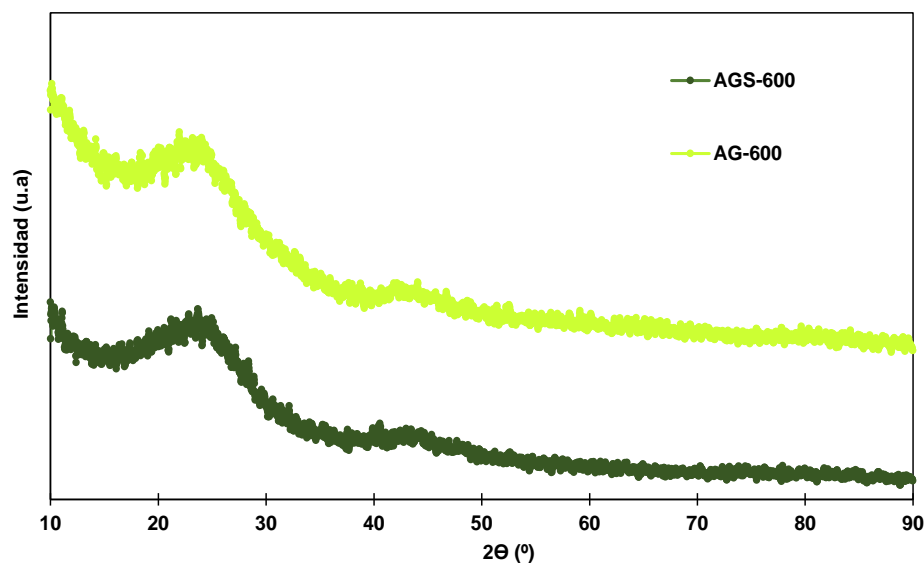


**Figura 4.6.** a) Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y b) distribución de tamaño de poros de los materiales de carbono dopados con azufre (AGS-600) y sin dopar (AG-600).

**Tabla 4.2.** Características texturales y estructurales de los materiales de carbono con y sin dopado con azufre elemental.

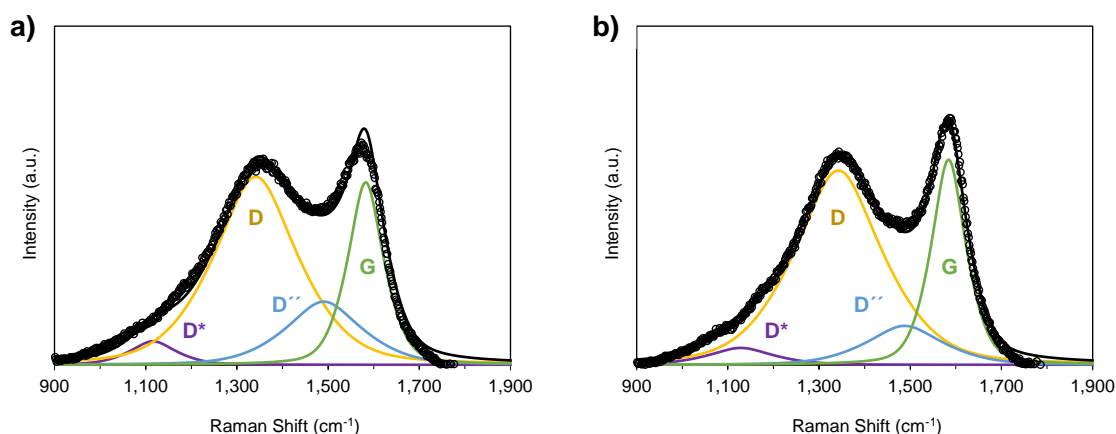
Código muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p0.9</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>002</sub> (nm)	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
AGS-600	337	0.26	0.13	0.378	2.43
AG-600	593	0.43	0.23	0.371	2.39

La microestructura de los materiales se analizó mediante difracción de rayos X. Los difractogramas correspondientes a ambas muestras presentan un pico ancho y de baja intensidad a  $2\theta = 24^\circ$  correspondiente al plano de difracción (002) (Figura 4.7). Este tipo de difractogramas es típico de materiales de carbono desordenados con una estructura turbostrática. La distancia media entre planos,  $d_{002}$ , calculada mediante aplicación de la Ley de Bragg a esta banda resultó de  $\sim 0.37$  y  $\sim 0.38$  nm para las muestras AG-600 y AGS-600, respectivamente (Tabla 4.2). Este pequeño aumento de la distancia media entre las láminas gráficas se asocia frecuentemente al dopado de carbones con átomos de S (con un tamaño mayor que los de carbono), que provocan una mayor distorsión y separación entre láminas. El *scattering* registrado en ambos difractogramas a los valores más bajos de  $2\theta$  está asociado a la presencia de microporos.



**Figura 4.7** Espectros de difracción de rayos X para las muestras con (AGS-600) y sin azufre (AG-600). Por claridad, el difractograma de la muestra AG-600 ha sido desplazado verticalmente 100 a.u.

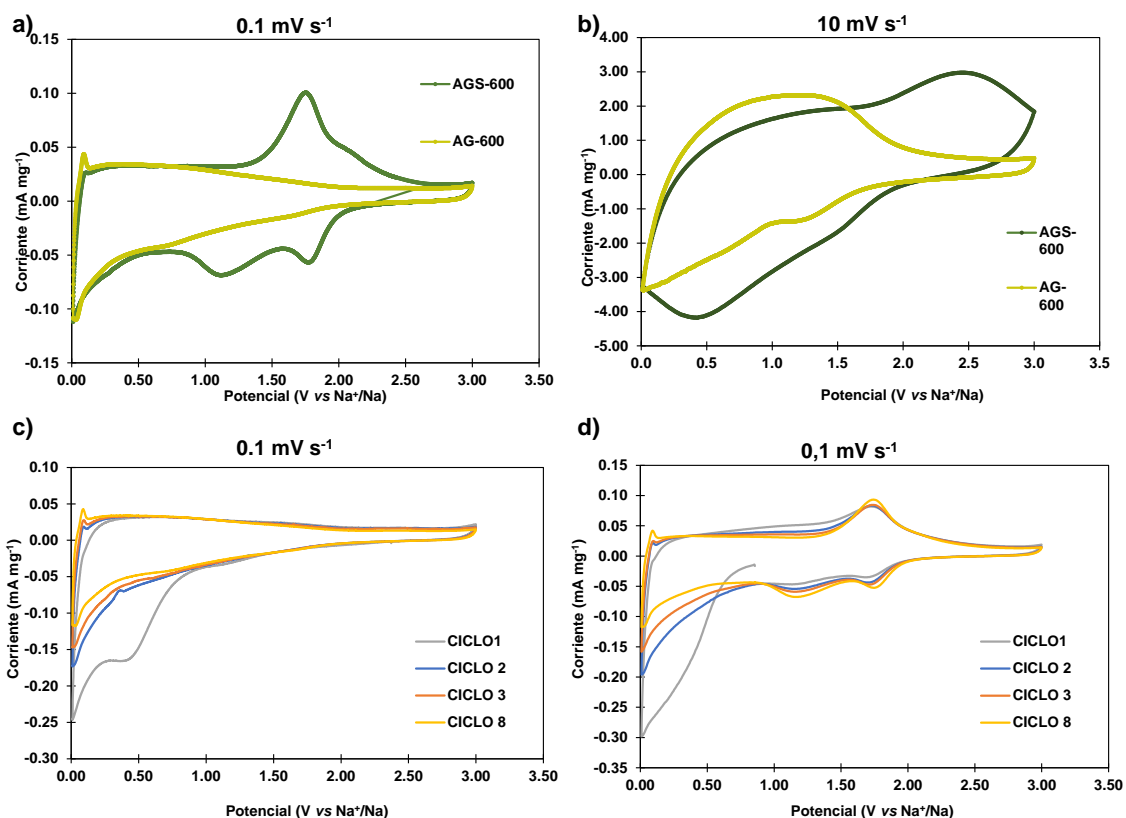
Los espectros Raman correspondientes a las muestras con y sin azufre se muestran en la Figura 4.8, junto con las correspondientes deconvoluciones en cuatro bandas: D\*, D, D'' y G. En materiales desordenados, la banda G (en el rango de  $1500-1630\text{ cm}^{-1}$ ) se corresponde con el modo de simetría  $E_{1g}$  y se debe a la vibración de estiramiento de los enlaces  $sp^2$ . Por otro lado, la banda D responde al modo de relajación de simetría  $A_{1g}$  y solo está presente en materiales con cierto grado de desorden. La banda D se origina por la presencia de clústeres de anillos aromáticos de seis átomos de carbono. En materiales desordenados, como es el caso de estos carbones, el aumento de la banda D se corresponde con un mayor tamaño de los clústeres aromáticos, por lo que indica un aumento en el ordenamiento, al contrario que en el caso de materiales gráficos. Por otro lado, el estrechamiento de las bandas D y G corrobora esto.<sup>71</sup> La deconvolución del espectro de primer orden ( $900 - 1900\text{ cm}^{-1}$ ) mostró la presencia de dos bandas adicionales: la banda D'', la cual se encontró entre las bandas G y D a  $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  y que representa la fracción de carbono amorfo y defectos intersticiales, y la banda D\*, a  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  que se relaciona con los enlaces  $sp^2-sp^3$  en los bordes.<sup>72</sup> La relación de áreas  $I_D/I_G$  es una medida del grado de ordenamiento en materiales de carbono. La cuantificación de la relación  $I_D/I_G$  en estos materiales da valores de 2.43 para AGS-600 y 2.39 para AG-600 (Tabla 4.2.), lo que indica que la muestra dopada con S presenta una ligera disminución del orden debido a un mayor número de defectos.



**Figura 4.8.** Espectro Raman de primer orden de las muestras (a) AGS-600 y (b) AG-600

Una vez caracterizados los parámetros físico-químicos más importantes de estos materiales, se procedió a su caracterización electroquímica como ánodos en semiceldas de SICs. Para ello, y como se describe en la parte experimental, se montaron pilas de botón empleando sodio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia, y 1 M NaClO<sub>4</sub> en una mezcla de carbonato de etileno:carbonato de dietilo (EC:DEC, 1:1 en volumen) como electrolito. Los voltamogramas, registrados a una baja velocidad de barrido de potencial de 0.1 mV s<sup>-1</sup> correspondientes a AGS-600 y AG-600 se muestran en la Figura 4.9a. El voltamograma de AG-600 es casi-rectangular para potenciales > 0.1-0.2 V, indicando un comportamiento pseudocapacitivo correspondiente a la adsorción de Na en defectos estructurales (i.e., grupos funcionales oxigenados, extremos de planos basales, vacantes, etc.), mientras que para potenciales < 0.1-0.2 V muestra un pequeño pico característico de un proceso faradaico atribuido a la inserción de sodio entre capas grafénicas. La muestra dopada con S, AGS-600, presenta adicionalmente dos pares bien definidos de señales redox a 1.77/1.12 V y 2.08/1.78 V, atribuidas a las reacciones redox entre los heteroátomos de azufre y el sodio.<sup>73</sup> Al aumentar la velocidad de barrido de potencial 100 veces (Figura 4.9b), estos procesos redox se siguen observando, lo que indica que el azufre sigue siendo electroquímicamente activo a las altas densidades de corriente a las que operan los electrodos de SICs.

Como se puede observar en las Figura 4.9c y 4.9d, durante el primer *sodiado* desde su potencial de circuito abierto, los voltamogramas muestran un pico de reducción irreversible a potenciales < 0.5 V que se adscribe a la descomposición del electrolito y a la formación de la capa SEI en la superficie del electrodo. Esta señal desaparece en los siguientes ciclos.



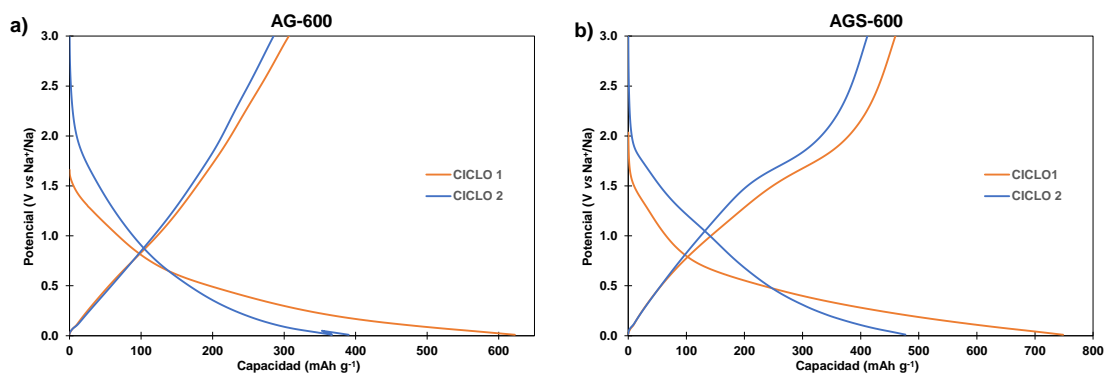
**Figura 4.9.** Voltamogramas de (a) AGS-600 y AG-600 a  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ , (b) de AGS-600 y AG-600 a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , (c) de AGS-600 durante los ciclos 1, 2, 3 y 8 a  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  y (d) de AG-600 durante los ciclos 1, 2, 3 y 8 a  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ .

La capacidad de almacenamiento de sodio de estos materiales se estudió mediante ensayos galvanostáticos de carga y descarga. Las Figuras 4.10a y 4.10b muestran los perfiles de potencial de carga (*de-sodiado*) y descarga (*sodiado*) correspondientes a los dos primeros ciclos de AG-600 y AGS-600. En concordancia con los experimentos de CV, durante el primer *sodiado* de cada muestra a  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  se observa una capacidad extra irreversible, correspondiente a la formación de la capa SEI. Los valores de ICE calculados a partir de las capacidades del primer *sodiado* y *desodiado* resultaron de 49% para AG-600 y 62% para AGS-600. La mayor ICE calculada es para la muestra dopada con S. Un ICE alto es indicativo de menos reacciones secundarias en la superficie del electrodo y un bajo consumo inicial de electrolito, que es un requisito crítico para los materiales anódicos.<sup>74,75</sup> Esto es especialmente relevante en el caso de condensadores de ion-Na, ya que ese aporte extra de iones  $\text{Na}^+$  tendrá que ser realizado por el electrolito, lo que lleva a su agotamiento progresivo con el ciclado.

Si se comparan los perfiles de *sodiado* de ambas muestras durante el segundo ciclo, se pueden observar claras diferencias. Así, la muestra dopada con azufre almacena más sodio a potenciales elevados que AG-600. Además, en el perfil de AGS-600 se observan dos *pseudo-plateaus* en torno a 1.5 y 0.7 V que se pueden adscribir a los procesos redox entre el Na y los grupos funcionales de azufre ya identificados en el ensayo de voltametría cíclica. Así, a un potencial de 1 V la muestra AGS-600 ya presenta una capacidad de *sodiado* de  $140 \text{ mAh g}^{-1}$  en el segundo ciclo (Figura 4.10b), mientras que AG-600

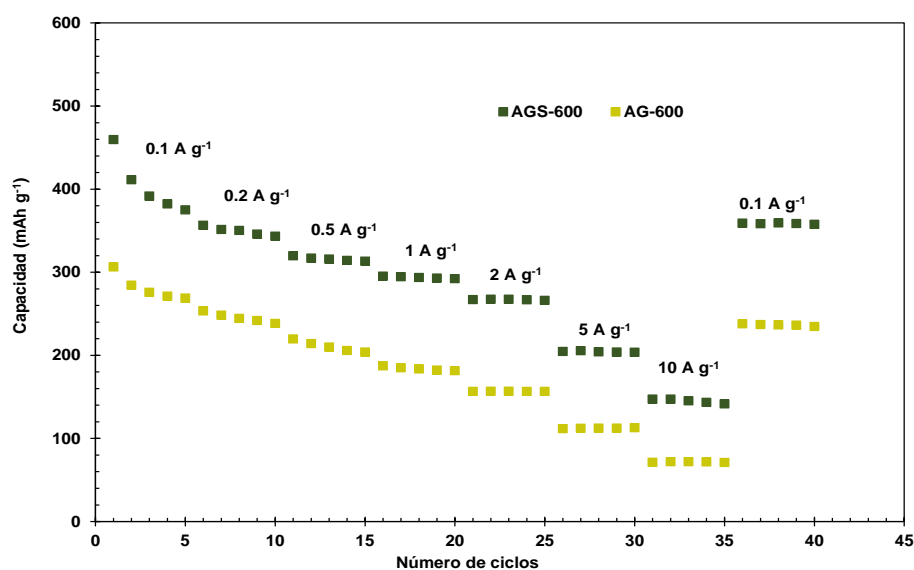


solamente  $88 \text{ mAh g}^{-1}$  (Figura 4.10b). La curva de *de-sodiado* de AGS-600 presenta un *plateau* entre 1.5 y 2 V que tampoco se observa en la de AG-600 y que, de nuevo, está en acuerdo con los CVs de la Figura 4.9a.



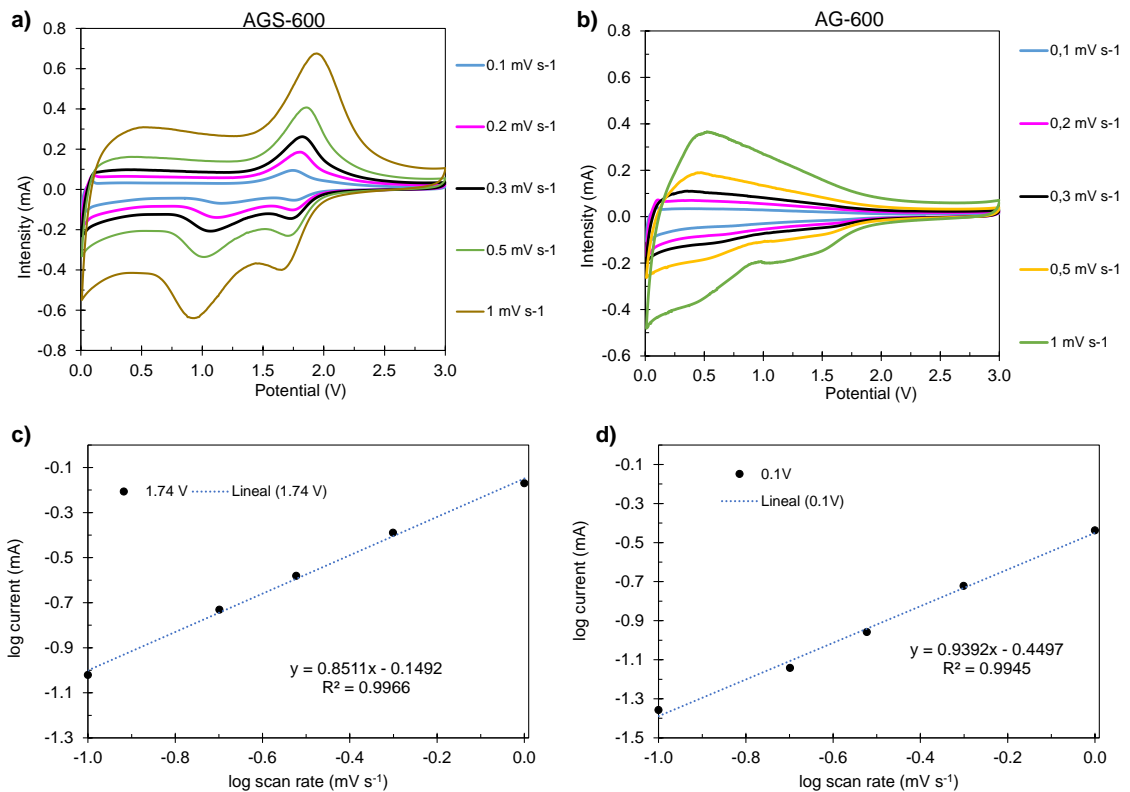
**Figura 4.10.** Perfiles de potencial a  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  durante el primer y segundo ciclo para (a) AG-600 y (b) AGS-600.

En la Figura 4.11 se muestra la evolución de la capacidad reversible de *de-sodiado* con la densidad de corriente para cada uno de los dos materiales. La muestra dopada con S supera ampliamente en capacidad a la muestra sin dopar en todo el rango de densidades de corriente estudiadas. A bajas corrientes, AGS-600 alcanza una capacidad máxima de  $460 \text{ mAh g}^{-1}$ , mientras que AG-600 es capaz de suministrar una capacidad máxima de  $307 \text{ mAh g}^{-1}$ . La muestra dopada muestra una buena retención de la capacidad al aumentar la velocidad de carga y descarga, proporcionando  $147 \text{ mAh g}^{-1}$  a una alta densidad de corriente de  $10 \text{ A g}^{-1}$ , que es más del doble de la proporcionada por el material no dopado (de  $71 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Esta mejor retención de la capacidad con el aumento de la densidad de corriente se puede atribuir a la mejora del transporte tanto electrónico como iónico en AGS-600 debido a su mayor conductividad eléctrica (Tabla 4.1) y distancia entre planos (Tabla 4.2).



**Figura 4.11.** Evolución de la capacidad reversible (*de-sodiado*) con el incremento de la densidad de corriente para AGS-600 y AG-600.

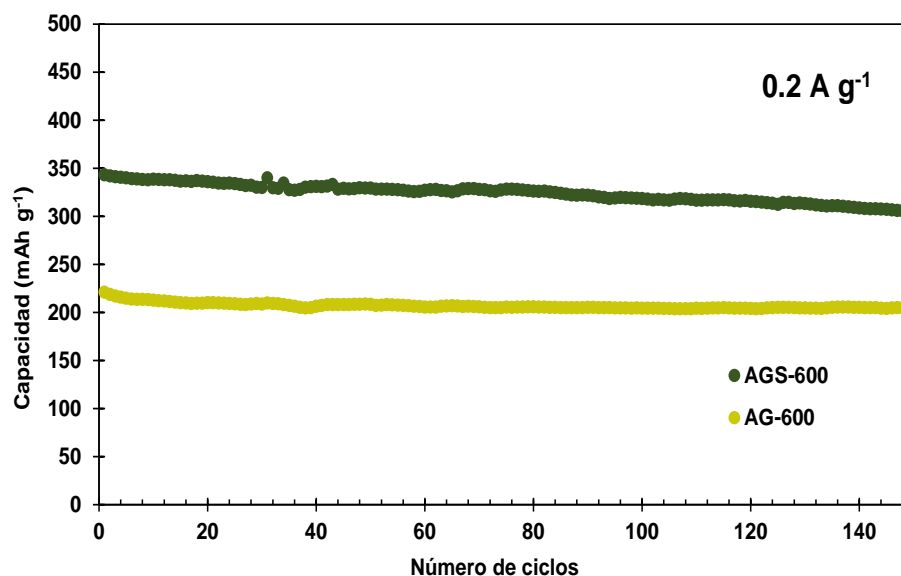
El mecanismo de almacenamiento de sodio en las muestras dopada y sin dopar se estudió mediante experimentos de voltametría cíclica a distintas velocidades de barrido de potencial (Figuras 4.12a y 4.12b). Mediante el ajuste de la corriente generada ( $i$ ) en el experimento de CV con la velocidad de barrido de potencial ( $v$ ) a través de la ley de potencia ( $i = k v^b$ , donde  $k$  y  $b$  son parámetros ajustables), es posible explicar la naturaleza del mecanismo de almacenamiento de sodio dominante en función de su cinética. Así, un valor de  $b = 0.5$  indica un proceso controlado por difusión, y un valor de  $b = 1$  es indicativo de un mecanismo pseudocapacitivo. Lo ideal para los ánodos destinados a trabajar a velocidades de *sodiado/de-sodiado* moderadas o rápidas es una alta contribución de mecanismos pseudocapacitivos superficiales. El análisis aplicado al pico de oxidación a 1.74 V de AGS-600 y el pico a 0.1 V de AG-600 se muestra en las Figuras 4.12c y 4.12d, respectivamente. Las muestras con y sin dopado con azufre muestran un mecanismo mayoritariamente pseudocapacitivo y que no está controlado por la difusión, siendo el parámetro  $b = 0.85$  y  $b = 0.94$ , respectivamente. Estos resultados apoyan el rápido y fácil acceso a los centros activos en ambos materiales debido a su estructura 3D de esponja compuesta por finas paredes de carbono.



**Figura 4.12.** (a), (b) CVs a distintas velocidades de barrido de potencial para AGS-600 y AG-600, respectivamente; y (c), (d) determinación del valor del parámetro  $b$  a 1.74 V y a 0.1 V para AGS-600 y AG-600, respectivamente.

La muestra dopada con azufre presentó además una excelente ciclabilidad como revela la Figura 4.13, proporcionando una alta capacidad ( $305 \text{ mAh g}^{-1}$ ) al cabo de 150 ciclos de carga/descarga a  $0.2 \text{ A g}^{-1}$ , que se corresponde con una retención del 89 % con respecto a la capacidad inicial. Estos resultados nos indican que la actividad

electroquímica de los grupos funcionales de S no solo es altamente reversible (las eficiencias coulombicas de los ciclos de carga-descarga posteriores a la inicial son de aproximadamente el 100 %), sino que esta actividad se mantiene estable al cabo de numerosos ciclos de carga y descarga. La muestra sin dopar se mantuvo en capacidades mucho más bajas durante su ciclado en las mismas condiciones, si bien es cierto que esta muestra mostró también un comportamiento muy estable, presentando una pérdida de capacidad de tan solo el 92 % (Figura 4.13).



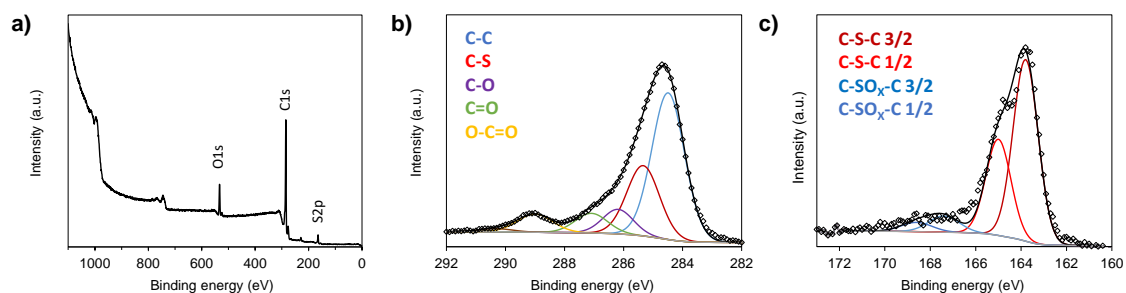
**Figura 4.13.** Estabilidad con el ciclado galvanostático a  $0.2 \text{ A g}^{-1}$  de las muestras AGS-600 y AG-600.

### 4.3. Efecto de la temperatura de dopado con azufre

Como se mencionó en la Introducción, la temperatura de tratamiento térmico es probablemente el parámetro de síntesis más importante en la preparación de materiales de carbono, ya que determina en gran medida la microestructura y la composición química de los mismos. Es bien conocido que altas temperaturas dan lugar a un mayor ordenamiento/condensación de la estructura carbonosa y a un descenso en el contenido de grupos funcionales, así como una modificación de su entorno químico. En esta sección se aborda la influencia de este importante parámetro sobre las propiedades físico-químicas de los materiales y sobre su comportamiento como ánodos de SICs. Para ello, se sintetizaron distintas muestras variando la temperatura final del tratamiento entre los 600 y los 750 °C.

Los resultados del análisis elemental, recogidos en la Tabla 4.3, revelan que el aumento de la temperatura condujo a una pérdida progresiva de los grupos de S térmicamente inestables. A pesar de ello, la muestra dopada a la temperatura más alta de 750 °C todavía retuvo un contenido notable de S de 11.54 %. Comparando los espectros XPS de las muestras sintetizadas a 750 °C (Figura 4.14) y 600 °C (Figura 4.6), se puede apreciar una disminución de la señal C-S en el espectro de C1s de alta resolución al

aumentar la temperatura de tratamiento (Figuras 4.6b y 4.14b). Los heteroátomos de azufre siguen estando principalmente como S tipo tiofeno formando enlaces C-S-C (2p3/2 y 2p1/2 doblete a 163.8 y 165.0 eV) y, en una proporción menor, como grupos C-SO<sub>x</sub>-C (Figura 4.14c). Por otro lado, el aumento de la temperatura del tratamiento de dopado produjo un aumento importante de la conductividad electrónica (de un orden de magnitud para T ≥ 700 °C), lo que concuerda con una mayor condensación/aromatización de la estructura carbonosa.



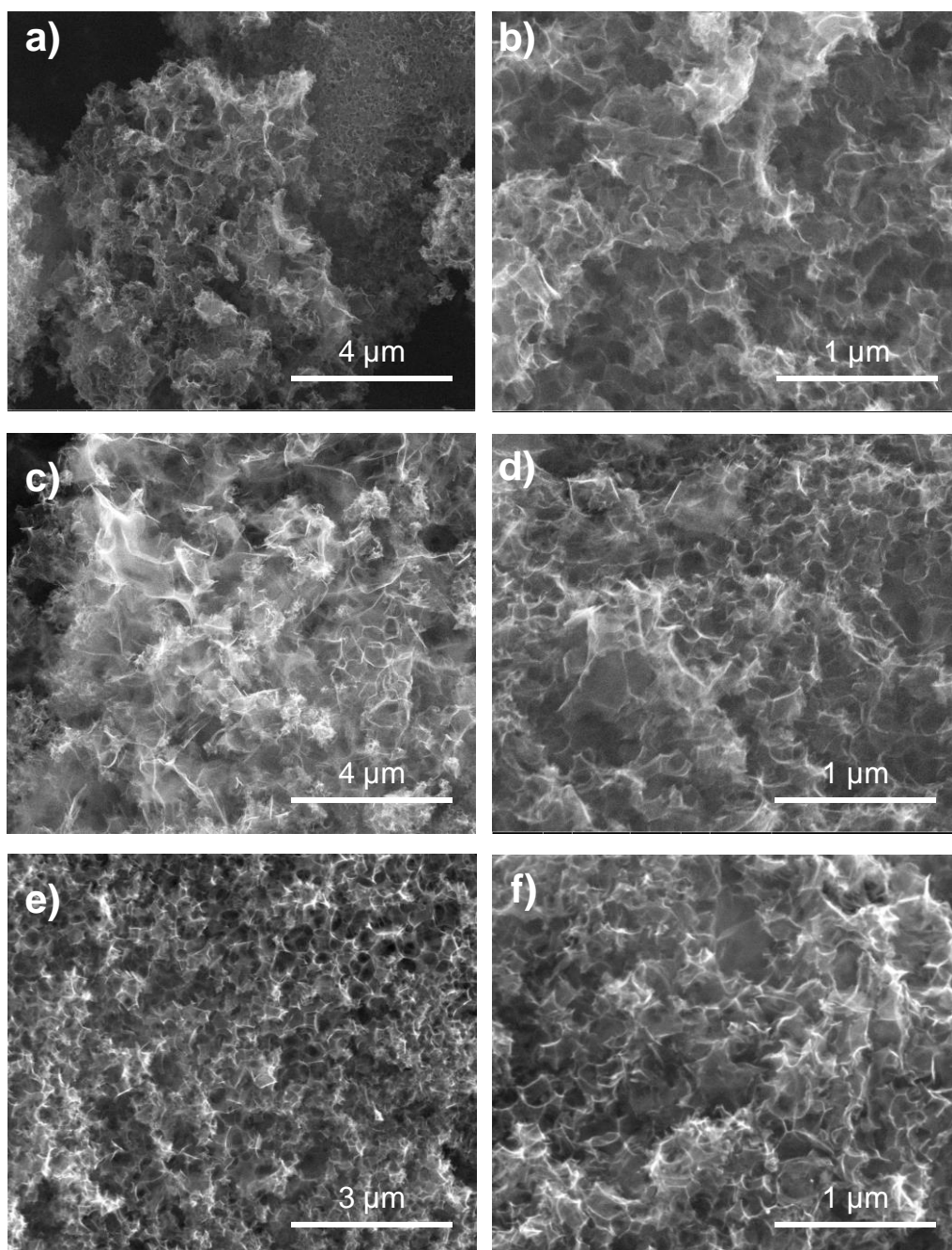
**Figura 4.14.** Espectros XPS de AGS-750: a) general, b) C1s y su deconvolución y c) S2p y su deconvolución.

**Tabla 4.3.** Características físico-químicas de los materiales de carbono para las diferentes temperaturas de tratamiento de dopado.

Código muestra	Rendimiento* (%)	Contenido en S (wt%)	Conductividad eléctrica (S cm <sup>-1</sup> )
AGS-600	106	13.1	0.086
AGS-650	99	12.8	0.083
AGS-700	100	12.7	0.197
AGS-750	96	11.5	0.462

\*Rendimiento del segundo TT de dopado con S elemental

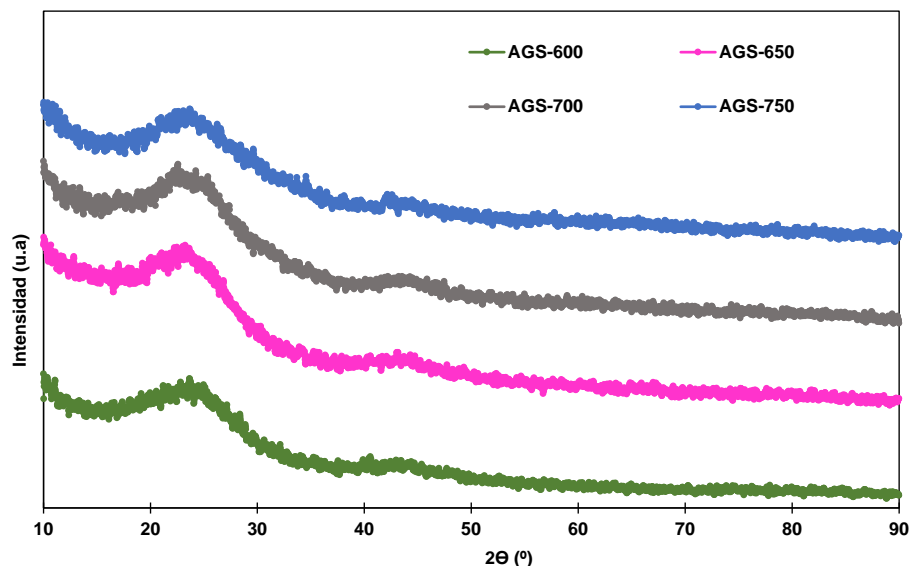
La morfología de las muestras sintetizadas a distintas temperaturas de dopado se analizó mediante observación al SEM. En las Figuras 4.5 y 4.15 se puede apreciar cómo al aumentar la temperatura de carbonización la estructura tipo esponja no se ve alterada, y se mantiene en todas las muestras.



**Figura 4.15.** Imágenes de SEM de AGS-650 (a y b), AGS-700 (c y d) y AGS-750 (e y f).

El estudio detallado de la microestructura de estos materiales se llevó a cabo mediante XRD y espectroscopía Raman. Los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras dopadas a distintas temperaturas se muestran en la Figura 4.16. Con el aumento de la temperatura de dopado, los difractogramas siguieron correspondiendo a materiales muy desordenados, con un pico (002) ancho y poco intenso, cuyo análisis mostró una disminución de la distancia entre planos desde 0.38 nm hasta casi 0.36 nm (Tabla 4.4). Esto es congruente con el menor contenido en heteroátomos y el mayor grado de condensación de las estructuras carbonosas obtenidas a mayores temperaturas. Por su parte, el análisis de los espectros Raman de la Figura 4.17 (AGS-650, AGS-700 y AGS-

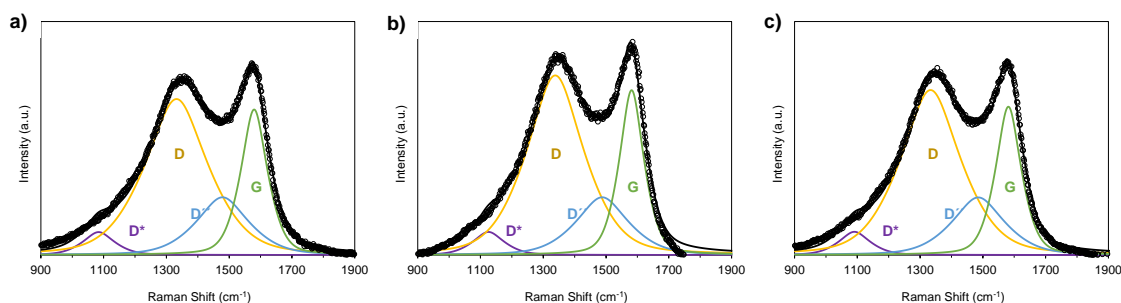
750) y la Figura 4.8a (AGS-600) condujo a valores de la relación de áreas  $I_D/I_G$  que aumentaron con la temperatura. Este mayor grado de desorden se puede explicar con el aumento de los parámetros texturales de las muestras al incrementar la temperatura de carbonización.



**Figura 4.16.** Espectros de difracción de rayos X para las muestras dopadas a las distintas temperaturas. Los difractogramas de las muestras AGS-650, AGS-700 y AGS-750 han sido desplazados verticalmente 100, 200 y 300 a.u., respectivamente.

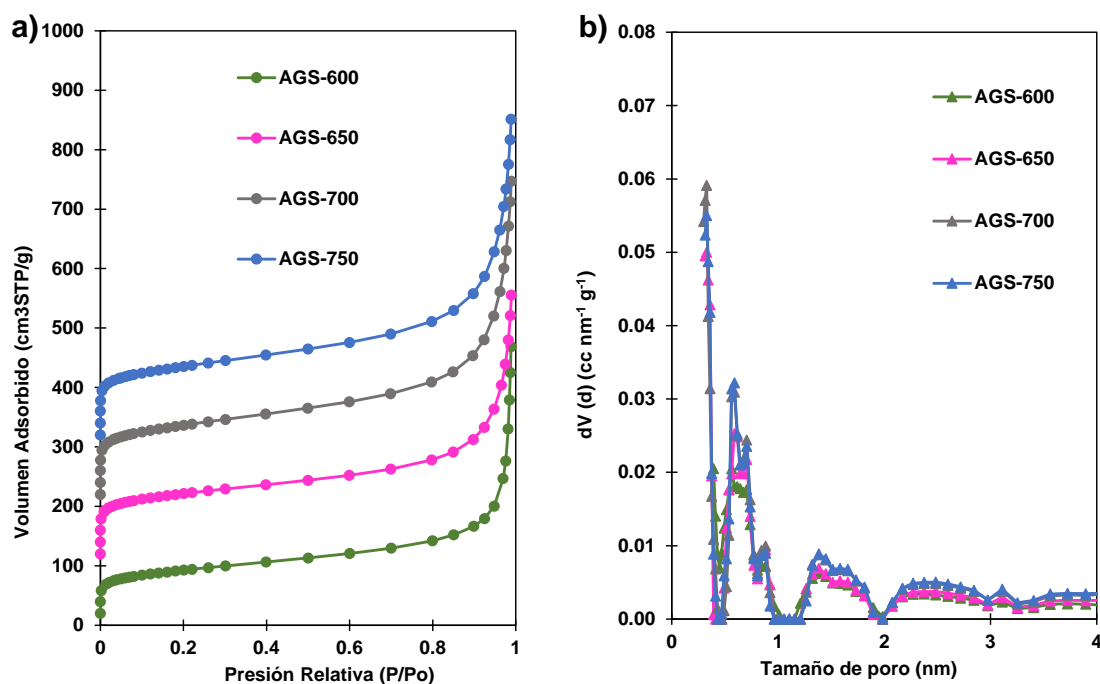
**Tabla 4.4.** Características texturales de los materiales de carbono para las diferentes temperaturas de dopado.

Código muestra	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	$V_{p0.9}$ ( $cm^3g^{-1}$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3g^{-1}$ )	$d_{002}$ (nm)	$I_D/I_G$
AGS-600	337	0.26	0.13	0.378	2.43
AGS-650	450	0.33	0.17	0.380	2.53
AGS-700	500	0.39	0.19	0.369	2.53
AGS-750	500	0.40	0.19	0.363	2.60



**Figura 4.17.** Espectros Raman de primer orden de las muestras (a) AGS-650, (b) AGS-700 y (c) AGS-750.

Las características texturales de los materiales dopados a diferentes temperaturas fueron analizadas en detalle mediante adsorción de N<sub>2</sub>. Como se puede observar en la Figura 4.18a, todos los materiales presentaron una isoterma de tipo I-IV con una pronunciada adsorción a presiones relativas cercanas a 1, indicativa de la presencia de microporos, mesoporos y macroporos, en concordancia con la estructura de esponja con nanocavidades observada en las imágenes de SEM.

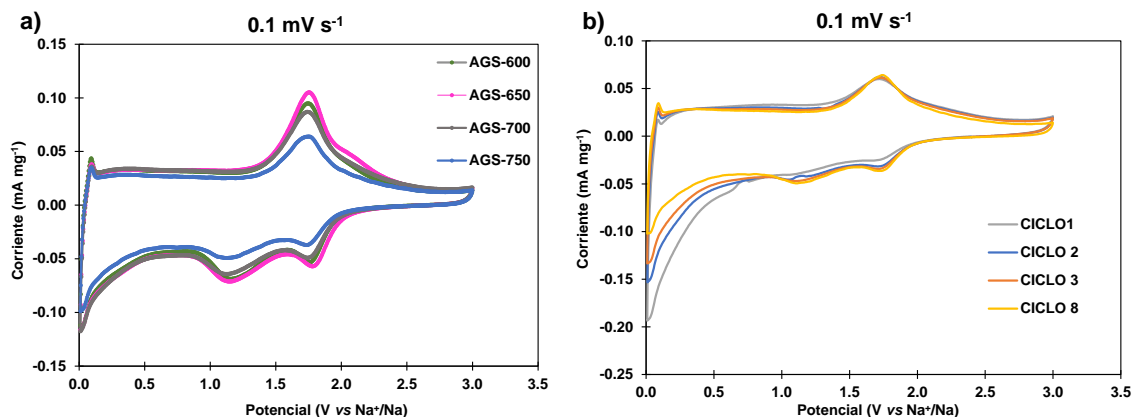


**Figura 4.18.** a) Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y b) distribución de tamaño de poros de los materiales de carbono dopados con S a diferentes temperaturas en el intervalo de 600 a 750 °C. Las isothermas de las muestras AGS-650, AGS-700 y AGS-750 han sido desplazadas verticalmente 100, 200 y 300 cm<sup>3</sup> STP g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Como se muestra en la Tabla 4.4, todos los materiales presentan unos bajos desarrollos texturales. Aun así, al aumentar la temperatura de carbonización se observa un ligero aumento de la porosidad ( $S_{\text{BET}}$  aumenta de 337 a 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y el volumen total de poros presentes en las paredes de las nanocavidades de 0.26 a 0.40 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>). Esto puede ser debido al hecho de que un tratamiento térmico a mayor temperatura da lugar a una mayor eliminación de grupos funcionales dejando atrás defectos (poros) en el material, así como desbloqueando poros cerrados.

El comportamiento electroquímico de los materiales como ánodos en semiceldas de SICs fue analizado inicialmente mediante experimentos de voltametría cíclica. La Figura 4.19a muestra las CVs obtenidas para todas las muestras a una velocidad de barrido de 0.1 mV s<sup>-1</sup>. De manera similar a AGS-600 descrita con anterioridad, independientemente de la temperatura de dopado, se sigue viendo un pequeño pico a potenciales inferiores a 0.2 V que muestra inserción entre capas grafénicas y dos pares de señales redox bien definidas a potenciales de 1.77/1.12 V y 2.08/1.78 V atribuidas a las reacciones redox entre los heteroátomos electroquímicamente activos de azufre y el sodio.<sup>76,77</sup> Con el aumento de la temperatura, estos picos redox del S se vuelven menos intensos como

consecuencia de un menor contenido en átomos de azufre. En la Figura 4.19b se pueden ver los ciclos 1, 2, 3 y 8 a  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  de la muestra sintetizada a mayor temperatura (AGS-750). Al igual que en el caso de AGS-600 (Figura 4.9e), se puede apreciar un pico de reducción irreversible a potenciales  $< 0.5 \text{ V}$  correspondiente a la formación de la capa SEI.



**Figura 4.19.** Voltamogramas de (a) todas las muestras a  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ , y (b) de AGS-750 durante los ciclos 1, 2, 3 y 8 a  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ .

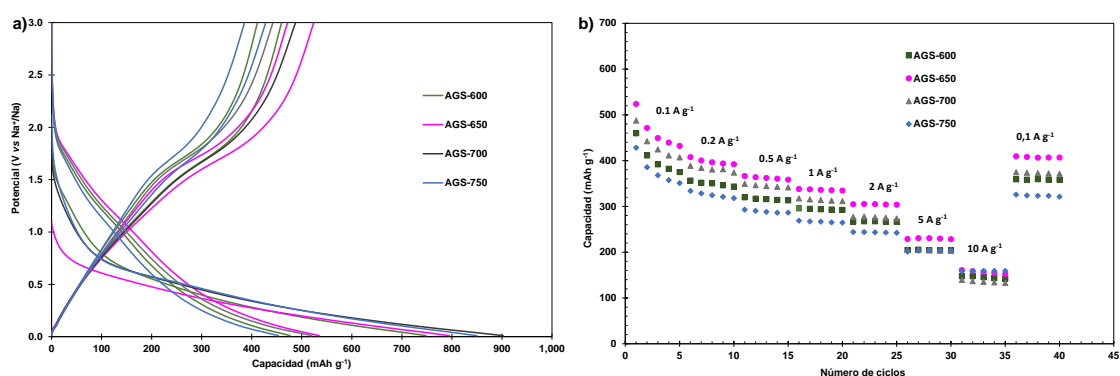
El comportamiento de *sodiado* y *de-sodiado* de los materiales de carbono preparados a distintas temperaturas entre 600 y 750 °C es estudió mediante ciclos de carga-descarga galvanostática entre 0.01 y 3.0 V (vs. Na/Na<sup>+</sup>) a diferentes densidades de corriente desde 0.1 hasta 10 A g<sup>-1</sup>. Independientemente de la temperatura de dopado, el perfil fue en pendiente, no mostrando *plateau* apreciable por debajo de 0.1 V vs. Na/Na<sup>+</sup>, pero sí dos *pseudo-plateaus* en torno a 1.5 y 0.7 V correspondientes a los procesos redox entre el Na y los grupos funcionales de azufre (Figura 4.20a). Estos *pseudo-plateaus* asociados a los procesos redox (tanto de *sodiado* como de *de-sodiado*) disminuyen al aumentar la temperatura de dopado, lo que es congruente con la disminución en el contenido de azufre de las muestras. Además, se puede apreciar como al aumentar la temperatura de dopado, los materiales comenzaron a almacenar Na a un potencial más bajo, lo que concuerda con un descenso en el número de defectos. La Figura 4.20b muestra la evolución de la capacidad de los distintos materiales con el aumento de la densidad de corriente. Claramente, la muestra dopada a 650 °C presentó la mayor capacidad reversible a densidades de corriente  $< 5 \text{ A g}^{-1}$  y la muestra carbonizada a 750 °C la menor. Sin embargo, a una alta densidad de corriente de 10 A g<sup>-1</sup>, el material AGS-750 presenta la misma capacidad que AGS-650 (147 mAh g<sup>-1</sup>), lo que es atribuible a su mayor conductividad electrónica ( $\sim 0.46$  vs.  $\sim 0.08 \text{ S cm}^{-1}$  respectivamente, Tabla 4.3). Destacar que todos estos materiales dopados con S presentan una capacidad considerablemente superior al material no dopado, AG-600, y a los encontrados en la literatura (Tabla 4.5).

**Tabla 4.5.** Capacidades reversibles de diferentes materiales dopados con heteroátomos.

Material dopado	Corriente aplicada (A g <sup>-1</sup> )	Capacidad reversible (mAh g <sup>-1</sup> )
AG-600	10	71.4

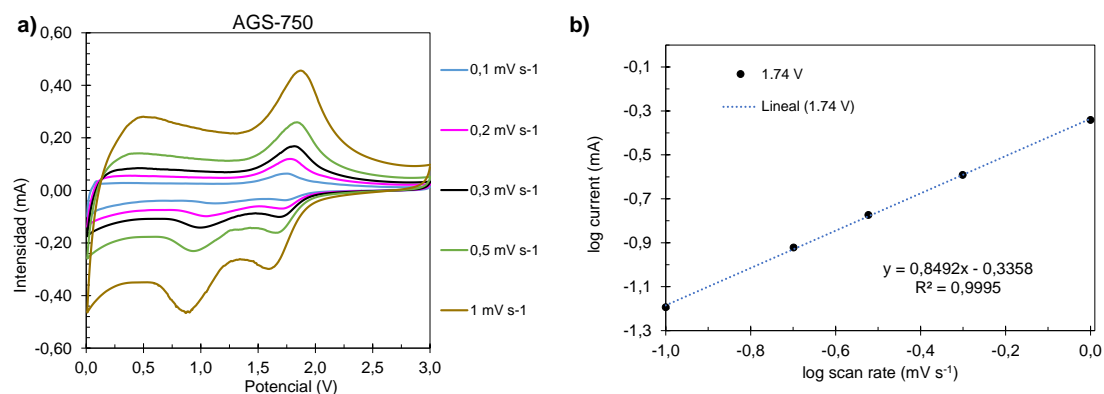


AGS-750	10	147
Cáscara de cebolleta con polvo de S <sup>57</sup>	10	133
Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (N-BCNT) <sup>58</sup>	0.05	270
Nanofibras de carbono huecas dopadas con nitrógeno <sup>61</sup>	0.5	149
Polímero en presencia de azufre elemental <sup>62</sup>	0.02	516



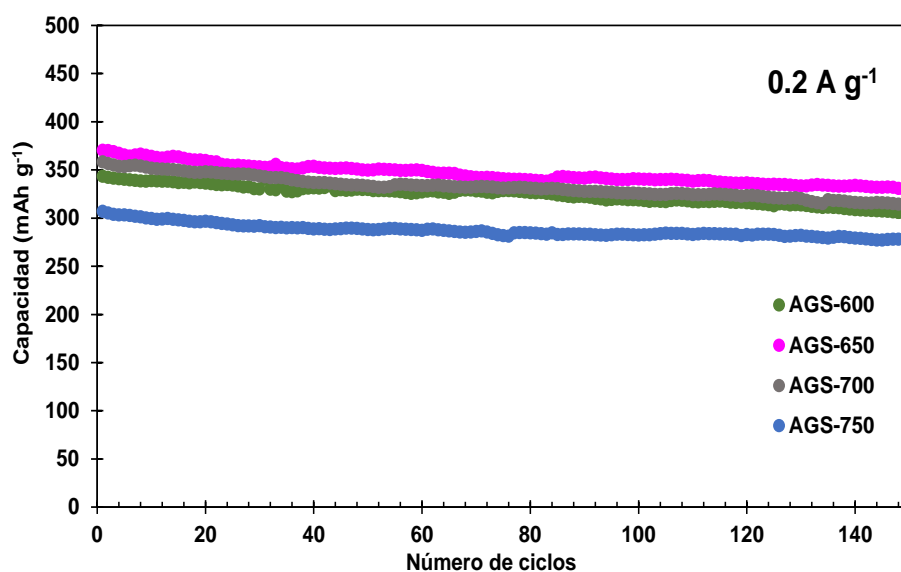
**Figura 4.20.** a) Perfiles de potencial a  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  durante el segundo ciclo para los materiales obtenidos a distintas temperaturas entre 600 y 750 °C, y b) evolución de la capacidad reversible con el incremento de la densidad de corriente para los materiales obtenidos a distintas temperaturas entre 600 y 750 °C.

El mecanismo de almacenamiento de sodio en las muestras sintetizadas a distintas temperaturas se estudió mediante experimentos de voltametría cíclica a distintas velocidades de barrido de potencial (Figura 4.21a). Comparando el análisis aplicado al pico de oxidación a 1.74 V de AGS-600 (Figura 4.12c) con el de AGS-750 (Figura 4.21b), no se observa un cambio en el parámetro  $b$  (i.e., 0.85), correspondiendo en los dos casos a un mecanismo mayoritariamente pseudocapacitivo. Esta característica refuerza que estos materiales son adecuados para su empleo como ánodos para SICs.

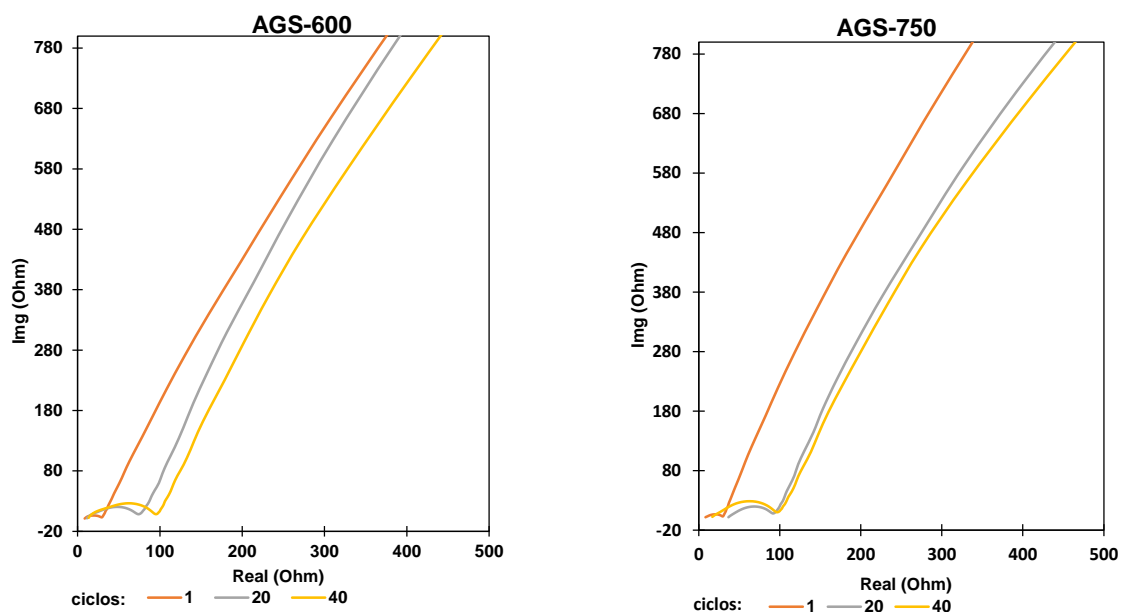


**Figura 4.21.** (a) CVs a distintas velocidades de barrido de potencial para AGS-750 y (b) determinación del valor del parámetro b a 1,74 V para AGS-750.

La Figura 4.22 muestra la estabilidad de los diferentes materiales cuando fueron sometidos a un ciclado galvanostático durante 150 ciclos a una corriente de  $0.2 \text{ A g}^{-1}$ . El aumento de la temperatura de carbonizado mejora la estabilidad de las muestras. Esto se puede explicar por análisis mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para AGS-600 y AGS-750 (Figura 4.21). La pérdida de capacidad va asociado a un aumento de la resistencia a la transferencia de carga (especialmente grande en los primeros ciclos), que se estabilizó tras 100 ciclos en la muestra a mayor temperatura.



**Figura 4.20.** Estabilidad con el ciclado galvanostático a  $0.2 \text{ A g}^{-1}$  de las muestras dopadas a distintas temperaturas entre 600 y 750 °C.



**Figura 4.21.** Diagrama de Nyquist para las muestras AGS-600 y AGS-750.

Con el estudio de la temperatura de síntesis, la muestra carbonizada a 650 °C muestra el mejor comportamiento electroquímico en términos de capacidad máxima, retención de capacidad a altas corrientes, y también una buena estabilidad con el ciclado.

## 5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas del trabajo realizado son las que se detallan a continuación:

- Se ha desarrollado un procedimiento de síntesis sostenible y respetuoso con el medio ambiente para la producción de materiales de carbono con una estructura porosa 3D tipo espuma y dopados con azufre consistente en el empleo de carbonato sódico como endo-molde, ácido glucónico como precursor de carbono y azufre elemental como dopante.
- Todos los materiales sintetizados en presencia de carbonato sódico presentan una estructura porosa de tipo espuma compuesta por paredes finas de carbono que no se ve modificada por el posterior tratamiento de dopado con azufre.
- El dopado con azufre elemental de estos materiales aumenta la concentración de centros activos para la adsorción de sodio que, además, son fácilmente accesibles gracias a los cortos caminos difusionales que proporciona esta estructura. Esto produjo una mejora en la capacidad de almacenamiento de sodio, así como en la cinética de *sodiado/desodiado*.
- La modificación de la temperatura de dopado en el intervalo de 600 a 750 °C permite optimizar el comportamiento electroquímico de los materiales.
- Independientemente de la temperatura de dopado, el mecanismo de almacenamiento de sodio en estos materiales es fundamentalmente pseudocapacitivo.
- La temperatura de dopado óptima fue 650 °C, alcanzando los valores más altos de capacidad reversible tanto a bajas (524 mAh g<sup>-1</sup> a 0.1 A g<sup>-1</sup>) como altas corrientes (161 mAh g<sup>-1</sup> a 10 A g<sup>-1</sup>) y una buena retención de la capacidad con el ciclado (319 mAh g<sup>-1</sup> tras 200 ciclos a 0.2 A g<sup>-1</sup>).
- A temperaturas superiores a 650 °C disminuye la capacidad de almacenamiento de sodio debido a la pérdida de azufre y otros grupos funcionales con el calentamiento.

## 6. TRABAJO FUTURO

Además de la preparación de materiales de carbono como ánodos de SIC, como continuación del presente trabajo se abordará la preparación de materiales de carbono adecuados para su empleo como cátodos de NIC. Estos materiales se preparan a partir del mismo precursor de carbono, y combinarán una morfología tipo esponja (que permita una rápida adsorción y desorción de los aniones del electrolito), con un alto desarrollo textural que permita maximizar la cantidad de iones electroadsorbidos. El proceso de síntesis diseñado para la preparación de estos materiales se encuentra esquematizado en la Figura 6.1. Además del precursor de carbono (ácido glucónico) y de una sal inerte que actúe como endo-molde (KCl), se empleará también un agente activante como es el  $K_2CO_3$  con el fin de generar una elevada porosidad en el material de carbono. Para lograr elevados desarrollos texturales en los materiales, se emplearán temperaturas de carbonización/activación en torno a los 800-850 °C. Los subproductos de activación y el endo-molde se eliminarán del producto de carbonización mediante simple lavado con agua.



**Figura 6.1.** Esquema del procedimiento experimental para la síntesis de los materiales de carbono para cátodos de SICs. (Fuente: elaboración propia)

Una vez que se hayan sintetizado con éxito los materiales para cátodos, se procederá al montaje de celdas completas (*full-cells*) de condensadores de ion-sodio, empleando distintos métodos de pre-sodiado de los electrodos y modulando las ventanas de potencial de cada electrodo mediante balances de masas.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. index\_en @ energy.ec.europa.eu.
2. Subramanyan K, Divya ML, Aravindan V. Dual-carbon Na-ion capacitors: progress and future prospects. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;9(15):9431-9450. doi:10.1039/d0ta12099e
3. Zhu J, Roscow J, Chandrasekaran S, et al. Biomass-Derived Carbons for Sodium-Ion Batteries and Sodium-Ion Capacitors. *ChemSusChem*. 2020;13(6):1275-1295. doi:10.1002/cssc.201902685
4. Liu H, Liu X, Wang H, et al. High-Performance Sodium-Ion Capacitor Constructed by Well-Matched Dual-Carbon Electrodes from a Single Biomass. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2019;7(14):12188-12199. doi:10.1021/acssuschemeng.9b01370
5. Li D, Ye C, Chen X, Wang S, Wang H. A high energy and power sodium-ion hybrid capacitor based on nitrogen-doped hollow carbon nanowires anode. *Journal of Power Sources*. 2018;382(September 2017):116-121. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.02.036
6. Zhang H, Hu M, Huang ZH, Kang F, Lv R. Sodium-ion capacitors with superior energy-power performance by using carbon-based materials in both electrodes. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2020;30(1):13-19. doi:10.1016/j.pnsc.2020.01.009
7. Subramanyan K, Divya ML, Aravindan V. Dual-carbon Na-ion capacitors: progress and future prospects. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;9(15):9431-9450. doi:10.1039/d0ta12099e
8. Zhao LF, Hu Z, Lai WH, et al. Hard Carbon Anodes: Fundamental Understanding and Commercial Perspectives for Na-Ion Batteries beyond Li-Ion and K-Ion Counterparts. *Advanced Energy Materials*. 2021;11(1):1-28. doi:10.1002/aenm.202002704
9. Wang M, Xia X, Zhong Y, et al. Porous Carbon Hosts for Lithium–Sulfur Batteries. *Chemistry - A European Journal*. 2019;25(15):3710-3725. doi:10.1002/chem.201803153
10. Hu YS, Lu Y. 2019 Nobel Prize for the Li-Ion Batteries and New Opportunities and Challenges in Na-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*. 2019;4(11):2689-2690. doi:10.1021/acsenerylett.9b02190
11. Ding J, Hu W, Paek E, Mitlin D. Review of Hybrid Ion Capacitors: From Aqueous to Lithium to Sodium. *Chemical Reviews*. 2018;118(14):6457-6498. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00116
12. Wang B, Gao X, Xu L, et al. Advanced Carbon Materials for Sodium-Ion Capacitors. *Batteries and Supercaps*. 2021;4(4):538-553. doi:10.1002/batt.202000291

13. Wang E, Chen M, Guo X, Chou SL, Zhong B, Dou SX. Synthesis Strategies and Structural Design of Porous Carbon-Incorporated Anodes for Sodium-Ion Batteries. *Small Methods*. 2020;4(6):1-32. doi:10.1002/smt.201900163
14. Slater MD, Kim D, Lee E, Johnson CS. Sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*. 2013;23(8):947-958. doi:10.1002/adfm.201200691
15. Weng D, Duan H, Hou Y, et al. Introduction of manganese based lithium-ion Sieve-A review. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2020;30(2):139-152. doi:10.1016/j.pnsc.2020.01.017
16. Sun Y, Guo S, Zhou H. Exploration of Advanced Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*. 2019;9(23):1-18. doi:10.1002/aenm.201800212
17. Sauvage F, Laffont L, Tarascon JM, Baudrin E. Study of the insertion/deinsertion mechanism of sodium into Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub>. *Inorganic Chemistry*. 2007;46(8):3289-3294. doi:10.1021/ic0700250
18. Ni Q, Bai Y, Wu F, Wu C. Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries. *Advanced Science*. 2017;4(3). doi:10.1002/advs.201600275
19. Xiao B, Rojo T, Li X. Hard Carbon as Sodium-Ion Battery Anodes: Progress and Challenges. *ChemSusChem*. 2019;12(1):133-144. doi:10.1002/cssc.201801879
20. Saurel D, Orayech B, Xiao B, Carriazo D, Li X, Rojo T. From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization. *Advanced Energy Materials*. 2018;8(17):1-33. doi:10.1002/aenm.201703268
21. John B, Anoopkumar V, Mercy TD. Potassium-ion batteries: Key to future large-scale energy storage? *ACS Applied Energy Materials*. 2020;3(10):9478-9492. doi:10.1021/acsaem.0c01574
22. Li D, Yuan Y, Liu J, Fichtner M, Pan F. A review on current anode materials for rechargeable Mg batteries. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020;8(4):963-979. doi:10.1016/j.jma.2020.09.017
23. Leisegang T, Meutzner F, Zschornak M, et al. The aluminum-ion battery: A sustainable and seminal concept? *Frontiers in Chemistry*. 2019;7(APR):1-21. doi:10.3389/fchem.2019.00268
24. Advanced Materials - 2020 - Ji - Recent Advances and Perspectives on Calcium-Ion Storage Key Materials and Devices.pdf.
25. Wang HF, Xu Q. Materials Design for Rechargeable Metal-Air Batteries. *Matter*. 2019;1(3):565-595. doi:10.1016/j.matt.2019.05.008
26. Chung SH, Manthiram A. Current Status and Future Prospects of Metal–Sulfur Batteries. *Advanced Materials*. 2019;31(27). doi:10.1002/adma.201901125

27. Lai NC, Cong G, Lu YC. A high-energy potassium-sulfur battery enabled by facile and effective imidazole-solvated copper catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;7(36):20584-20589. doi:10.1039/c9ta06906b
28. Kim HC, Huh S. Porous carbon-based supercapacitors directly derived from metal-organic frameworks. *Materials*. 2020;13(18). doi:10.3390/MA13184215
29. Yin J, Zhang W, Alhebshi NA, Salah N, Alshareef HN. Synthesis Strategies of Porous Carbon for Supercapacitor Applications. *Small Methods*. 2020;4(3). doi:10.1002/smtd.201900853
30. B.E. Conway. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. 1st ed. Springer New York, NY; 1999. doi:https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6
31. Robert H. Crabtree. *Energy Production and Storage: Inorganic Chemical Strategies for a Warming World.*; 2010.
32. Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Portet C, Simon P, Taberna PL. Anomalous increase in carbon at pore sizes less than 1 nanometer. *Science (1979)*. 2006;313(5794):1760-1763. doi:10.1126/science.1132195
33. Lewandowski A, Olejniczak A, Galinski M, Stepniak I. Performance of carbon-carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2010;195(17):5814-5819. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.03.082
34. Kirchner B, Perlt E. *Ionic Liquids II*.
35. Zhang H, Xu X, Wang H, et al. Lithium Ion Capacitor with Identical Carbon Electrodes Yields 6 s Charging and 100 000 Cycles Stability with 1% Capacity Fade. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2019;7(2):2867-2877. doi:10.1021/acssuschemeng.8b06693
36. Management T. A Comprehensive Review of Lithium-Ion Capacitor Technology : Published online 2022.
37. Yang J, Zhai Y, Zhang X, et al. Perspective on Carbon Anode Materials for K<sup>+</sup> Storage: Balancing the Intercalation-Controlled and Surface-Driven Behavior. *Advanced Energy Materials*. 2021;11(29). doi:10.1002/aenm.202100856
38. Ding J, Wang H, Li Z, et al. Peanut shell hybrid sodium ion capacitor with extreme energy-power rivals lithium ion capacitors. *Energy and Environmental Science*. 2015;8(3):941-955. doi:10.1039/c4ee02986k
39. Batteries Supercaps - 2021 - Zhang - Sodium-Ion Capacitors Recent Development in Electrode Materials.pdf.
40. Yin J, Zhang W, Alhebshi NA, Salah N, Alshareef HN. Synthesis Strategies of Porous Carbon for Supercapacitor Applications. *Small Methods*. 2020;4(3). doi:10.1002/smtd.201900853



41. Advanced Energy Materials - 2021 - Cai - Comprehensive Understanding of Sodium-Ion Capacitors Definition Mechanisms (1).pdf.
42. Sevilla M, Mokaya R. Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage. *Energy and Environmental Science*. 2014;7(4):1250-1280. doi:10.1039/c3ee43525c
43. Wang J, Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(45):23710-23725. doi:10.1039/c2jm34066f
44. Sevilla M, Díez N, Fuertes AB. More Sustainable Chemical Activation Strategies for the Production of Porous Carbons. *ChemSusChem*. 2021;14(1):94-117. doi:10.1002/cssc.202001838
45. Irisarri E, Ponrouch A, Palacin MR. Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015;162(14):A2476-A2482. doi:10.1149/2.0091514jes
46. Irisarri E, Ponrouch A, Palacin MR. Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015;162(14):A2476-A2482. doi:10.1149/2.0091514jes
47. Goody RM. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*. 1951;209(1097):196-218. doi:10.1098/rspa.1951.0197
48. Franklin RE. The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon. *Acta Crystallographica*. 1950;3(2):107-121. doi:10.1107/s0365110x50000264
49. Franklin RE. The structure of graphitic carbons. *Acta Crystallographica*. 1951;4(3):253-261. doi:10.1107/s0365110x51000842
50. Dou X, Hasa I, Saurel D, et al. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Materials Today*. 2019;23(March):87-104. doi:10.1016/j.mattod.2018.12.040
51. Stevens, D. A.Dahn JR. The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials. *J Electrochem Soc*. 2001;148.
52. Cao Y, Xiao L, Sushko ML, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications. *Nano Letters*. 2012;12(7):3783-3787. doi:10.1021/nl3016957
53. Advanced Energy Materials - 2016 - Li - Hard Carbon Microtubes Made from Renewable Cotton as High-Performance Anode.pdf.
54. Yan R, Josef E, Huang H, et al. Understanding the Charge Storage Mechanism to Achieve High Capacity and Fast Ion Storage in Sodium-Ion Capacitor Anodes by Using Electrospun Nitrogen-Doped Carbon Fibers. *Advanced Functional Materials*. 2019;29(26). doi:10.1002/adfm.201902858

55. Xiao Z, Yu S, Li Y, et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2020;139(October 2019):100518. doi:10.1016/j.mser.2019.100518
56. Angew Chem Int Ed - 2022 - Xie - Screening Heteroatom Configurations for Reversible Sloping Capacity Promises High-Power.pdf.
57. Zhao G, Yu D, Zhang H, et al. Sulphur-doped carbon nanosheets derived from biomass as high-performance anode materials for sodium-ion batteries. *Nano Energy*. 2020;67(October 2019):104219. doi:10.1016/j.nanoen.2019.104219
58. Li D, Zhang L, Chen H, Ding LX, Wang S, Wang H. Nitrogen-doped bamboo-like carbon nanotubes: Promising anode materials for sodium-ion batteries. *Chemical Communications*. 2015;51(89):16045-16048. doi:10.1039/c5cc06266g
59. Advanced Energy Materials - 2015 - Wang - Free-Standing Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber Films Integrated Electrodes for.pdf.
60. Angew Chem Int Ed - 2019 - Wang - Multiple Active Sites of Carbon for High-Rate Surface-Capacitive Sodium-Ion Storage.pdf.
61. Cao Y, Xiao L, Sushko ML, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications. *Nano Letters*. 2012;12(7):3783-3787. doi:10.1021/nl3016957
62. Li W, Zhou M, Li H, Wang K, Cheng S, Jiang K. A high performance sulfur-doped disordered carbon anode for sodium ion batteries. *Energy and Environmental Science*. 2015;8(10):2916-2921. doi:10.1039/c5ee01985k
63. Zhu S, Li J, He C, et al. Soluble salt self-assembly-assisted synthesis of three-dimensional hierarchical porous carbon networks for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(44):22266-22273. doi:10.1039/c5ta04646g
64. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. in Multimolecular. *J AmChemSoc*. 1938;60(2):309-319.
65. Gor GY, Thommes M, Cychosz KA, Neimark A V. Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption. *Carbon N Y*. 2012;50(4):1583-1590. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.037
66. Neimark A V., Lin Y, Ravikovitch PI, Thommes M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon N Y*. 2009;47(7):1617-1628. doi:10.1016/j.carbon.2009.01.050
67. Celzard A, Mareche JF, Payot F, Furdin G, Furdin F. *Electrical Conductivity of Carbonaceous Powders*. Vol 40.; 2002.
68. Lespade P, Marchand A, Couzi M, Cruege F. Characterization of carbon-carbon composites by Raman microprobe. *Carbon N Y*. 1984;22(4/5):375-385.

69. Díez N, Sevilla M, Fuertes AB. Synthesis strategies of templated porous carbons beyond the silica nanocasting technique. *Carbon N Y.* 2021;178:451-476. doi:10.1016/j.carbon.2021.03.029
70. Zhao F, Li Y, Feng W. Recent Advances in Applying Vulcanization/Inverse Vulcanization Methods to Achieve High-Performance Sulfur-Containing Polymer Cathode Materials for Li-S Batteries. *Small Methods.* 2018;2(11):1-34. doi:10.1002/smtd.201800156
71. Ferrari AC, Robertson J. *Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon.*
72. Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon N Y.* 2005;43(8):1731-1742. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.018
73. Li W, Zhou M, Li H, Wang K, Cheng S, Jiang K. A high performance sulfur-doped disordered carbon anode for sodium ion batteries. *Energy and Environmental Science.* 2015;8(10):2916-2921. doi:10.1039/c5ee01985k
74. Wei H, Liao K, Shi P, Fan J, Xu Q, Min Y. Simple method to construct three-dimensional porous carbon for electrochemical energy storage. *Nanoscale.* 2018;10(33):15842-15853. doi:10.1039/c8nr04467h
75. Sun N, Liu H, Xu B. Facile synthesis of high performance hard carbon anode materials for sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A.* 2015;3(41):20560-20566. doi:10.1039/c5ta05118e
76. Wang J, Polleux J, Lim J, Dunn B. Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO<sub>2</sub> (anatase) nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C.* 2007;111(40):14925-14931. doi:10.1021/jp074464w
77. Yan R, Josef E, Huang H, et al. Understanding the Charge Storage Mechanism to Achieve High Capacity and Fast Ion Storage in Sodium-Ion Capacitor Anodes by Using Electrospun Nitrogen-Doped Carbon Fibers. *Advanced Functional Materials.* 2019;29(26). doi:10.1002/adfm.201902858