

Trabajo Fin de Grado

Desarrollo de electrodos carbonosos derivados
de biomasa residual para baterías acuosas de
iones de zinc

Development of carbonaceous electrodes derived from
waste biomass for aqueous zinc-ion batteries

Autor

Álvaro Fernández Sánchez

Director

Joan Josep Manyà Cervelló

Codirector

Daniel Antorán Navarro

Escuela Politécnica Superior

2024-2025

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

El Trabajo de Fin de Grado que presento para su exposición y defensa es original y todas las fuentes utilizadas para su realización han sido debidamente citadas en el mismo.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todos los profesores que he tenido durante la carrera, tanto dentro como fuera de la universidad, por haber contribuido, en mayor o menor medida, al desarrollo de mis conocimientos y mi curiosidad por el mundo de la ingeniería agroalimentaria. También quiero agradecer a aquellos que, con su dedicación, me han ayudado a formarme no solo como profesional, sino también como persona, realizando un trabajo que pocas veces se valora en su justa medida.

De manera especial, quiero agradecer de manera muy especial al codirector de este proyecto, Daniel, por haberme introducido al trabajo de laboratorio y por enseñarme tantos conceptos que no solo han enriquecido este proyecto, sino también mi formación como ingeniero. Su paciencia y dedicación han sido fundamentales para superar los retos de esta investigación.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia, que siempre ha estado a mi lado, dedicándome todo su tiempo, su esfuerzo y sus recursos para brindarme la mejor educación posible y prepararme para enfrentar los desafíos de la vida.

RESUMEN

En este trabajo se desarrollan y caracterizan materiales carbonosos derivados de residuos de cáñamo industrial para su aplicación como ánodos en baterías acuosas de iones de zinc (ZIBs). Se emplearon dos metodologías de síntesis: activación química con K_2CO_3 a distintas proporciones y pretratamiento hidrotermal (HTC) en medios acuoso, HCl y H_2SO_4 , seguidos de carbonización a alta temperatura. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante SEM, HRTEM, XRD, espectroscopía Raman y análisis de adsorción de gases (N_2 y CO_2), evidenciando diferentes grados de orden estructural, porosidad y superficie específica. Las pruebas electroquímicas de carga-descarga galvanostática revelaron que las muestras HTC800-HCl y HC800-4 presentan los mejores rendimientos electroquímicos, con elevadas capacidades específicas y buen comportamiento a altas intensidades de corriente. Estos resultados sugieren que el uso de biomasa residual como precursor de materiales carbonosos representa una alternativa sostenible y eficaz para la fabricación de electrodos en sistemas de almacenamiento energético, destacando el potencial del cáñamo como recurso renovable dentro del enfoque de economía circular.

ABSTRACT

In this study, carbonaceous materials derived from industrial hemp waste are developed and characterized for their application as anodes in aqueous zinc ion batteries (ZIBs). Two synthesis methodologies were employed: chemical activation with K_2CO_3 at different ratios and hydrothermal pretreatment (HTC) in aqueous media, HCl and H_2SO_4 , followed by high temperature carbonization. The obtained materials were characterized by SEM, HRTEM, XRD, Raman spectroscopy and gas adsorption analysis (N_2 and CO_2), evidencing different degrees of structural order, porosity and specific surface area. Electrochemical galvanostatic charge-discharge tests revealed that the HTC800-HCl and HC800-4 samples present the best performances, with high specific capacities and good behavior at high current intensities. These results suggest that the use of waste biomass as a precursor for carbonaceous materials represents a sustainable and efficient alternative for the fabrication of electrodes in energy storage systems, highlighting the potential of hemp as a renewable resource within the circular economy approach.

Tabla de contenido

Contenido

Tabla de contenido

1	Introducción	2
1.1	Marco del proyecto	2
1.2	Situación actual y problemática	2
1.4	Baterías de iones de zinc (ZIBs)	7
1.4.1	Concepto de celda de batería	7
1.4.2	Tipos de baterías	7
1.4.3	Componentes y funcionamiento de una ZIB	9
1.5	Rendimiento electroquímico de una ZIB	10
2	Objetivos	12
3	Parte experimental	12
3.1	Producción de carbones mediante activación química	12
3.2	Producción de carbones mediante HTC	13
3.3	Elaboración de los ánodos	16
3.4	Técnicas de Caracterización	17
3.5	Mediciones electroquímicas	18
4	Resultados obtenidos y Discusión	19
4.1	Propiedades del precursor de biomasa	19
4.2	Caracterización fisicoquímica de los HC producidos	20
4.2.1	SEM	20
4.2.2	HRTEM	21
4.2.3	XRD y Espectroscopía de Raman	24
4.2.4	Isotermas de adsorción de N ₂ y CO ₂	26
4.3	Resultados de mediciones electroquímicas	27
4.3.1	Ciclos de carga-descarga galvanostática (GCD)	27
5	Conclusiones	30
6	Bibliografía	33
7	Anexos	37
7.1	Anexo 1: Listado de acrónimos utilizados en el trabajo	37

7.2	Anexo 2: Lista de reactivos en las síntesis elaboradas	39
7.3	Anexo 3: Elaboración película carbonosa sobre colector de corriente de aluminio y ensamblaje	40
7.3.1	Elaboración de ánodos	40
7.3.2	Ensamblaje de la batería	43
7.3.3	Proceso de lavado con HCl 2 mol dm ⁻³	45

1 Introducción

1.1 Marco del proyecto

Este Trabajo Fin de Grado (TFG) se enmarca en la línea de investigación dedicada al desarrollo de materiales carbonosos a partir de biomasa y residuos. El objetivo principal es la elaboración de electrodos sostenibles destinados a su integración en baterías de iones de sodio, potasio y zinc. Esta línea forma parte de los trabajos realizados por el Grupo de Procesos Termodinámicos (GPT), perteneciente al Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

El presente estudio se fundamenta en trabajos previos que han explorado diferentes biomásas como materia prima para la obtención de electrodos. En particular, destacan los trabajos con sarmiento de vid, en el que se evaluó, el empleo de este material en la fabricación de ánodos en baterías de Ion Sodio (Alvira et al 2023), su transformación en conjunto con estiércol de cerdo en ánodos para baterías Ion Sodio (Alvira et al 2024) y el estudio del efecto de tratamientos hidrotermales en medio ácido en las propiedades de estos ánodos (Alvira et al 2025). Así como otros estudios realizados sobre el residuo de cáñamo industrial como materia prima en la fabricación de ánodos para baterías Ion Sodio (Antorán et al. 2023), además del efecto sobre las cualidades de dichos ánodos al ser tratados hidrotermalmente en un medio ácido (Antorán et al. 2024) y la evaluación de un tratamiento alternativo combinado de un tratamiento hidrotermal y una carbonización. (Antorán et al. 2025). donde se compararon carbones tratados mediante pirólisis y carbonización hidrotermal, observando diferencias clave en sus propiedades electroquímicas. Estos estudios previos han servido como base para el enfoque experimental de este trabajo, centrado en el empleo de biomasa de cáñamo industrial para el desarrollo de electrodos aplicables en baterías de iones zinc (ZIBs).

1.2 Situación actual y problemática

La actual crisis energética y ambiental, derivada en gran medida de la dependencia de fuentes de energía no renovables como el petróleo, el carbón y el gas natural, exige una transición hacia sistemas energéticos más sostenibles. Estas fuentes, si bien han sido clave en el desarrollo económico e industrial, generan importantes impactos

ambientales, como la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) y la contaminación atmosférica. Según la Agencia Internacional de Energía (IEA, 2022), el uso continuado de estas fuentes está agravando los problemas ambientales, planteando un desafío urgente para las políticas energéticas globales y locales.



Figura 1. Emisiones mundiales de CO₂ emitidas por los combustibles fósiles (Global carbon atlas, 2022).

Dicha situación actual, exige la búsqueda de fuentes de energía renovables, como la energía solar o eólica. Esta transición hacia una estrategia energética más sostenible conlleva la necesidad de desarrollar dispositivos de almacenamiento de energía de larga duración y que además sean económicamente viables (Dunn et al., 2011). El almacenamiento de energía mediante baterías constituye una tecnología clave y permiten almacenar energía generada a partir de fuentes renovables y liberarla cuando la demanda supera la producción, desempeñando un papel crucial en la estabilidad de las redes eléctricas y en la integración de energías renovables. Este rol estratégico ha incentivado un desarrollo significativo en la tecnología de baterías; sin embargo, su impacto ambiental sigue siendo una preocupación relevante.

Entre las tecnologías actuales, las baterías de iones de litio (LIBs), dominan el mercado actual gracias a su alta densidad energética y una larga vida útil. No obstante, su producción también implica una elevada huella ecológica debido a la extracción de materiales como el litio, el cobalto y el níquel, e involucra actividades

mineras que ocasionan contaminación de suelos y aguas, además de conflictos sociales en las comunidades afectadas (Dunn et al., 2011). Asimismo, el reciclaje de baterías es un proceso complejo y costoso, lo que agrava los problemas de gestión de residuos y aumenta su huella ambiental (Harper et al., 2019). El grafito, ampliamente utilizado como ánodo, también plantea preocupaciones por su limitada capacidad teórica de almacenamiento (372 mA h g^{-1}) (R. Barrio et al. 2024). Además, la Comisión Europea clasifica al grafito como un material crítico debido a su alta dependencia para el desarrollo de esta tecnología. Esto implica que su uso a gran escala podría generar problemas de suministro.

En respuesta a estas limitaciones, la investigación actual explora alternativas más sostenibles, con los materiales carbonosos derivados de biomasa residual. Estos permiten desarrollar ánodos de bajo coste, menor impacto ambiental, alineados con los principios de la economía circular.

Los materiales carbonosos derivados de biomasa al someterse a procesos térmicos pueden perder su estructura original y formar nanopartículas porosas útiles para el transporte de iones, mientras que otros pueden conservar su nanoestructura natural, como la celulosa o la lignina. Una característica clave de estos materiales es la presencia de grupos funcionales hidrófilos (-OH, -NH₂, etc.), que permiten su modificación química, favorecen la interacción con los iones Zn²⁺ y contribuyen a formar electrodos más estables y flexibles mediante enlaces de hidrógeno.

Entre los materiales carbonosos de interés destaca el carbón duro (o hard carbon, HC), obtenido a través de la pirólisis controlada de biomasa vegetal. Este tipo de carbón representa una alternativa ecológica y eficiente frente a los electrodos de carbono convencionales en aplicaciones electroquímicas. Generalmente, este material se produce a partir de residuos agrícolas, como el cáñamo, la paja, restos de cultivo y madera, lo que lo convierte en una solución que contribuye a la economía circular (Lehman et al. 2015). El uso de estos residuos como materia prima reduce significativamente los costos de producción en comparación con otros materiales carbonosos obtenidos de fuentes menos sostenibles.

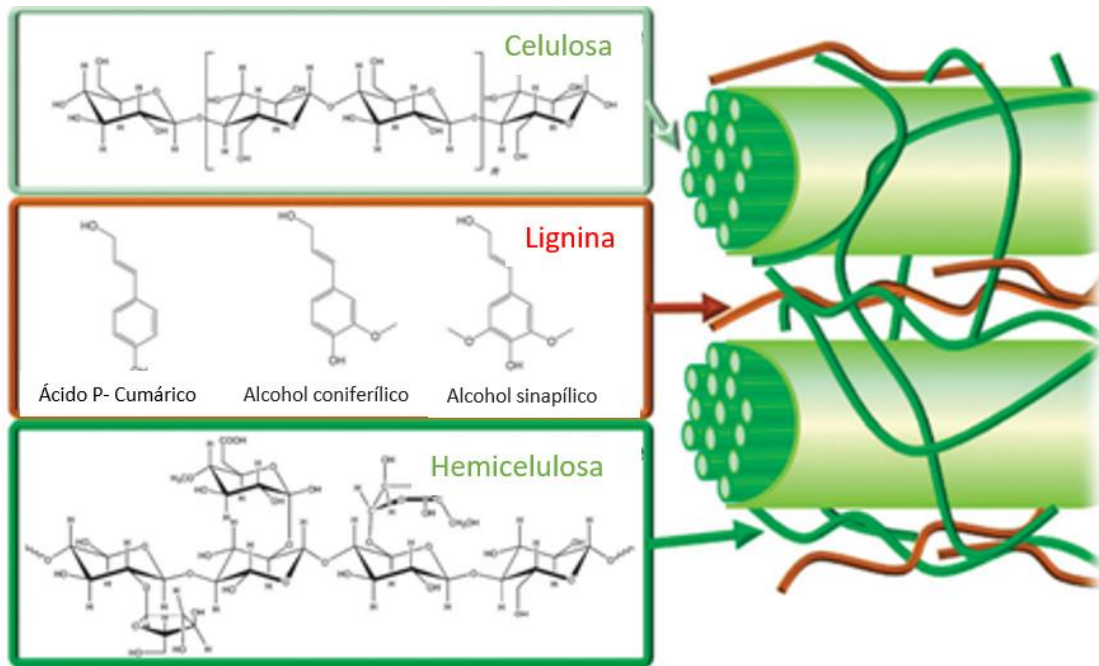


Figura 2. Composición y estructura química de materiales que comúnmente conforman la biomasa [S. Jha et al. 2023]

La creciente atención hacia estos materiales se debe a su combinación de alta capacidad reversible, bajo coste y sostenibilidad. La producción de estos materiales se realiza mediante procesos termoquímicos en condiciones controladas de temperatura y tiempo de reacción, siempre en ausencia de oxígeno. Durante la carbonización, los principales compuestos lignocelulósicos presentes en la biomasa, como la celulosa (300–400 °C), la hemicelulosa (200–300 °C) y la lignina (250–900 °C), se descomponen para formar estructuras carbonosas. Este proceso libera pequeñas moléculas volátiles como CO_x , CH_4 , H_2O y H_2 , lo que da lugar a una estructura porosa con dominios pseudo-grafíticos orientados aleatoriamente que favorecen la difusión y el almacenamiento de iones (Alvira D. et al 2023) (Alvira D. et al 2022).

En este contexto, el pretratamiento hidrotérmico (HTC) ha demostrado ser una herramienta eficaz para mejorar el rendimiento electroquímico de los carbones duros. Este proceso, atractivo por su bajo coste y condiciones de síntesis moderadas, consiste en calentar la biomasa en una suspensión acuosa bajo presión autogenerada, a temperaturas inferiores a 250 °C. Por ejemplo, Nieto et al. (2023) observaron mejoras significativas en carbones derivados de posos de café, cáscaras de semillas de girasol y tallos de rosa tras ser tratados hidrotérmicamente a 250 °C

durante 24 horas. Recientemente, se ha demostrado que la adición de ácidos en el pretratamiento HTC promueve la eliminación de cenizas y cataliza procesos de hidrólisis y deshidratación, gracias a la mayor concentración de H^+ en el medio de reacción (Antorán et al., 2024).

Otra estrategia ampliamente utilizada es la activación química, que consiste en impregnar el material con uno o con una mezcla de agentes químicos (por ejemplo, ácidos, agentes oxidantes o soluciones alcalinas), seguida de un tratamiento térmico bajo atmósfera inerte. Entre los agentes activantes más empleados se encuentran el cloruro de zinc ($ZnCl_2$), el ácido fosfórico (H_3PO_4), el hidróxido de sodio ($NaOH$), el carbonato de potasio (K_2CO_3) y el hidróxido de potasio (KOH) (Bin-Hai, 2019). En el presente trabajo, se va a emplear K_2CO_3 como agente activante, ya que promueve la descomposición de los compuestos volátiles y la generación de una estructura jerárquicamente porosa.

Masoumi y Dalai (2020) investigaron la producción y caracterización de carbón activado a partir de hidrochar de algas mediante activación química. Los resultados mostraron que utilizando K_2CO_3 o KOH en condiciones óptimas de proceso (temperatura de $675\text{ }^\circ\text{C}$, relación de masa de hidrochar y agente químico, relación de impregnación, de 1,5 y caudal de nitrógeno de $267\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$), se producía carbón activado con una superficie elevada ($\geq 2100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) en comparación con el hidrochar con una superficie específica de $4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

1.3 Residuos de cáñamo como material precursor

Las propiedades electroquímicas de los materiales carbonosos obtenidos a partir de biomasa de cáñamo residual han sido estudiadas en trabajos previos, como el de Antorán D. et al. 2023. En dicho estudio, se demostró que los HC producidos a partir de residuos de cáñamo (waste hemp hurd, WHH por sus siglas en inglés) mediante activación química suave con K_2CO_3 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ presentan un rendimiento destacable como ánodos en baterías de iones de sodio (SIBs). Entre sus características más relevantes se identificaron una concentración adecuada de defectos estructurales, la presencia de dominios pseudo-grafíticos con grandes distancias interplanares, así como la existencia de poros cerrados. Estas propiedades explican, en conjunto, su notable capacidad específica incluso a intensidades de corriente elevadas. En

comparación con otros ánodos basados en HCs sintetizados mediante procesos más costosos y/o difíciles de escalar, el HC derivado de cáñamo mostró un comportamiento electroquímico superior. En una investigación posterior, Antorán D. et al 2024 analizaron las capacidades de materiales carbonosos obtenidos también a partir de derivados del cáñamo, pero sometidos a un tratamiento hidrotermal en medio ácido seguido de un proceso de carbonización a 1000 °C. Los resultados demostraron que los HC derivados del cáñamo presentan buenas capacidades electroquímicas, una buena capacidad de almacenamiento de iones Na⁺ a bajas intensidades de corriente alcanzando valores tan elevados como 535 mA h g⁻¹ cuando se cicla a 0,03 A g⁻¹. En conjunto, ambos estudios posicionan al cáñamo como un precursor altamente prometedor para la síntesis de electrodos carbonosos para SIBs mediante estas estrategias.

1.4 Baterías de iones de zinc (ZIBs)

1.4.1 Concepto de celda de batería

Una batería es un sistema electroquímico que genera corriente directa mediante la conversión de energía química en energía eléctrica. Está compuesta por una o varias celdas electroquímicas, las cuales pueden estar conectadas en serie o en paralelo para proporcionar los niveles de voltaje y corriente requeridos. Cada celda incluye un electrodo positivo y uno negativo, cuyo desempeño electroquímico varía entre ánodo y cátodo según el sentido de la corriente. Usualmente, el electrodo positivo se denomina cátodo, mientras que el electrodo negativo se identifica como ánodo (Alvira et al., 2022a). En las celdas recargables, como las ZIBs, las reacciones redox son reversibles, permitiendo ciclos de carga y descarga sucesivos.

1.4.2 Tipos de baterías

Las baterías se clasifican en dos categorías principales: primarias (no recargables) y secundarias (recargables). Las baterías secundarias, como las ZIBs se caracterizan por permitir una reacción reversible, lo que posibilita su recarga una vez descargadas, mientras que en las baterías primarias la reacción es irreversible (Bozell J. et al. 2006). Existen diversas configuraciones electroquímicas disponibles para el ensamblaje de baterías, siendo las configuraciones tipo beaker, tipo moneda (coin-cell) y tipo T (Swagelok T-cell) las más utilizadas a escala laboratorio.

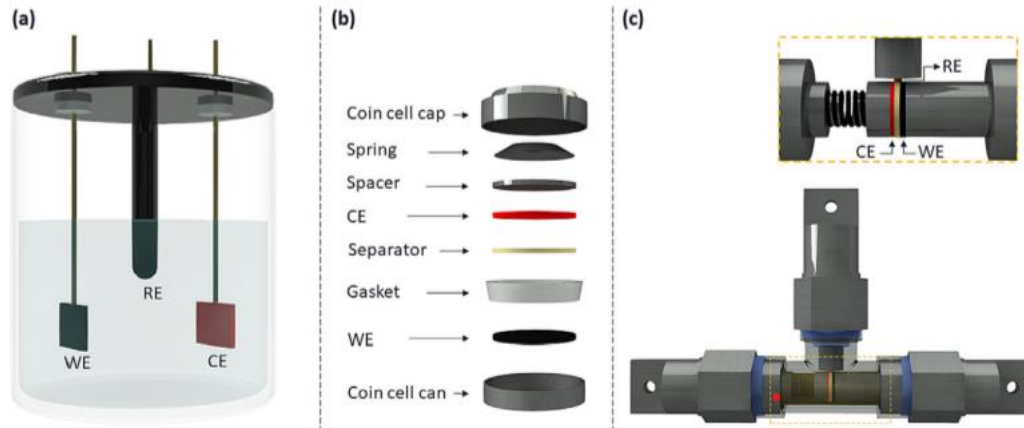


Figura 3. Configuraciones de celdas a escala de laboratorio para ánodos en SIB: (a) celda beaker, (b) celda tipo moneda y (c) celda tipo T-Swagelok (Alvira D. et al 2022).

- a) Celdas tipo beaker (Figura 3a): son las configuraciones más sencillas, consistiendo en un recipiente relleno de electrolito donde se insertan los electrodos. Este diseño facilita la incorporación de un tercer electrodo. Sin embargo, presenta varias desventajas, como el elevado consumo de electrolito, la falta de presión entre los electrodos y la posible evaporación de los disolventes durante las pruebas.
- b) Celdas tipo moneda (coin-cell) (Figura 3b): estas celdas, disponibles comercialmente, son utilizadas para la evaluación de nuevos materiales. En esta configuración, los componentes están acoplados entre sí. Durante los últimos 30 años, las celdas tipo moneda han sido ampliamente utilizadas en baterías de iones de litio debido a ventajas como su rápido montaje, el bajo requerimiento de material activo, su pequeño tamaño y la posibilidad de probar varias celdas simultáneamente.
- c) Celdas tipo T-Swagelok (Figura 3c): Esta configuración ha sido empleada en el presente trabajo. Utiliza accesorios de unión para tubos de gas como carcasa y dos émbolos metálicos (acero inoxidable o aluminio) como colectores de corriente. Su popularidad radica en su facilidad de construcción, buen sellado hermético y bajo coste. El contraelectrodo, el electrodo de trabajo, el separador y el electrolito se colocan dentro de la celda, y esta se sella presionando los émbolos. La presión sobre los electrodos se mantiene mediante un resorte de compresión interno, y un aislante es necesario para evitar cortocircuitos debido al contacto entre los émbolos y el cuerpo de la celda. En la Figura 3c se muestra

la disposición de los tres electrodos en forma de T, incluyendo un tercer émbolo, que ejerce de electrodo de referencia, y es colocado perpendicular al electrodo de trabajo y al contraelectrodo (Alvira D. et al 2022).

1.4.3 Componentes y funcionamiento de una ZIB

El funcionamiento básico de una ZIB se basa en el movimiento de iones Zn^{2+} y electrones entre el ánodo y el cátodo a través del electrolito y el circuito externo:

Durante la descarga el zinc metálico del ánodo se oxida, liberando iones Zn^{2+} al electrolito y electrones al circuito externo (Ecuación 1). Simultáneamente, en el cátodo, los iones se insertan en el material catódico, generando la corriente eléctrica. Durante la carga este proceso se invierte, los iones Zn^{2+} vuelven al ánodo y los electrones retornan desde el cátodo, regenerando el zinc metálico en el ánodo. (Xiaosheng Z. et al. 2023).



El ánodo más común a escala de laboratorio es el zinc metálico, debido a su alta densidad energética y abundancia. Este actúa como donador y aceptor de electrones en el proceso de descarga y carga respectivamente. Esto ocurre al producirse una oxidación que genera iones Zn^{2+} .

Los materiales catódicos desempeñan un papel importante en los ZIB, actuando como aceptores de electrones en la descarga y donador en la carga, y, además, deben tener las siguientes propiedades:

- Poseer estructuras 2D y/o 3D porosas, debido a la alta polarización del Zn^{2+} y a su lenta difusión, permitiendo la extracción e inserción del Zn^{2+} .
- Estabilidad en el rango de potencial entre la reacción de evolución del hidrógeno y la reacción de evolución del oxígeno, si se emplean electrolitos acuosos.
- Alta densidad energética y alta capacidad y voltaje de trabajo.
- Bajo coste y respetuoso con el medio ambiente.

Por su parte, el electrolito es, generalmente, acuoso (soluciones ligeramente ácidas de ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ o ZnCl_2).

Como separador, se emplean membranas microporosas fabricadas a partir de materiales como celulosa, nailon u otros polímeros sintéticos. Evitan el contacto entre ánodo y cátodo evitando cortocircuitos y permitiendo el paso de electrones.

Por último, la carcasa de la celda suele estar fabricada de acero inoxidable o plásticos resistentes a la corrosión. Su misión es contener el resto de componentes y protegerlos de daños y contaminaciones. (Pan H. et al. 2019)

1.5 Rendimiento electroquímico de una ZIB

La evaluación y caracterización de baterías requiere un conocimiento detallado de ciertos parámetros fundamentales que permiten medir y comprobar su eficiencia energética. A continuación, se describen los principales:

- Potencial (V):

El potencial es una característica esencial para evaluar la idoneidad de un material como electrodo. Este parámetro mide la diferencia de energía por unidad de carga entre los electrodos, siendo esta diferencia la que impulsa el movimiento de los electrones a través del circuito externo, generando corriente eléctrica. El zinc metálico tiene un potencial estándar de reducción de $-0,76 \text{ V}$ en relación con el electrodo estándar de hidrógeno (SHE), mientras que los electrodos carbonosos desarrollados en este trabajo presentan un potencial estándar de reducción cercano a 0 V (Lutfullah et al. 1976).

- Capacidad específica (Q):

La capacidad específica es un parámetro clave que determina la cantidad de energía que una batería puede almacenar y liberar, expresada en amperios-hora (Ah) por unidad de masa. Este indicador es crucial para evaluar la eficiencia energética y la utilidad de la batería en distintas aplicaciones (Ximing C. et al. 2019).

- Ciclo de vida útil:

El ciclo de vida de una batería se refiere al número de ciclos de carga y descarga que puede realizar antes de que su capacidad se reduzca a un cierto porcentaje de su capacidad original (usualmente el 80 %). Este parámetro es fundamental para determinar la durabilidad y la estabilidad a largo plazo de una batería (Omar N. et al. 2014).

- Interfase sólido-electrolito (SEI):

La SEI es una capa pasivante que se forma en la superficie de los electrodos carbonosos debido a la reducción del electrolito en los primeros ciclos de operación. Esta película actúa como una barrera que bloquea el paso de electrones, pero permite el flujo de iones, protegiendo los electrodos y reduciendo la degradación del electrolito. Sin embargo, un crecimiento descontrolado de la SEI puede provocar retención excesiva de iones de zinc y una significativa pérdida de capacidad (Alvira D. et al. 2022).

- Eficiencia coulombica (CE):

Mide la relación entre la carga transferida durante el almacenamiento de energía y la carga liberada en su descarga, siendo un indicador clave del rendimiento de una batería. Se expresa generalmente como un porcentaje. Además, la Eficiencia Coulombica Inicial (ICE) evalúa este rendimiento durante el primer ciclo de carga y descarga. En este caso, la ICE suele ser menor al 100 % debido a pérdidas asociadas a la formación de la capa SEI, reacciones irreversibles o degradación del electrolito (El & De, 2016). La eficiencia coulombica se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$CE = \frac{\text{Capacidad de extracción de iones de Zn}^{2+}}{\text{Capacidad de inserción de iones de Zn}^{2+}} * 100 \quad (Ec 2)$$

2 Objetivos

El objetivo general de este trabajo es desarrollar y evaluar materiales carbonosos derivados de biomasa residual, para elaborar electrodos con propiedades adecuadas para su uso en baterías de iones de zinc. Para ello, se aplican diferentes estrategias de pretratamiento hidrotérmal y activación química, buscando optimizar sus propiedades estructurales y electroquímicas.

Objetivos específicos:

- Evaluar el efecto de la activación química con K_2CO_3 en distintas proporciones sobre la porosidad, estructura y capacidad específica del material.
- Analizar el papel del pretratamiento hidrotérmal, en distintos medios (agua, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico), sobre las características morfológicas y funcionales de los carbones obtenidos.
- Analizar la influencia de la activación química en el rendimiento electroquímico mediante ensayos electroquímicos de carga y descarga galvanostática (GCD). Se ha llevado a cabo una caracterización avanzada de los materiales producidos para analizar su morfología mediante diferentes técnicas: microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM, respectivamente), difracción de rayos X (XRD), espectrometría de Raman y adsorción física de gases.

3 Parte experimental

3.1 Producción de carbones mediante activación química

El tratamiento de activación química de los carbones obtenidos a partir de residuos de cáñamo se realizó siguiendo el esquema de trabajo del estudio anterior a esta línea de investigación (Antorán D. et al 2023). El proceso comienza con la mezcla del precursor de residuo de cáñamo industrial (10 g) y el agente activante (K_2CO_3) en agua destilada a 50 °C en las proporciones adecuadas (1/1, 1/2, 1/4 de precursor y agente activante respectivamente). La mezcla resultante (Figura 4) se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ hasta 1 hora

tras alcanzar la temperatura máxima deseada de 800 °C a presión atmosférica. Se empleó un reactor tubular (fabricado en aleación EN 2.4816, de 600 mm de longitud y 28 mm de diámetro interno), colocado en el interior de un horno tubular vertical (modelo EVA 12/300 de Carbolite Gero). La velocidad horaria espacial del gas (GHSV) se fijó en 7000 h⁻¹. Posteriormente, se procedió al lavado con HCl (2 mol dm⁻³) durante 2 horas para eliminar el exceso de impurezas inorgánicas y el exceso de K₂CO₃ y un siguiente lavado con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro y eliminar los restos de HCl. El producto se secó en estufa de vacío a 120 °C durante 12 horas. Finalmente, el material obtenido se molió y tamizó con el fin de obtener un tamaño de partícula inferior a 90 µm.

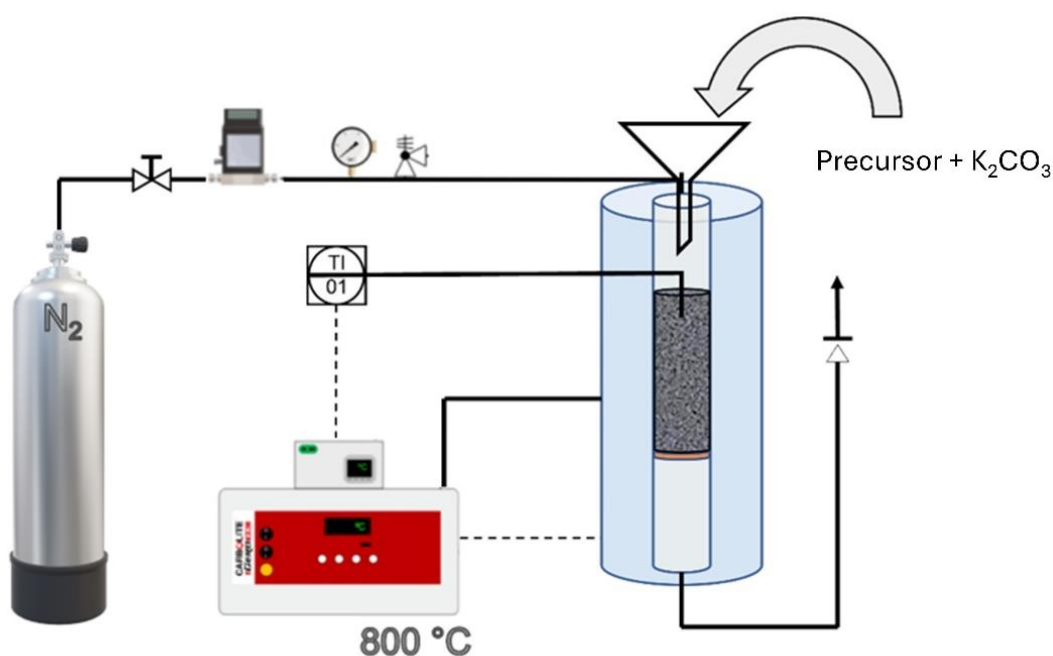


Figura 4. Diagrama de flujo de la planta de activación química.

3.2 Producción de carbones mediante HTC

La síntesis hidrotermal se llevó a cabo según el procedimiento descrito en la investigación anterior (Antorán D. et al. 2024). El material de partida es el mismo que el utilizado en la activación química, el precursor de residuo de cáñamo industrial. En este caso se realizó un tratamiento hidrotermal a 5 g de residuos de cáñamo en agua destilada, o en medios ácidos: HCl 2 mol dm⁻³ y H₂SO₄ 2 mol dm⁻³ en un autoclave de acero inoxidable (Figura 5), revestido interiormente con politetrafluoroetileno (PTFE). El sistema se calentó hasta 180 °C y se mantuvo a dicha temperatura durante 12 horas, tras lo cual se dejó enfriar a temperatura ambiente. El hidrochar resultante

se recuperó mediante filtración y se secó a 100 °C durante 12 horas. Posteriormente, se realizó una segunda etapa de carbonización a 800 °C en un reactor tubular de mullita insertado en un horno de alta temperatura (Figura 6) (Carbolite TF1 16/60/300), bajo un flujo continuo de argón y una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹.



Figura 5. Reactor autoclave de carbonización hidrotermal.

El producto obtenido, se lavó con HCl (2 mol dm⁻³) y se aclaró con agua destilada hasta alcanzar el pH neutro. Este material ya lavado, se secó en estufa de vacío a 120 °C durante 12 horas y, finalmente, se molió y tamizó para obtener un tamaño de partícula inferior a 90 µm.

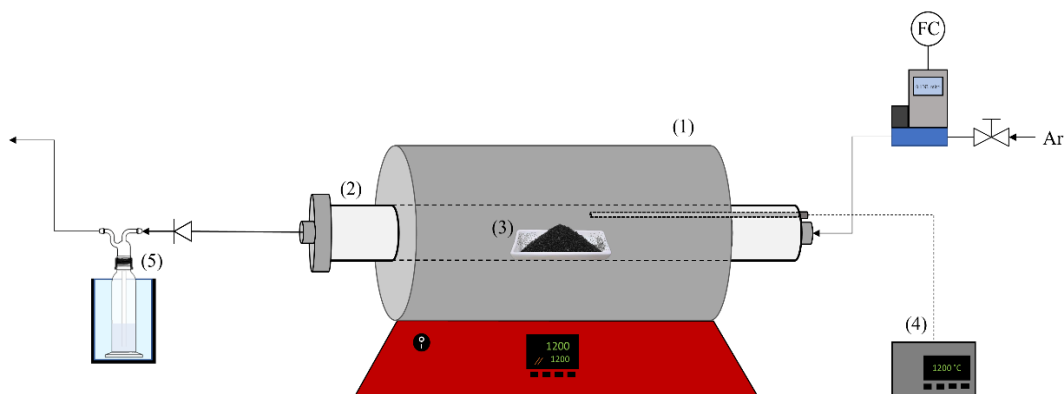


Figura 6. Diagrama esquemático del dispositivo de pirólisis a alta temperatura (1) Horno

tubular, (2) reactor cerámico, (3) crisol de alúmina, (4) lector de temperatura y (5) sistema de condensación.

3.3 Elaboración de los ánodos

En primer lugar, para facilitar la comprensión de la nomenclatura, se añade a continuación una tabla en la que se explica la referencia de cada nombre.

Tabla 1. Nomenclatura empleada en las muestras de electrodos carbonosos producidos.

Electrodo	
HC-800-1	Pirólisis a 800 °C y K ₂ CO ₃ en proporción 1/1 (Biomasa/K ₂ CO ₃).
HC-800-2	Pirólisis a 800 °C y K ₂ CO ₃ en proporción 1/2 (Biomasa/K ₂ CO ₃).
HC-800-4	Pirólisis a 800 °C y K ₂ CO ₃ en proporción 1/4 (Biomasa/K ₂ CO ₃).
HTC-800	Pretratamiento HTC en medio acuoso y carbonización a 800 °C.
HTC-800-HCl	Pretratamiento HTC en medio ácido HCl 2 mol dm ⁻³ y carbonización a 800 °C.
HTC-800-H ₂ SO ₄	Pretratamiento HTC en medio ácido H ₂ SO ₄ 2 mol dm ⁻³ y carbonización a 800 °C.

Los electrodos de trabajo se elaboraron mezclando el HC obtenido mediante las estrategias anteriormente descritas con negro de acetileno (como agente conductor) y dos materiales aglutinantes: carboximetilcelulosa de sodio (CMC-Na) y caucho estireno-butadieno (SBR). La proporción en masa de la mezcla fue 80:10:5:5 (HC:negro de acetileno:SBR:CMC). Se preparó una suspensión homogénea agregando agua desionizada con agitación en vórtex y agitación magnética. La mezcla resultante se recubrió uniformemente sobre una lámina de aluminio de alta pureza (colector de corriente) utilizando un aplicador de laboratorio para obtener una película

de 100 μm de espesor. El electrodo se perforó en discos de diámetro de 12 mm y se secó al vacío a 120 °C durante 12 horas. La cantidad final de material activo fue aproximadamente de 1 mg cm^{-2} . El electrolito empleado fue 2 mol dm^{-3} ZnSO_4 en H_2O , con un volumen de 400 μL . La configuración de las celdas fue de tipo T de Swagelok, con un disco de zinc de 12 mm como contraelectrodo, y tubo de polietileno de alta densidad y fibra de vidrio como cubierta interna y separadores, respectivamente.

3.4 Técnicas de Caracterización

Para evaluar la estructura, morfología y composición química de los carbones obtenidos, se llevaron a cabo diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica, incluyendo XRD, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) e isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 . La totalidad de dichas técnicas están disponibles en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) y el Instituto de Nanotecnología y Materiales de Aragón (INMA) de la Universidad de Zaragoza. A continuación, se detallan las metodologías empleadas en cada técnica:

- Difracción de rayos X (XRD):

Las propiedades estructurales de los carbones se analizaron mediante difracción de rayos X utilizando un equipo Empyrean de Malvern Panalytical (Reino Unido) con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). A partir de los espectros obtenidos, se determinaron parámetros clave como el espaciado interlaminar entre las capas de grafeno (d_{002}), el espesor cristalino aparente en el eje c (L_c) y la anchura aparente de los cristales en el eje a (L_a). Estos valores se calcularon aplicando la ley de Bragg y la ecuación de Scherrer (Alvira et al., 2022b), utilizando la herramienta Peak Analyzer del software OriginPro.

- Espectroscopía Raman:

Esta técnica se utilizó para estudiar la estructura y el nivel de desorden de los carbones. Los análisis se realizaron con un microscopio alpha 300 de WITec (Alemania), utilizando un láser con longitud de onda de 532 nm. Los espectros Raman se descomponieron siguiendo el método propuesto por Sadezky et al. (2005),

identificando una banda de forma gaussiana (D3, alrededor de 1500 cm^{-1}) y cuatro bandas de forma lorentziana (G, D1, D2 y D4, localizadas aproximadamente en 1600, 1360, 1620 y 1200 cm^{-1} , respectivamente). La herramienta Peak Analyzer de OriginPro se empleó para realizar esta deconvolución.

– Microscopía electrónica de barrido (SEM):

Para el análisis de la superficie, tamaño y morfología de los carbones, se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI-Inspect F50 (Países Bajos), perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas de la Universidad de Zaragoza. Este equipo genera imágenes detalladas mediante el barrido de un haz focalizado de electrones sobre la muestra. La técnica SEM permitió evaluar la homogeneidad superficial y caracterizar la estructura de los carbones.

– Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM):

La morfología también se analizó con imágenes con un microscopio Titan de FEI, equipado con un lente objetivo SuperTwin y un corrector CETCOR Cs, que permite una resolución punto a punto de 0,08 nm. Las distancias interlaminares se midieron a partir de las imágenes HRTEM obtenidas mediante el software Digitalmicrograph.

– Isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 :

La microporosidad de los HCs obtenidos se evaluó a partir de las isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 , registradas a -196 °C y 0 °C , respectivamente, mediante un analizador Autosorb-iQ-XR2 de Quantachrome Instruments. Las áreas superficiales específicas (S_{BET}) se calcularon utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller.

3.5 Mediciones electroquímicas

Las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando un potenciostato-galvanostato (modelo SP-200 de Bio-Logic) a temperatura ambiente. Las pruebas de carga-descarga galvanostática se llevaron a cabo dentro de una ventana de potencial de 0,1 a 1,7 V (vs Zn/Zn^{2+}).



Figura 7. Potenciostato-galvanostato empleado en las mediciones electroquímicas.

4 Resultados obtenidos y Discusión

En el presente apartado se exponen los resultados más significativos obtenidos según los procedimientos descritos anteriormente.

4.1 Propiedades del precursor de biomasa

La Tabla 2 resume la composición del residuo de cáñamo empleado como materia prima. Destaca su alto contenido en hemicelulosa (38,1 %), celulosa (32,0 %) y lignina (23,8 %), lo que lo convierte en un precursor lignocelulósico adecuado para la producción de carbones duros. Además, el bajo contenido en cenizas (3,0 %) facilita la obtención de materiales carbonosos aptos para aplicaciones como electrodos. El análisis elemental también mostró un contenido equilibrado de carbono (46,3 %) y oxígeno (44,5 %), junto con trazas relevantes de potasio, calcio y aluminio, que podrían influir en la microestructura final del material.

Tabla 2. Propiedades resumidas de las muestras crudas del residuo de cáñamo utilizadas en el presente estudio (Antorán et al., 2023).

Análisis aproximado (peso %)		Componentes lignocelulósicos y extractivos (% en peso de materia seca)	
Humedad	9,24 ± 0,56	Hemicelulosa	38,1 ± 1,84
Materia volátil (base seca)	81,3 ± 1,96	Celulosa	32,0 ± 3,36
Carbón fijado (base seca)	15,7 ± 0,88	Lignina	23,8 ± 1,66
Cenizas (base seca)	3,00 ± 0,33	Extractivos	3,10 ± 0,23
Análisis final (% en peso en base seca libre de cenizas)		Principales especies inorgánicas detectadas por ICP-MS (g kg ⁻¹ residuo de cáñamo seco)	
C	46,3 ± 0,21	K	14,0
H	5,70 ± 0,13	Ca	10,8
N	0,50 ± 0,04	Al	10,4
O (por diferencia)	44,5	Mg	1,70
		P	1,40
		Si	1,02
		Na	0,40

4.2 Caracterización fisicoquímica de los HC producidos

4.2.1 SEM

Las imágenes SEM muestran la evolución morfológica de los HC en función del tratamiento aplicado. La Figura 8a, correspondiente al HC sin tratamiento posterior, únicamente pirolizado a 500 °C (HC500) muestra una estructura prácticamente intacta, ya que el tratamiento aplicado es leve. La activación con K₂CO₃ (Figuras 8b–

c), genera porosidad adicional, especialmente al aumentar la proporción de K_2CO_3 (Figura 8c) se observan también más poros y un exceso de partículas de agente activante que no ha llegado a reaccionar.

Por otro lado, el tratamiento hidrotermal en medio acuoso (Figura 8d) produjo una estructura rugosa con un número mayor de poros. La presencia de HCl (Figura 8e), y especialmente de H_2SO_4 (Figura 8f), favorece la formación de múltiples microesferas con un tamaño relativamente uniforme (diámetro medio de aproximadamente $1.3 \mu m$) con un grado moderado de agregación en el caso del HTC-800- H_2SO_4 . Los huecos inter partícula resultantes entre las esferas podrían proporcionar sitios activos adicionales para el almacenamiento de iones zinc.

4.2.2 HRTEM

Las imágenes HRTEM (Figura 9), revelan estructuras mayoritariamente desordenadas, típicas de los carbones duros. No obstante, se aprecian dominios localmente ordenados con distancias interplanares amplias. En HC800-4 (Figura 9c) se observan zonas gráficas altamente ordenadas situadas alrededor de los poros, posiblemente inducidas por la deposición de volátiles recondensados/repolimerizados y/o un mayor grado de grafitización catalítica por potasio metálico disponible localmente.

Los pretratamientos hidrotermales, especialmente en medio ácido, generan estructuras heterogéneas, pero con regiones parcialmente ordenadas, aunque no eliminan la variabilidad estructural.

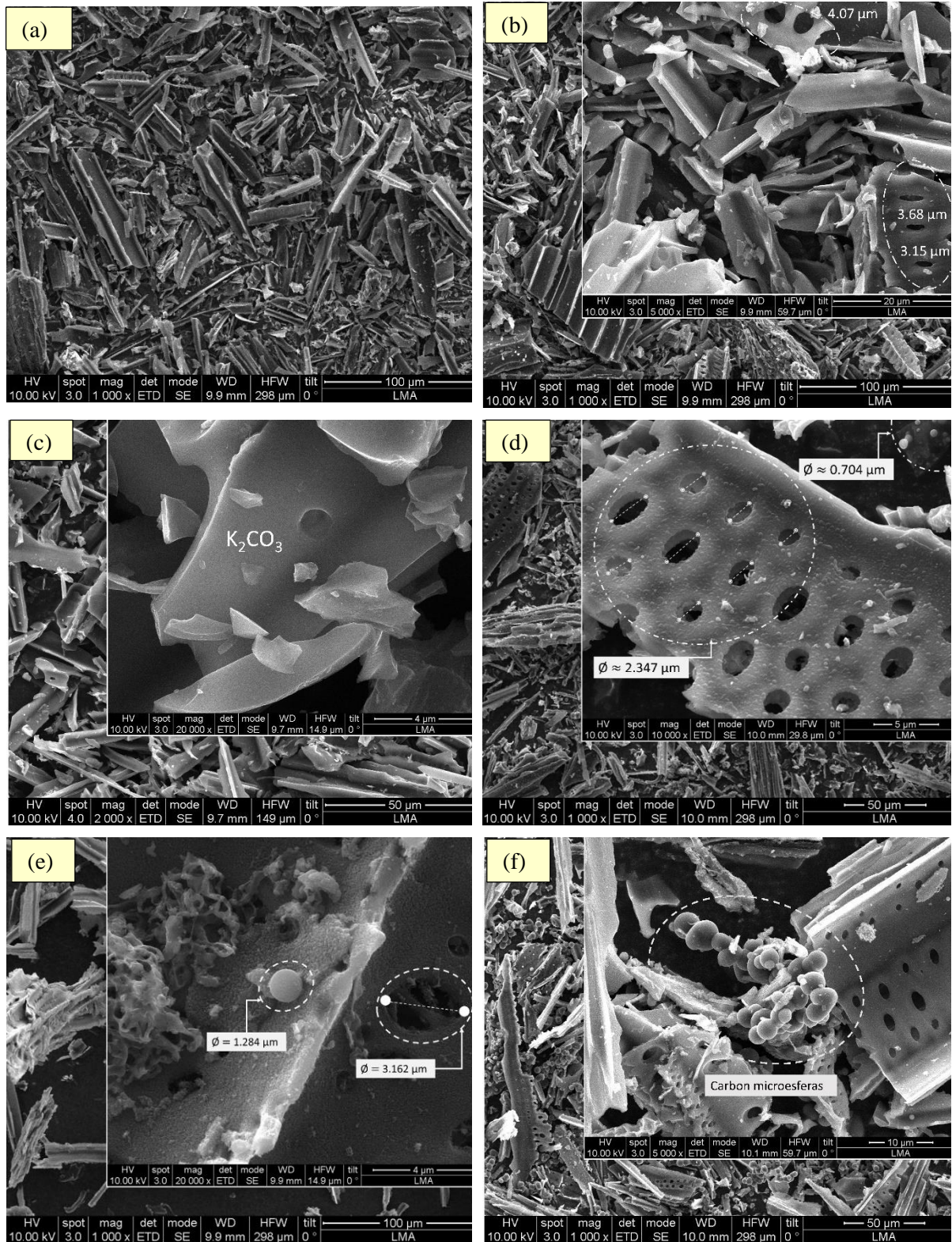


Figura 8. Imágenes SEM de carbonos derivados de WHH: HC500 (a), HC800-1 (b), HC800-4 (c), HTC800 (d), HTC800-HCl (e), and HTC800-H₂SO₄ (f).

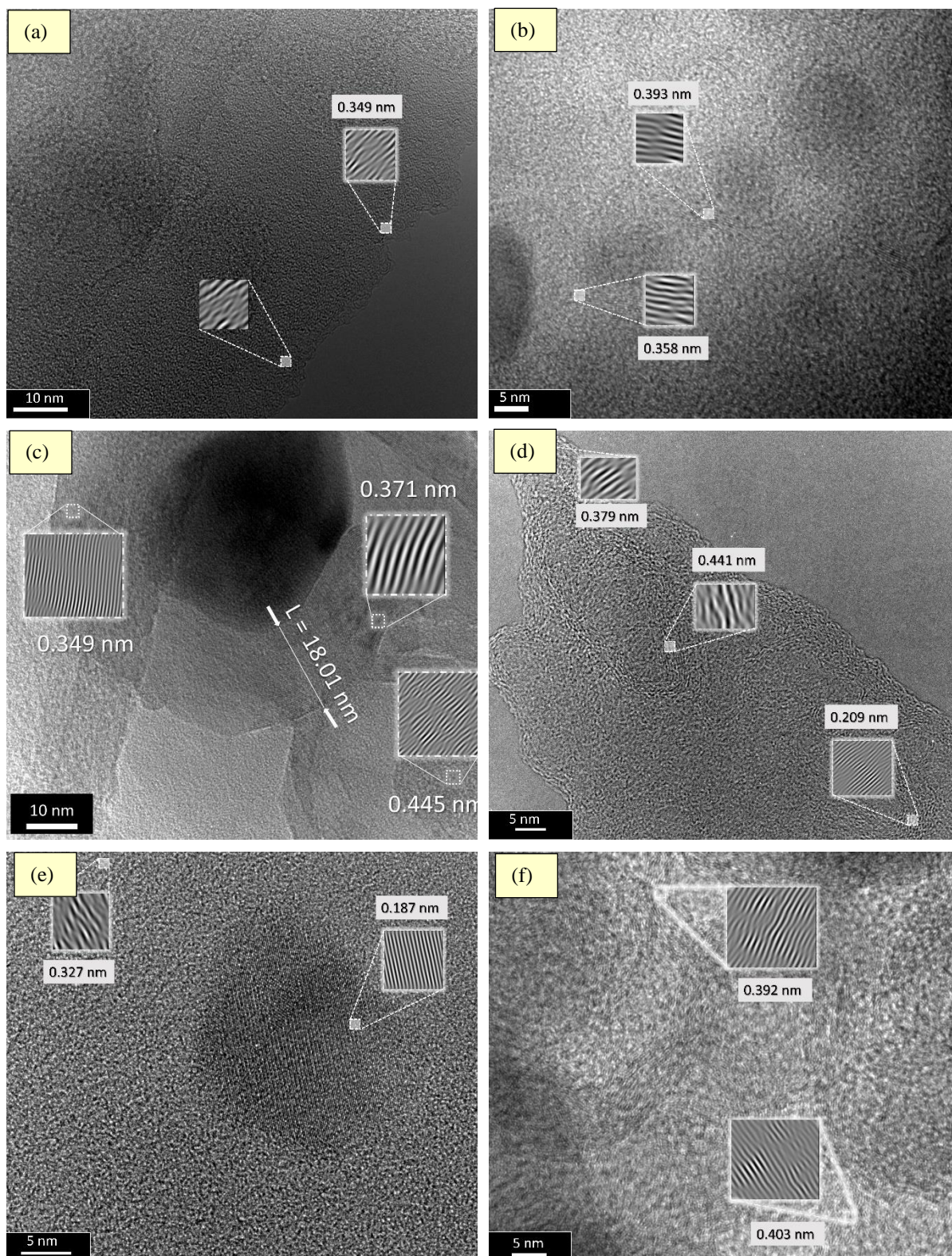


Figura 9. Imágenes HRTEM de carbonos derivados de WHH: HC500 (a), HC800-1 (b), HC800-4 (c), HTC800 (d), HTC800-HCl (e), and HTC800-H₂SO₄ (f).

4.2.3 XRD y Espectroscopía de Raman

El análisis XRD (Figura 10, Tabla 3) muestra valores consistentes de distancia media entre las capas formadas en los carbones (d_{002}), variando desde 0,385 hasta 0,397 nm. Sin embargo, se observan variaciones en el espesor cristalino (L_c) y en la anchura media (L_a) de los dominios cristalinos, que disminuyen al aumentar la concentración de K_2CO_3 .

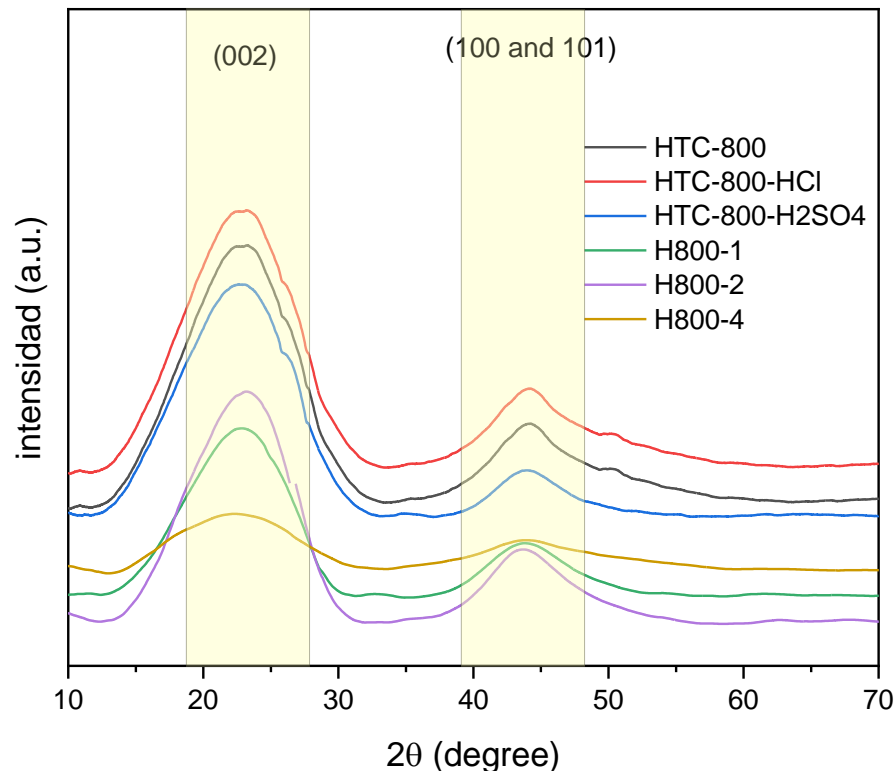


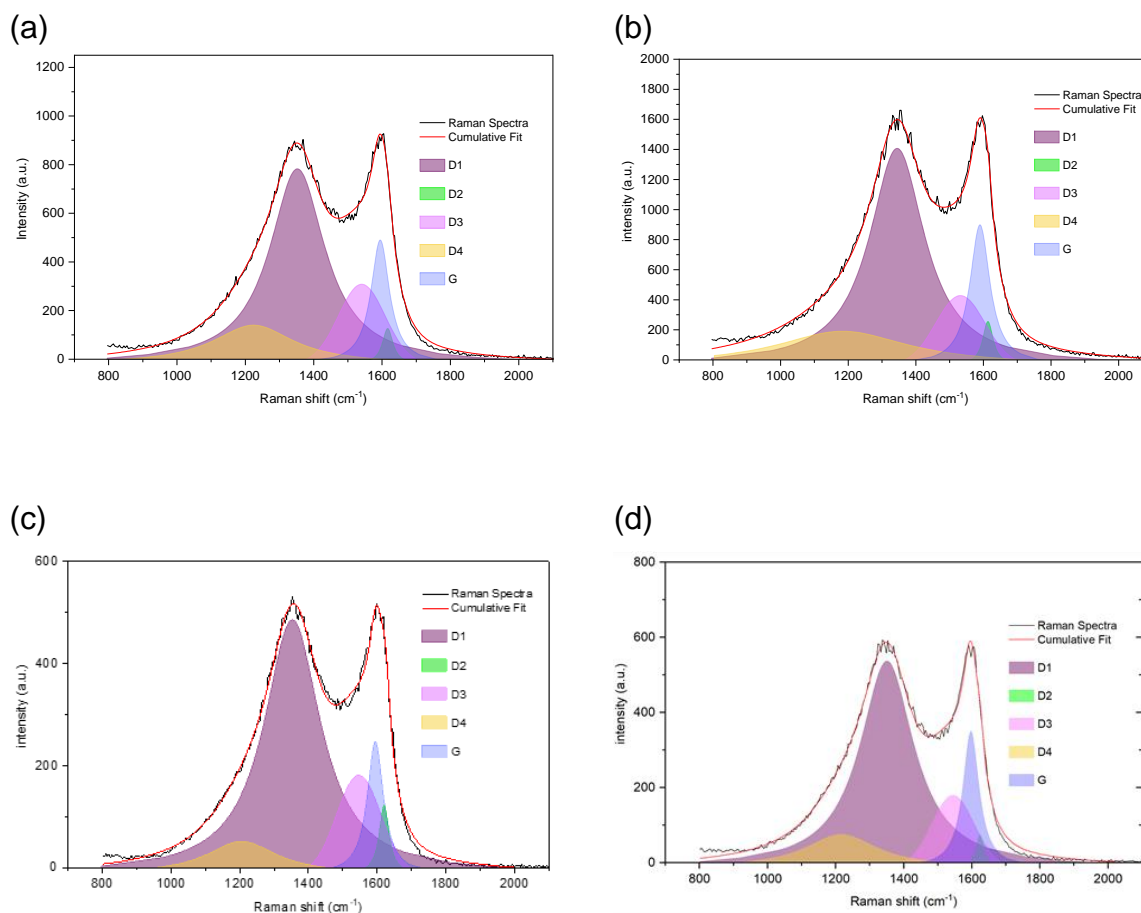
Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de carbones derivados de WHH.

Por otro lado, la técnica de espectroscopía de Raman (Figura 10, Tabla 3) confirma estas observaciones: muestra que los carbones presentan distintos grados de ordenamiento. Los carbones tratados mediante activación química en proporciones 1/1 y 1/2 y el tratado hidrotermalmente con HCl muestran niveles de ordenamiento mayores al presentar un ratio A_{D1}/A_G menor. En cambio, la muestra HC800-4 muestra el mayor grado de desorden ($A_{D1}/A_G = 6,17 \pm 0,43$).

Tabla 3. Parámetros estructurales de los carbonos derivados de WHH deducidos a partir de análisis de difracción de rayos X y espectroscopía de Raman.

Material	XRD			Raman
	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	A_{D1}/A_G
HC-800-1	0,395	0,969	2,497	$3,85 \pm 1,01$
HC-800-2	0,389	0,948	2,319	$3,91 \pm 1,18$
HC-800-4	0,397	0,883	1,598	$6,17 \pm 0,432$
HTC-800	0,388	0,895	3,508	$4,79 \pm 0,30$
HTC-800-HCl	0,385	0,880	3,300	$4,05 \pm 0,55$
HTC-800-H ₂ SO ₄	0,396	0,860	3,478	$4,99 \pm 0,36$

En las gráficas mostradas a continuación (Figura 11) se muestran los resultados obtenidos en la espectroscopía de Raman, a partir de los cuales, tras la deconvolución de los picos, se obtienen los resultados de la Tabla 3.



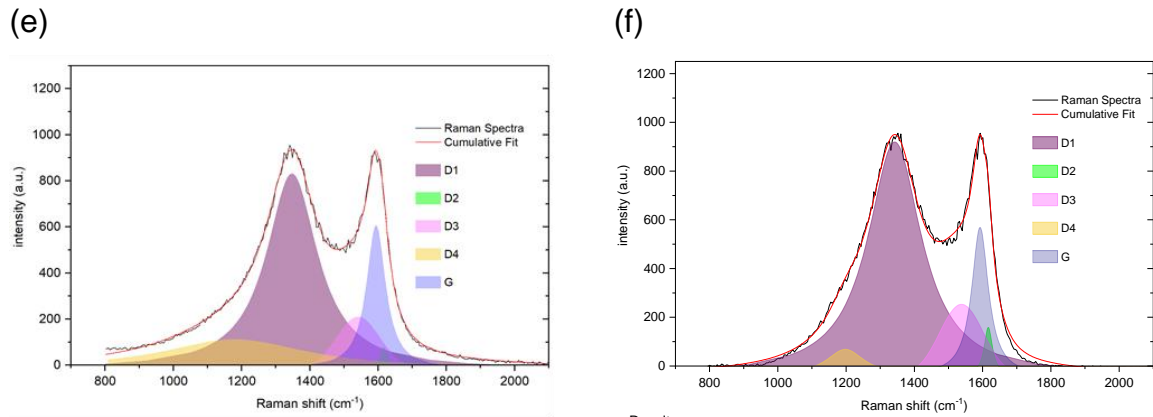


Figura 11. Espectros Raman (adquiridos y deconvolucionados) de HC800-1 (a), HC800-2 (b), HC800-4 (c), HTC-800 (d), HTC-800-HCl (e), HTC-800-H₂SO₄ (f).

4.2.4 Isotermas de adsorción de N₂ y CO₂

En la Tabla 4 se muestran los resultados del análisis para la determinación de la superficie específica de cada HC, deducida a partir de las isotermas de adsorción de N₂ y CO₂. La evaluación indica que los tratamientos hidrotermales en presencia de ácidos HTC800-HCl y HTC800-H₂SO₄ o la alta concentración de K₂CO₃ dan lugar a mayores superficies específicas tanto en N₂ como en CO₂. Esta última técnica permite acceder a la zona de ultramicroporos (< 0,7 nm), aportando información adicional sobre la distribución de tamaños de poro de cada HC.

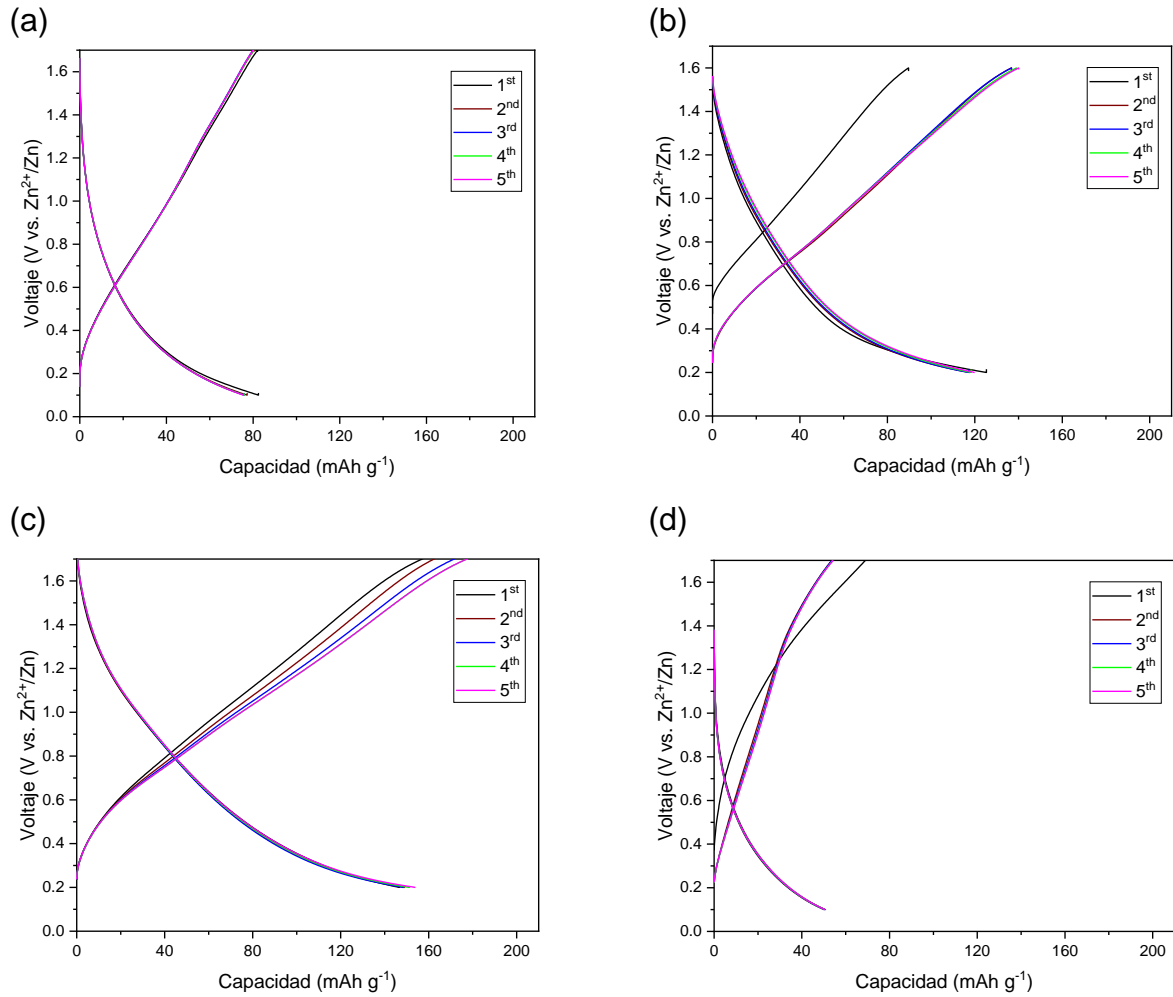
Tabla 4. Superficie específica de los carbones determinada mediante isotermas de adsorción de N₂ y CO₂.

Material	Superficie específica	
	<i>BET N₂ (m² g⁻¹)</i>	<i>BET CO₂ (m² g⁻¹)</i>
HC-800-1	26,23	157,6
HC-800-2	65,80	151,2
HC-800-4	333,5	192,3
HTC-800	61,71	387,9
HTC-800-HCl	461,8	423,1
HTC-800-H ₂ SO ₄	316,2	429,9

4.3 Resultados de mediciones electroquímicas

4.3.1 Ciclos de carga-descarga galvanostática (GCD)

A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras las pruebas de carga y descarga galvanostáticas realizadas a los distintos ánodos estudiados:



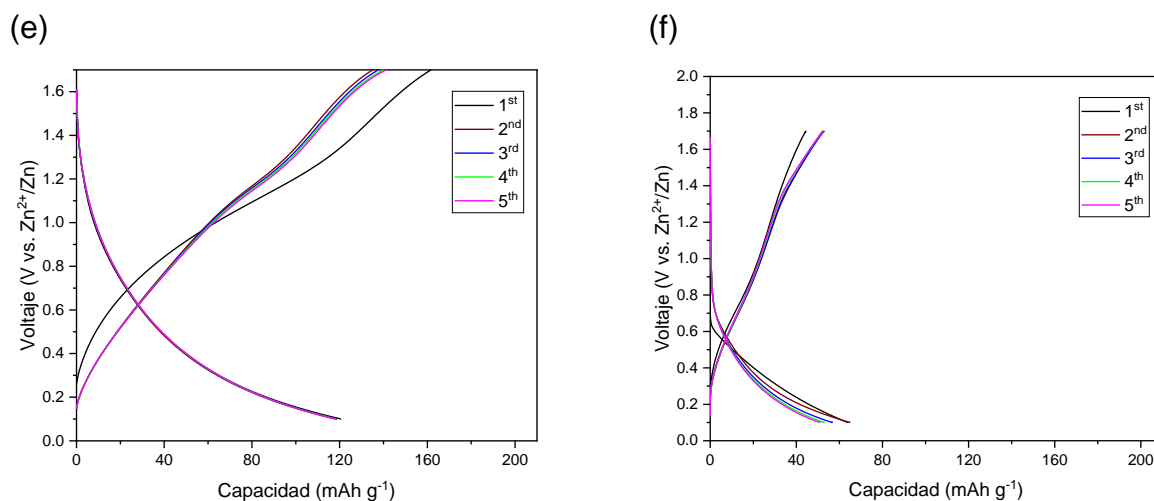


Figura 12. Perfiles GCD (a 0,1 A g⁻¹) para los primeros 5 ciclos de HC800-1 (a), HC800-2 (b), HC800-4 (c), HTC-800 (d), HTC-800-HCl (e), HTC-800-H₂SO₄(f).

En la Figura 12 muestran los resultados que corresponden a los cinco primeros ciclos de carga-descarga a 0,1 A g⁻¹ realizados a las baterías elaboradas con los electrodos mencionados previamente en este estudio.

Los perfiles GCD indican que la activación química con K₂CO₃ mejora notablemente el rendimiento electroquímico, y su proporción influye directamente en la capacidad específica obtenida. En particular, la muestra con mayor agente activante HC800-4 (Figura 12c), muestra la capacidad más alta entre los tres electrodos activados químicamente, lo que sugiere junto con los valores de superficie específica, que un mayor grado de activación incrementó significativamente la porosidad y los sitios activos accesibles para el almacenamiento de los iones de Zn²⁺.

En cuanto al pretratamiento HTC, se pueden observar diferencias importantes según el medio utilizado. El tratamiento en agua destilada HTC800 (Figura 12d), obtuvo un rendimiento bajo en comparación con sus variantes ácidas. La muestra tratada con ácido clorhídrico HTC800-HCl (Figura 12e), alcanzó capacidades significativamente superiores, lo que indica que este medio ácido mejora la estructura superficial y la accesibilidad de los sitios activos. Por otro lado, aunque HTC800-H₂SO₄ también muestra una mejora respecto al HTC800, no supera al tratamiento con HCl, posiblemente debido a su morfología más irregular y heterogénea que dificulta la difusión iónica.

MEMORIA Trabajo Fin de Grado.

Desarrollo de electrodos carbonosos derivados de biomasa residual para baterías acuosas de iones de zinc.

Figura 12. Perfiles GCD (a 0,1 A g⁻¹) para los primeros 5 ciclos de HC800-1 (a), HC800-2 (b), HC800-4 (c), HTC-800 (d), HTC-800-HCl (e), HTC-800-H₂SO₄ (f).

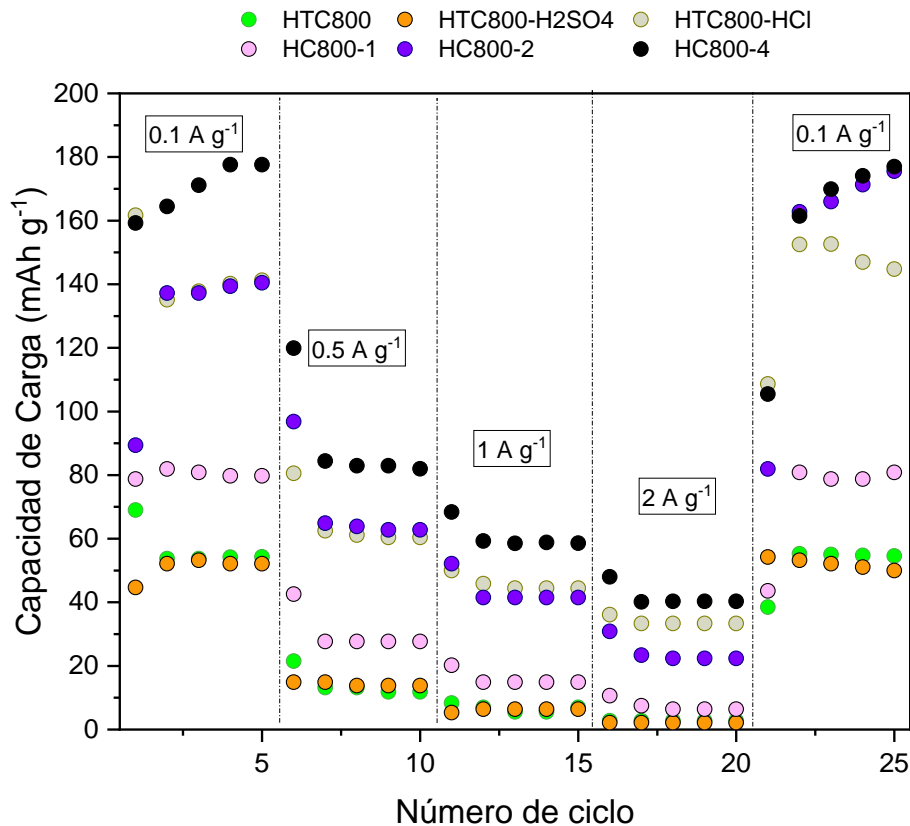


Figura 13. Perfiles GCD a distintas intensidades para los carbonos derivados de WHH.

Finalmente, en la Figura 13 se muestra el rendimiento de los electrodos bajo diferentes densidades de corriente (desde 0,1 A g⁻¹ hasta 2 A g⁻¹). Como es de esperar, al aumentar progresivamente la intensidad de corriente, se observa una reducción en la capacidad específica.

En este sentido, HC800-4, mantiene la capacidad más alta en todos los regímenes de corriente. Esto confirma que la mayor proporción de K₂CO₃ no solo incrementa la capacidad inicial, sino que también ofrece el mejor rendimiento a tasas altas, probablemente gracias a su estructura altamente porosa y bien jerarquizada que facilita el transporte iónico.

En contraste, a medida que se incrementa la demanda de corriente, la pérdida de capacidad es más notable en los carbonos HTC, lo que sugiere limitaciones en la cinética de transporte de iones. Dentro de este grupo, HTC800-HCl sigue mostrando

el mejor rendimiento, obteniendo resultados similares a los carbones activados químicamente.

Desde el punto de vista de la capacidad de retención y la reversibilidad tras volver a la densidad de corriente $0,1 \text{ A g}^{-1}$, los electrodos carbonosos producidos recuperar prácticamente la totalidad de su capacidad inicial. Esto indica una estructura robusta y estable, capaz de resistir el estrés operativo sin degradación significativa, lo que sugiere una buena capacidad de retención y una cinética electroquímica reversible.

5 Conclusiones

Las pruebas físicas realizadas, incluyendo HRTEM, XRD y espectroscopía de Raman, indican que las muestras presentan distintos grados de orden estructural y porosidad. Las imágenes HRTEM muestran estructuras mayoritariamente desordenadas, aunque algunas presentan regiones localmente ordenadas. Los análisis XRD revelan variaciones en la distancia interlaminar (d_{002}), con valores entre 0.385 y 0.397 nm, y una reducción en los parámetros L_c y L_a a medida que aumenta la concentración de K_2CO_3 . En espectroscopía Raman, se confirma que las muestras tratadas con activación química y HTC-HCl muestran mayor ordenamiento estructural, mientras que HC800-4 destaca por su elevado grado de desorden ($AD1/AG = 6.17 \pm 0.43$).

Entre las muestras evaluadas, HTC800-HCl y HTC800- H_2SO_4 muestran las mayores superficies específicas (461.8 y 316.2 m^2/g , respectivamente), lo que sugiere una mayor accesibilidad a los sitios activos. Por otro lado, HC800-4, a pesar de presentar una superficie específica relativamente alta (333.5 m^2/g), muestra un alto grado de desorden, lo que podría afectar su estabilidad y rendimiento electroquímico.

Las técnicas de análisis electroquímico, ciclos de carga-descarga galvanostática muestran que las mejores condiciones corresponden a las muestras de HC800-4 y HTC800-HCl, ya que presentan los mejores resultados de capacidad y también son capaces de trabajar con mejores resultados a altas intensidades, mostrando que el desorden de su estructura y los dominios aislados altamente organizados, favorecen las capacidades electroquímicas.

En conclusión, los materiales carbonosos evaluados en este trabajo presentan propiedades estructurales y texturales que los convierten en candidatos prometedores para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía. Sin embargo, los resultados obtenidos indican que aún existen desafíos en términos de optimización estructural y electroquímica. Particularmente, la alta porosidad y el grado de orden estructural observados en muestras como HTC800-HCl y HTC800-H₂SO₄ sugieren su potencial para aplicaciones electroquímicas, mientras que el elevado desorden de HC800-4 podría limitar su desempeño.

Dado esto, resulta de interés continuar con el desarrollo de ánodos carbonosos, explorando modificaciones estructurales y tratamientos que mejoren su estabilidad y capacidad de almacenamiento.

6 Bibliografía

- Alvira, D., Antorán, D., Darjazi, H., Elia, G. A., Sebastian, V., & Manyà, J. J. (2024). Sustainable conversion of vine shoots and pig manure into high-performance anode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 614(April). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235043>
- Alvira, D., Antorán, D., & Manyà, J. J. (2022a). Assembly and electrochemical testing of renewable carbon-based anodes in SIBs: A practical guide. *Journal of Energy Chemistry*, 75, 457–477. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.09.002>
- Alvira, D., Antorán, D., & Manyà, J. J. (2022b). Plant-derived hard carbon as anode for sodium-ion batteries: A comprehensive review to guide interdisciplinary research. *Chemical Engineering Journal*, 447(March), 137468. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137468>
- Alvira, D., Antorán, D., Vidal, M., Sebastian, V., & Manyà, J. J. (2023). Vine Shoots-Derived Hard Carbons as Anodes for Sodium-Ion Batteries: Role of Annealing Temperature in Regulating Their Structure and Morphology. *Batteries & Supercaps*, 6(10). <https://doi.org/10.1002/batt.202300233>
- Antorán, D., Alvira, D., Peker, M. E., Malón, H., Irusta, S., Sebastián, V., & Manyà, J. J. (2023). Waste Hemp Hurd as a Sustainable Precursor for Affordable and High-Rate Hard Carbon-Based Anodes in Sodium-Ion Batteries. *Energy and Fuels*, 37(13), 9650–9661. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01040>
- Antorán, Daniel, Alvira, D., Sebastián, V., & Manyà, J. J. (2024). Enhancing waste hemp hurd-derived anodes for sodium-ion batteries through hydrochloric acid-mediated hydrothermal pretreatment. *Biomass and Bioenergy*, 184(March), 107197. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107197>
- Beyssac, O., Goffé, B., Petitet, J. P., Froigneux, E., Moreau, M., & Rouzaud, J. N. (2003). On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(10), 2267–2276. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00070-2](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00070-2)
- Bozell, J. J. (2008). Feedstocks for the future - Biorefinery production of chemicals from renewable carbon. *Clean - Soil, Air, Water*, 36(8), 641–647. <https://doi.org/10.1002/clen.200800100>
- Cheng, B. H., Zeng, R. J., & Jiang, H. (2017). Recent developments of post-modification of biochar for electrochemical energy storage. *Bioresource Technology*, 246, 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.060>
- Cheng, X., Tang, Y., & Wang, S. (2019). Thermophysical Parameter Measurements for Lithium-Ion Batteries: A Review. *Jixie Gongcheng Xuebao/Journal of Mechanical Engineering*, 55(14), 140–150. <https://doi.org/10.3901/JME.2019.14.140>
- Diouf, B., & Pode, R. (2015). Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. *Renewable Energy*, 76, 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.058>
- Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Vaalma, C., Wu, L., Buchholz, D., Bresser, D., Komaba, S., & Passerini, S. (2019). Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Materials Today*, 23(March), 87–104. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.12.040>

- Gao, Z., Zhang, Y., Song, N., & Li, X. (2017). Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. *Materials Research Letters*, 5(2), 69–88. <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1250834>
- Govind Raj, K., & Joy, P. A. (2017). Role of localized graphitization on the electrical and magnetic properties of activated carbon. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(11), 5151–5161. <https://doi.org/10.1111/jace.15035>
- He, P., Chen, Q., Yan, M., Xu, X., Zhou, L., Mai, L., & Nan, C. W. (2019). Building better zinc-ion batteries: A materials perspective. *EnergyChem*, 1(3). <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100022>
- Ipiña Zarrabeitia, M. (2016). *Low and high voltage stability of Na-ion battery materials: study of structural, transport and interfacial properties*. 2016(c), 270.
- Jha, S., Akula, B., Boddu, P., Novak, M., Enyioma, H., Cherradi, R., & Liang, H. (2023). Roles of molecular structure of carbon-based materials in energy storage. *Materials Today Sustainability*, 22, 100375. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100375>
- Li, Y., Hu, Y. S., Titirici, M. M., Chen, L., & Huang, X. (2016). Hard Carbon Microtubes Made from Renewable Cotton as High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 6(18), 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600659>
- Lotfabad, E. M., Ding, J., Cui, K., Kohandehghan, A., Kalisvaart, W. P., Hazelton, M., & Mitlin, D. (2014). High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels. *ACS Nano*, 8(7), 7115–7129. <https://doi.org/10.1021/nn502045y>
- Lutfullah, Dunsmore, H. S., & Paterson, R. (1976). Re-determination of the standard electrode potential of zinc and mean molal activity coefficients for aqueous zinc chloride at 298.15 K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 72(1), 495–503. <https://doi.org/10.1039/F19767200495>
- Manyà, J. J., Alvira, D., Azuara, M., Bernin, D., & Hedin, N. (2016). Effects of Pressure and the Addition of a Rejected Material from Municipal Waste Composting on the Pyrolysis of Two-Phase Olive Mill Waste. *Energy and Fuels*, 30(10), 8055–8064. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01579>
- Martínez, J. (2017). Métodos de estimación del estado de carga de baterías electroquímicas. *Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona*, 53.
- Naoaki, Y., Kubota, K., Dahbi, M., Komaba, S. ; Santamaría, C., ; Herradón, B. R. P. ; Vélez, J., Álvarez, L., V; Del Río, C., ; Herradón, B., Mann, E., & Morales, E. (2014). Baterías De Ion Sodio: Algunos Resultados Científicos E Impacto En La Sociedad. *Electrochimica Acta*, 114, 517.
- Nieto, N., Porte, J., Saurel, D., Djuandhi, L., Sharma, N., Lopez-Urionabarrenechea, A., Palomares, V., & Rojo, T. (2023). Use of Hydrothermal Carbonization to Improve the Performance of Biowaste-Derived Hard Carbons in Sodium Ion-Batteries. *ChemSusChem*, 16(23), e202301053. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301053>
- Oil&Gas UK. (2018). *Energy Transition Outlook 2018*. 20.
- Omar, N., Monem, M. A., Firouz, Y., Salminen, J., Smekens, J., Hegazy, O., Gaulous, H., Mulder, G., Van den Bossche, P., Coosemans, T., & Van Mierlo, J. (2014). Lithium iron phosphate based battery - Assessment of the aging parameters

and development of cycle life model. *Applied Energy*, 113, 1575–1585.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.09.003>

Panwar, N. L., Pawar, A., & Salvi, B. L. (2019). Comprehensive review on production and utilization of biochar. *SN Applied Sciences*, 1(2), 1–19.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0172-6>

Qiu, S., Xiao, L., Sushko, M. L., Han, K. S., Shao, Y., Yan, M., Liang, X., Mai, L., Feng, J., Cao, Y., Ai, X., Yang, H., & Liu, J. (2017). Manipulating Adsorption–Insertion Mechanisms in Nanostructured Carbon Materials for High-Efficiency Sodium Ion Storage. *Advanced Energy Materials*, 7(17), 1–11.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201700403>

Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., & Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), 1731–1742.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>

Wang, H., Yu, W., Mao, N., Shi, J., & Liu, W. (2016). Effect of surface modification on high-surface-area carbon nanosheets anode in sodium ion battery. *Microporous and Mesoporous Materials*, 227, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.003>

Wang, P., Zhu, K., Ye, K., Gong, Z., Liu, R., Cheng, K., Wang, G., Yan, J., & Cao, D. (2020). Three-dimensional biomass derived hard carbon with reconstructed surface as a free-standing anode for sodium-ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 561, 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.091>

Wu, X., Leonard, D. P., & Ji, X. (2017). Emerging Non-Aqueous Potassium-Ion Batteries: Challenges and Opportunities. *Chemistry of Materials*, 29(12), 5031–5042.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01764>

Xiao, L., Cao, Y., Henderson, W. A., Sushko, M. L., Shao, Y., Xiao, J., Wang, W., Engelhard, M. H., Nie, Z., & Liu, J. (2016). Hard carbon nanoparticles as high-capacity, high-stability anodic materials for Na-ion batteries. *Nano Energy*, 19, 279–288. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2015.10.034>

Xu, T., Qiu, X., Zhang, X., & Xia, Y. (2023). Regulation of surface oxygen functional groups and pore structure of bamboo-derived hard carbon for enhanced sodium storage performance. *Chemical Engineering Journal*, 452(P4), 139514.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139514>

Yang, X., & Rogach, A. L. (2019). Electrochemical Techniques in Battery Research: A Tutorial for Nonelectrochemists. *Advanced Energy Materials*, 9(25), 1–10.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201900747>

Zhang, T., Mao, J., Liu, X., Xuan, M., Bi, K., Zhang, X. L., Hu, J., Fan, J., Chen, S., & Shao, G. (2017). Pinecone biomass-derived hard carbon anodes for high-performance sodium-ion batteries. *RSC Advances*, 7(66), 41504–41511.
<https://doi.org/10.1039/c7ra07231g>

Zhang, X., Jia, C., Zhang, J., Zhang, L., & Liu, X. (2024). Smart Aqueous Zinc Ion Battery: Operation Principles and Design Strategy. *Advanced Science*, 11(2), 1–26.
<https://doi.org/10.1002/adv.202305201>

Zhou, S., Tang, Z., Pan, Z., Huang, Y., Zhao, L., Zhang, X., Sun, D., Tang, Y., Dhmees, A. S., & Wang, H. (2022). Regulating closed pore structure enables significantly improved sodium storage for hard carbon pyrolyzing at relatively low temperature. *SusMat*, 2(3), 357–367. <https://doi.org/10.1002/SUS2.60>

Zou, X., Xiong, P., Zhao, J., Hu, J., Liu, Z., & Xu, Y. (2017). Recent research progress in non-aqueous potassium-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(39), 26495–26506. <https://doi.org/10.1039/c7cp03852f>

7 Anexos

7.1 Anexo 1: Listado de acrónimos utilizados en el trabajo

Tabla 6. Acrónimos empleados durante el TFG con significado en español y en inglés.

Acrónimo	Significado en español y en inglés
CE	Contraelectrodo (<i>Counter electrode</i>)
GCD	Ciclos de carga-descarga galvanostática (<i>Galvanostatic charge/discharge</i>)
GEI	Gases de efecto invernadero
HC	Carbón duro (<i>Hard carbon</i>)
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (<i>High-resolution transmission electron microscopy</i>)
HTC	Pretratamiento de carbonización hidrotermal (<i>Hydrothermal carbonization</i>)
ICE	Eficiencia columbica inicial (<i>Initial columbic efficiency</i>)
ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
LIBs	Baterías de iones de litio (<i>Lithium ion batteries</i>)
PTFE	Politetrafluoroetileno (<i>Polytetrafluoroethylene</i>)
SEI	Interfaz de electrolitos sólidos (<i>Solid electrolyte interface</i>)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning electron microscope</i>)
SHE	Electrodo estándar de trabajo (<i>Standard hydrogen electrode</i>)
SIBs	Baterías de iones de sodio (<i>Sodium ion batteries</i>)

TEM	Microscopía electrónica de transmisión (<i>Transmission electron microscope</i>)
WE	Electrodo de trabajo (<i>Working electrode</i>)
XRD	Difracción de rayos X (<i>X-Ray diffraction</i>)

7.2 Anexo 2: Lista de reactivos en las síntesis elaboradas

Tabla 7. Reactivos para la preparación de electrodos carbonosos durante el TFG.

Acrónimo	Significado en español y en inglés
CMC-Na	Carboximetilcelulosa de sodio (<i>Sodium carboxymethylcellulose</i>)
SBR	Caucho estireno-butadieno (<i>Styrene-butadiene rubber</i>)
HCL	Ácido clorídrico (<i>Hydrochloric acid</i>)

7.3 Anexo 3: Elaboración película carbonosa sobre colector de corriente de aluminio y ensamblaje

7.3.1 Elaboración de ánodos

A continuación, se describe el procedimiento para elaborar ánodos carbonosos a partir de carbones previamente producidos. El carbón es triturado y tamizado hasta obtener un diámetro de partícula inferior a 90 μm . Una vez obtenido HC de partida, este material activo es mezclado con negro de acetileno (carbon black) y un aglutinante (binder) para aumentar su conductividad y posibilitar la formación de la película, respectivamente. Se ha escogido una mezcla de carboximetilcelulosa de sodio (Na-CMC) y caucho estireno-butadieno (SBR) como binder. La tabla 5 muestra la composición másica de estos productos utilizados en nuestros experimentos, si bien existen otras opciones. La cantidad de agua es orientativa y depende del HC usado, teniendo que ajustarse hasta obtener una viscosidad final apropiada para elaborar la película.

Tabla 8. Composición másica de la mezcla carbonosa.

	Porcentaje (%)	Masa (g)
Hard Carbon (HC)	80	0,24
Carbon Black (CB)	10	0,03
Binder CMC	5	0,015
Binder SBR	5	0,015 (0,03 g de disolución acuosa)
Agua desionizada	-	1,4

Los pasos para elaborar la película carbonosa son los siguientes:

1. Añadir 1,4 g de H_2O desionizada en un vial de volumen 10 mL. Introducir un agitador magnético en el recipiente. Añadir 0,05 g de la disolución acuosa de SBR con ayuda de una micropipeta. Añadir 0,025 g de CMC (sólido). Se ha de evitar que el CMC quede en las paredes del vial o sobre el agitador magnético (Figura 14a).
2. Cerrar el vial con su tapón y colocarlo en placa agitadora durante 2 horas. Comprobar que el CMC se ha disuelto completamente.
3. Pesar y añadir 0,05 g de CB y 0,4 g del HC (Figura 14b).

4. Agitar con Vortex (y ultrasonidos si fuese necesario) hasta conseguir una disolución con textura y viscosidad de “tinta”. Comprobar con espátula que la disolución del vial está correctamente dispersa, homogénea y sin grumos (Figura 14c).

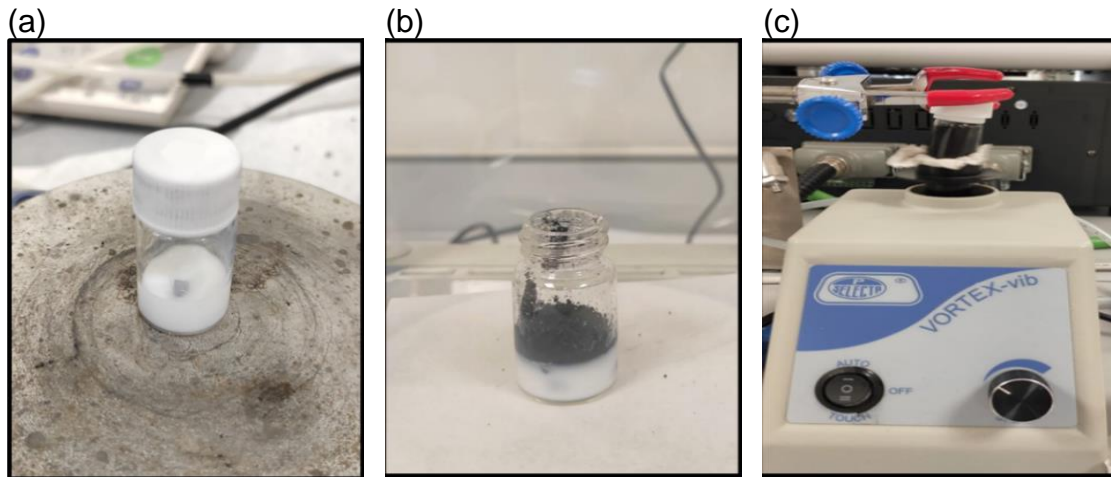


Figura 14. (a) Mezcla binders; (b) Adición de los carbonos; (c) Mezcla en vórtex.

5. Cortar una sección de aluminio de alta pureza (usado como colector de corriente) mediante un bisturí (Figura 15a).
6. Mojar ligeramente con agua destilada la superficie de la placa metálica y extender la lámina de aluminio sobre ella, con la cara mate (menos brillante) hacia arriba.
7. Pulverizar con acetona la superficie del aluminio y presionar con un algodón hasta obtener una superficie lisa y sin burbujas (Figura 15b). El uso de acetona permite eliminar posibles residuos de aceite e impurezas del proceso de fabricación del aluminio.
8. Fabricar la película carbonosa. Extender con ayuda de una espátula la mezcla del vial. (Figura 15c).

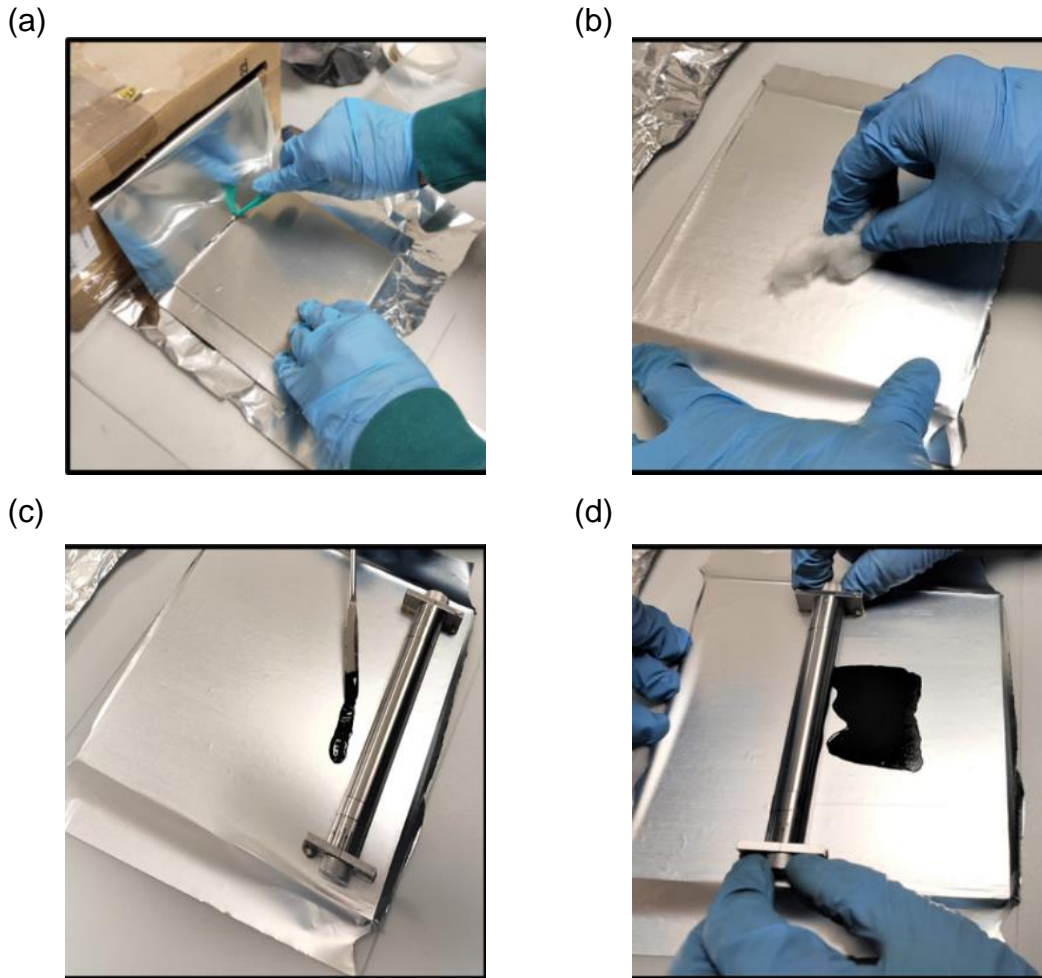
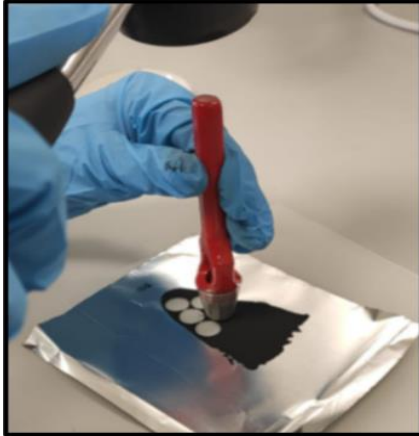


Figura 15. (a) Recortar aluminio; (b) Extender aluminio; (c) Aplicar mezcla; (d) Extender la película.

9. Colocar en aplicador Baker en de espesor de 100 μm y extender el material carbonoso (Figura 15d).
10. Colocar la película sobre una placa calefactora hasta que se evapore el agua. Colocar pesos para que no se doble el papel de aluminio.
11. Recortar 5 o 6 ánodos de 12 mm de diámetro con el recortador. Guardar las partes no recortadas en un archivador (Figura 16a).
12. Secar los ánodos circulares en la estufa de vacío durante una noche a 120 $^{\circ}\text{C}$, previo a su introducción en la glove box (Figura 16b).

(a)



(b)



Figura 16. a) Recortar ánodos; (b) Guardar ánodos en estufa de vacío.

7.3.2 Ensamblaje de la batería

1. Introducir las juntas tóricas en la "T" con la ayuda del colector del ánodo (etiquetado como A).
2. Introducir el colector del ánodo (A) en el tubo de polietileno (Figura 17), e introducirlo en la T.



Figura 17. Carcasa de polietileno de alta densidad

3. Colocar las férulas de PTFE en el electrodo (Figura 18).



Figura 18. Férulas de PTFE

4. Para cerrar, roscar la tuerca con la mano, apretar con la llave inglesa, aflojar un cuarto de vuelta y volver a apretar para sellar el conjunto por completo. De este modo se consigue que el electrodo quede centrado en el eje.
5. Apoyar la T en el soporte y fijarla para poder trabajar, como puede verse en la figura 19.



Figura 19. Soporte de la T.

6. Introducir el ánodo con las pinzas de punta plana. La cara carbonosa debe quedar hacia arriba.
7. Introducir un separador de fibra de vidrio.
8. Recortar un disco de 12 mm de lámina de zinc metálico.

9. Añadir 60 μL de electrolito con la micropipeta sobre el separador previamente colocado.



Figura 20. Adición de electrolito 60 μL .

10. Añadir un segundo separador y otros 60 μL de electrolito como se puede ver en la figura 20.
11. Introducir el disco de zinc metálico.
12. Introducir un disco de aluminio de alta pureza.
13. Introducir pieza de acero y posteriormente el muelle.
14. Introducir el contraelectrodo de acero (C), férulas y rosca. Ejercer presión con los dedos para que el muelle permanezca comprimido mientras se cierra la rosca por completo con la mano. Al igual que antes, apretar con la llave inglesa, aflojar un cuarto de vuelta y volver a apretar para sellar el fitting.

7.3.3 Proceso de lavado con HCl 2 mol dm^{-3}

1. En primer lugar, se prepara una disolución 2 mol dm^{-3} a partir de la disolución HCl (37%). Para ello añadir 41,40 mL de disolución en un matraz de 250 mL y enrasar con agua destilada.
2. Añadir la disolución y el carbón a lavar en un vaso de precipitados y someterlo a agitación magnética durante 2 horas.
3. Filtrar con vacío y papel de fibra de vidrio.

4. Lavar y filtrar con agua destilada hasta alcanzar pH neutro en la disolución (o al menos no extremadamente ácido).
5. Secar en estufa de vacío a 120 °C durante una noche.