

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

**“Evaluación del desempeño de compósitos basados
en Estructuras Metal-Orgánicas/biocarbón como
ánodos de baterías ion-sodio”**

T E S I S

Que presenta

ING. JOSÉ SALVADOR MARTÍNEZ FLORES

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y
ENERGÍA**

Directores de la Tesis:

Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus

Dra. María Esther Sánchez Castro

Ramos Arizpe, Coahuila

Noviembre, 2022

Agradecimientos

A Dios por darme la vida, fortaleza y su presencia en cada momento; de tal modo que llegó la culminación de una parte de mi proyecto de vida. Agradezco a mis padres y hermanas por acompañarme en mis éxitos y fracasos, alegrías y tristezas; ser ese soporte en cada situación. También agradezco a mis amigos de antaño Lupita, Karlita, Jonathan y Christopher por demostrarme que, a pesar de los años y la distancia, la amistad continua en pie.

A mis amigos y compañeros de generación: Pablo, Rocío, Alban, René, Ana Lucía, Lizeth y Karla Liliana por hacer de la maestría una etapa de aprendizajes, cambios de paradigmas personales y la calidez de una amistad sincera; *“porque el día que me titule, tu nombre aparecerá en mi tesis y no se lo digo a cualquiera”* (Pablo M., 2021). A Lily, por apoyarme en los buenos y malos ratos, ser ese hábito de apoyo en los momentos precisos, que esta amistad dure toda la vida.

Me gustaría agradecer especialmente a mis asesoras de tesis, la Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus y a la Dra. María Esther Sánchez Castro por permitirme formar parte de sus respectivos laboratorios, el tiempo, la paciencia para discutir aspectos de la tesis (sé que no fue fácil) y por su guía en el ámbito científico. También, a todos los profesores investigadores que me compartieron sus conocimientos.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio Yessica, Octavio y Luis Alberto por asesorarme técnicamente en el desarrollo de la tesis, por compartirme su conocimiento, las risas y compartirme de sus conocimientos en el laboratorio y la vida. A los técnicos Martha Rivas, Socorro García y Sergio Rodríguez por realizar los análisis de los materiales, compartirme sus conocimiento y experiencias en cada una de las técnicas, su amabilidad y paciencia para aclarar todas mis dudas.

Agradezco a CINVESTAV Saltillo por permitirme ser parte de su comunidad estudiantil y otorgarme las herramientas para el desarrollo de este trabajo. Además, agradezco a CONACYT por la beca para el desarrollo de la maestría y su culminación con esta tesis.

Contenido

Resumen	V
Abstract	VI
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1. Importancia de las baterías para alcanzar la neutralidad de carbono	3
2.2. Baterías de ion de sodio (BIS)	5
2.3. Mecanismos de sodiación/desodiación en ánodos de BIS	7
2.3.1. Aleación.....	7
2.3.2. Conversión.....	8
2.3.3. Inserción o intercalación	10
2.3.4. Interfaz sólido-electrolito (ISE).....	12
2.4. Compósitos como ánodos de BIS	12
2.4.1. EMO	13
2.4.2. Biocarbones	14
2.4.2.1. Orujo de uva como fuente de biomasa para producción de biocarbones	15
3. Justificación	16
4. Objetivos.....	17
4.1. Objetivo general	17
4.2. Objetivos específicos	17
5. Metodología.....	17
5.1. Reactivos	17
5.2. Obtención del biocarbón	18
5.3. Síntesis de ZnEMO	18
5.4. Síntesis de compósitos	19
5.5. Caracterización fisicoquímica.....	19
5.6. Caracterización electroquímica.....	20
6. Resultados y discusión	22
6.1. Biocarbón	22
6.2. ZnEMO	31
6.3. Compósitos ZnEMO/BOUH.....	34

6.4. Caracterización fisicoquímica de electrodos antes de la evaluación electroquímica.....	38
6.5. Evaluación electroquímica.....	39
6.6. Morfología de electrodos después de la evaluación electroquímica.....	49
7. Conclusiones.....	51
8. Bibliografía.....	53

Lista de abreviaturas

BIS	Batería de ion de sodio
BIL	Batería de ion de litio
OU	Orujo de uva
HOU	Hidrocarbón de orujo de uva
BOUH	Biocarbón a partir de orujo de uva
EMO	Estructura metal orgánica
CHT	Carbonización hidrotérmica
ISE	Interfaz sólido-electrolito
VC	Voltamperometría cíclica
SAE	Sistema de almacenamiento de energía
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EED	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
EFX	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X
EIE	Espectroscopía de impedancia electroquímica

Resumen

Debido al aumento en la demanda de baterías de ion de litio (BIL) se prevé que la abundancia de materiales críticos para su construcción, tales como Li y Co, no será suficiente para satisfacerla. En este sentido, las baterías de ion de sodio (BIS) son consideradas una alternativa a las BIL, debido principalmente a la abundancia del sodio, bajo costo y mayor seguridad, entre otras. No obstante, uno de los mayores retos para la comercialización de BIS es el desarrollo de materiales anódicos de alto desempeño, que tengan alta densidad de energía y buena ciclabilidad para competir en el mercado contra otras baterías.

Por lo anterior, en este trabajo se desarrollaron materiales anódicos para BIS basados en compósitos de un biocarbón obtenido a partir de orujo de uva (BOUH) y una estructura metal orgánica de zinc (ZnEMO). El orujo de uva fue proporcionado por una empresa vitivinícola de Parras, Coahuila, por lo que en este proyecto también se dio un valor agregado a este residuo. Mientras que la ZnEMO ha sido reportada previamente para esta aplicación.

Los compósitos de tipo ZnEMO/BOUH estuvieron compuestos de 5, 10 y 20 % e.p. de ZnEMO. Los resultados de difracción de rayos X mostraron que la estructura de la ZnEMO cambia durante el proceso de armado de la batería y después del ciclado de la misma. Por ejemplo, la ZnEMO prístina mostró la fase cristalina $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}$, mientras que en los materiales compósitos ZnEMO/BOUH el crecimiento *in situ* de la ZnEMO sobre el BOUH promovió la formación de la fase conocida como MOF 5W. Adicionalmente, la estructura cristalina de los electrodos después del ciclado presentó la formación de sodio y zinc metálicos, Na_2ZnO_3 , ZnCl_2 y ZnO . Por otro lado, cabe resaltar que los compósitos 10ZnEMO/BOUH y 20ZnEMO/BOUH presentaron la fase MOF 5W, lo cual demostró que, a estas concentraciones, la EMO es relativamente estable.

La evaluación electroquímica de los compósitos ZnEMO/BOUH en todos los casos presentó picos en el barrido catódico entre 0.02 y 1.3 V vs Na/Na^+ , lo cual se atribuye a la formación de la interfaz sólido-electrolito y la conversión de la EMO en las fases comentadas en el párrafo anterior. Los resultados de impedancia mostraron un incremento en la resistencia a la transferencia de carga en todos los compósitos después de las pruebas de Voltamperometría Cíclica (VC) y un aumento en la resistencia del electrolito, este último por la descomposición de la sal NaClO_4 .

Abstract

Due to the increase in the demand of lithium-ion batteries (LIB), it is expected that the crust abundance of critical materials for their manufacture, such as Li and Co, will not be enough to satisfy it. In this sense, sodium-ion batteries (SIB) are considered an alternative to LIB, mainly due to the abundance of sodium, low cost, and greater safety, among others. However, one of the biggest challenges for the commercialization of SIB is the development of high-performance anode materials, with high energy density and good cyclability to compete with other batteries.

In this work, composite anode materials for SIB based on a grape pomace-derived biocarbon (BOUH) and a zinc metal-organic framework (ZnMOF) were developed. The grape pomace was provided by a winery of Parras, Coahuila, so this project also added value to this waste. Meanwhile the ZnMOF obtained in this work has not been previously reported for this application.

The ZnEMO/BOUH composites were composed of 5, 10 and 20 wt. % of ZnMOF. X-ray diffraction patterns showed that the structure of ZnMOF changes during the assembly of the battery, and previous and after cycling of the device. For example, pristine ZnMOF showed the [Zn(BDC)(H₂O)]DMF crystalline phase, while the *in situ* growth of ZnMOF on BOUH promoted the formation of MOF 5W phase at the ZnMOF/BOUH composites. Additionally, the crystal structure of the electrodes after cycling showed the formation of metallic sodium and zinc, Na₂ZnO₃, ZnC₁₂ and ZnO. On the other hand, it should be noted that the 10ZnEMO/BOUH and 20ZnEMO/BOUH composites presented the MOF 5W phase, which showed that at these concentrations, the MOF is relatively stable.

The electrochemical evaluation of the ZnMOF/BOUH composites in all cases showed peaks in the cathodic scan between 0.02 and 1.3 V vs Na/Na⁺, which is attributed to the formation of the solid-electrolyte interface and the conversion of the MOF into the phases discussed in the previous paragraph. The impedance results showed an increase in the charge transfer resistance in all the compounds after Cyclic Voltammetry (CV) tests and an increase in the resistance of the electrolyte, the latter due to the decomposition of the NaClO₄ salt.

1. Introducción

La producción de energía eléctrica a nivel mundial está migrando de un sistema basado en combustibles fósiles hacia el aprovechamiento de fuentes de energía renovables, con el fin de reducir el impacto ambiental causado por el uso desmedido de los primeros. De acuerdo con el reporte de la Agencia Internacional de Energía Renovable, la potencia instalada de sistemas fotovoltaicos y eólicos en el periodo 2011-2019, tuvo un incremento de 7.0 y 1.8 veces respectivamente [1].

Sin embargo, a diferencia de otras fuentes renovables de energía (ej. hidroeléctrica o biomasa), la generación de electricidad en sistemas fotovoltaicos y eólicos es intermitente debido a su dependencia de las condiciones meteorológicas del lugar de instalación. Por lo anterior, es necesario acoplar sistemas de almacenamiento de energía (SAE) a estas tecnologías, a fin de almacenar energía cuando la tasa de producción sea superior a la demanda y suministrarla en momentos de producción inferior. Los SAE, de manera general, se pueden clasificar en mecánicos, térmicos, químicos, electroquímicos y eléctricos [2].

Los SAE electroquímicos, como baterías y supercapacitores, tienen ventajas tales como su configuración flexible (ej. tamaño, capacidad, voltaje), no presentan impedimentos geográficos, tienen una respuesta rápida a la demanda de energía, su mantenimiento es mínimo y tienen una eficiencia $> 80 \%$ [2,3]. No obstante, los materiales que conforman las baterías comerciales contienen elementos que son tóxicos (ej. baterías Pb-ácido y Ni-Cd) o escasos (ej. BIL y Ni-MH donde MH = hidruro metálico dopado con tierras raras). En este sentido, el desarrollo de una batería sustentable es posible si se utilizaran elementos no tóxicos, más abundantes y de menor costo que los elementos utilizados para las tecnologías de baterías maduras, tal como el sodio.

La fabricación de baterías de ion de sodio (BIS) aún se encuentra en etapa experimental, siendo en este campo el mayor reto desarrollar materiales que puedan alojar los iones de sodio en su estructura sin deteriorarse tras el proceso de carga-descarga. En este sentido, los materiales base carbono y las estructuras metal orgánicas (EMO) son materiales prometedores para el desarrollo de ánodos para BIS [4,5].

De los diferentes materiales base carbono (ej. grafeno, nanotubos de carbono, grafito), los biocarbonos han demostrado ser potenciales candidatos para el desarrollo de ánodos para BIS debido a su alta capacidad de almacenamiento de sodio ($> 300 \text{ mAh g}^{-1}$), potencial cercano al del

sodio metálico (~ 0 V vs Na/Na⁺), estabilidad en el ciclado y además puede ser obtenido de fuentes renovables [6]. Por otro lado, las EMO se han considerado como la siguiente generación de materiales para la fabricación de electrodos de BIS debido a su alta área superficial, distribución uniforme de poros y estructura modulable, aunque la principal desventaja de estos materiales es su baja conductividad eléctrica [7].

Debido al potencial que presentan estos materiales para el desarrollo de ánodos de BIS, en este trabajo se presenta la síntesis de compósitos tipo estructura metal orgánica/biocarbón (EMO/biocarbón) para su evaluación como ánodos de BIS. El biocarbón se obtuvo a partir de orujo de uva (BOUH), a través de carbonización hidrotérmica y activación/pirólisis. En cambio, para la síntesis de EMO se utilizó el método de reflujo, evaluando el tiempo de reacción y el disolvente de lavado. Posteriormente, la síntesis de compósitos (5, 10 y 20 % e.p. de EMO/BOUH) se realizó por el método de crecimiento *in situ*.

Además de la evaluación fisicoquímica de BOUH, EMO y compósitos, la evaluación electroquímica permitió identificar los mecanismos durante el almacenamiento y liberación de sodio, así como la resistencia a la transferencia de carga en las interfaces de los materiales. Por último, la caracterización por difracción de rayos X de los electrodos, antes y después del ciclado, permitió identificar los cambios estructurales durante este proceso.

2. Antecedentes

2.1. Importancia de las baterías para alcanzar la neutralidad de carbono

La dependencia de la humanidad a la energía producida por combustibles fósiles ha aumentado las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, que a su vez ha incrementado la temperatura de la Tierra [8]. Con el objetivo de mitigar las emisiones de estos gases, la producción de energía se encuentra en una transición hacia su producción a partir de fuentes renovables y el almacenamiento de esta utilizando sistemas electroquímicos; como por ejemplo, las baterías [9].

De acuerdo con las metas planteadas por la Unión Europea, las baterías recargables (BR) tendrán un importante rol para lograr la reducción del 55 % de emisiones de gases de efecto invernadero para el 2030 y la neutralidad de carbono para el 2050 [10]. Se prevé que las BR sean empleadas principalmente como respaldo de energía para sistemas fotovoltaicos y eólicos, así como fuente de energía en vehículos eléctricos [11].

A pesar del desarrollo de diferentes tecnologías de BR (ej. baterías Pb-ácido y Ni-MH), las BIL han atraído un gran interés debido a su alta densidad de energía (250 Wh kg^{-1}), capacidad para retener hasta el 80 % de la carga por más de 1000 ciclos, alto voltaje de circuito abierto (3.3-3.8 V) y mantenimiento mínimo [12]. De hecho, la capacidad de manufactura mundial de las BIL se ha incrementado un 265 % entre 2017 y 2021 [13].

Actualmente, se han desarrollado varias tecnologías maduras de BIL, basadas principalmente en óxidos laminados como cátodo (ej. $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC), LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) y LiFePO_4 (LFP)) y grafito como ánodo (ver Figura 1). No obstante, la gran demanda de BIL para vehículos eléctricos y dispositivos móviles ha causado un incremento en la demanda de materiales críticos como el Li y el Co [14]. Por ejemplo, respecto al Li, su alta demanda y geolocalización en zonas específicas han incrementado su precio en un 437 % en 2021 con respecto al año anterior [15].

Debido a la escasez de algunos metales para la producción de cátodos de BIL y alto costo de la celda, entre $20 - 43 \text{ US\$ kWh}^{-1}$ [16], se está trabajando en el desarrollo de diferentes tecnologías de BR. Las baterías de Li en desarrollo (ver Figura 1) se caracterizan por utilizar Li metálico como ánodo y como cátodo un material que pueda alojar los productos de reacción entre este y el azufre u oxígeno [17-19]. Los objetivos principales de estas tecnologías de BIL son reducir su costo,

utilizando materiales catódicos más baratos, y aumentar su densidad de energía [12]. Sin embargo, estas siguen dependiendo del Li.

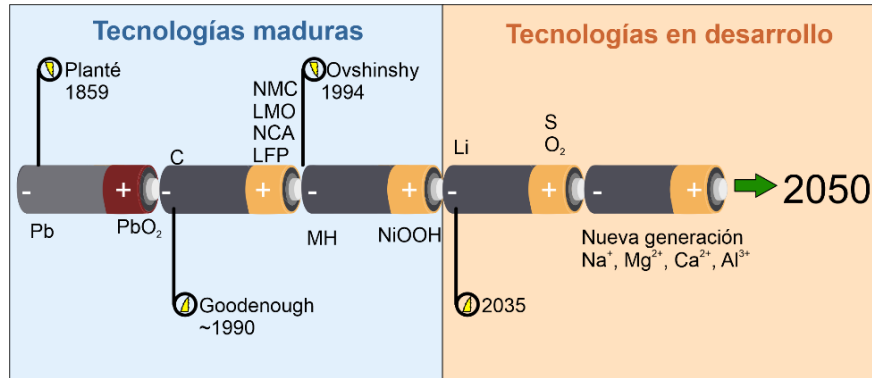


Figura 1. Línea del tiempo de tecnologías de BR.

Otra gama de BR son las denominadas baterías de siguiente generación, las cuales consisten en sustituir el Li^+ por Na^+ o cationes multivalentes (ej. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+}), las cuales se estima pueden llegar a tener densidades de energía de hasta 450 Wh kg^{-1} [20].

La sustitución de Li por Na tiene un efecto en la capacidad específica y costo de la batería, debido a las propiedades intrínsecas de los elementos (Tabla 1). El potencial de reducción más negativo y la alta capacidad volumétrica del Li permiten la fabricación de baterías con mayor densidad de energía; no obstante, la abundancia y el bajo costo del Na son factores que han incrementado el interés por desarrollar BIS. Respecto a este último punto, en un análisis sobre costos de fabricación, se estimó que, en el 2020, una BIS con electrodos de $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ /carbón duro tendría un costo de $46.34 \text{ US\$ kWh}^{-1}$, mientras que una BIL con electrodos de LiCoO_2 /grafito tendría un costo de $98.7 \text{ US\$ kWh}^{-1}$ [21].

Tabla 1. Comparación entre Li y Na para la fabricación de baterías. Tomado de Dühnen et al. [9] y Perveen et al. [22].

Características	Li	Na
Abundancia en corteza terrestre (g kg^{-1})	0.02	23.6
Radio iónico (Å)	0.76	1.02
Potencial de reducción (V vs SHE)	-3.04	-2.71
Capacidad volumétrica (mAh cm^{-3})	2,062	1,132
Masa molar (g mol^{-1})	6.9	23
Producción mundial de carbonatos (t a^{-1})	85,000	55,000,000
Precio de compuestos (USD kg^{-1})	17	0.15

Además, otra de las ventajas que presentan las BIS es la utilización de aluminio como colector de corriente en el ánodo (mientras que es necesario usar cobre en BIL), lo cual reduce el costo y el peso de la celda, facilita el reciclaje, se pueden descargar a 0 V sin degradación (seguridad durante almacenaje y transporte) y la formación de electrodos bipolares [23]. Este último consiste en la deposición de las pastas de cátodos y ánodos en ambos lados del colector de corriente, lo cual permite desarrollar baterías de alta capacidad y potencia [24].

2.2. Baterías de ion de sodio (BIS)

Las baterías son un conjunto de celdas voltaicas que transforman directamente energía química en electricidad a partir de reacciones faradaicas. La transformación de energía ocurre cuando los electrodos de este sistema electroquímico se conectan a través de un circuito externo; generando una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo, mientras ocurre un transporte de iones en el electrolito y un transporte de electrones por el circuito externo. Este mecanismo es irreversible en las baterías primarias, y reversible en las baterías secundarias o BR [25].

La Figura 2 muestra los componentes de una BIS y los procesos generales de carga y descarga de este sistema electroquímico. Durante la descarga, el material del ánodo se oxida, liberando Na^+ que se transportan hacia el cátodo a través del electrolito, mientras que los electrones lo hacen a través de un circuito externo. En el cátodo el material activo se reduce, permitiendo la incorporación de Na^+ en su estructura. Este proceso es reversible y ocurre hasta que la diferencia de potencial entre electrodos llega al equilibrio.

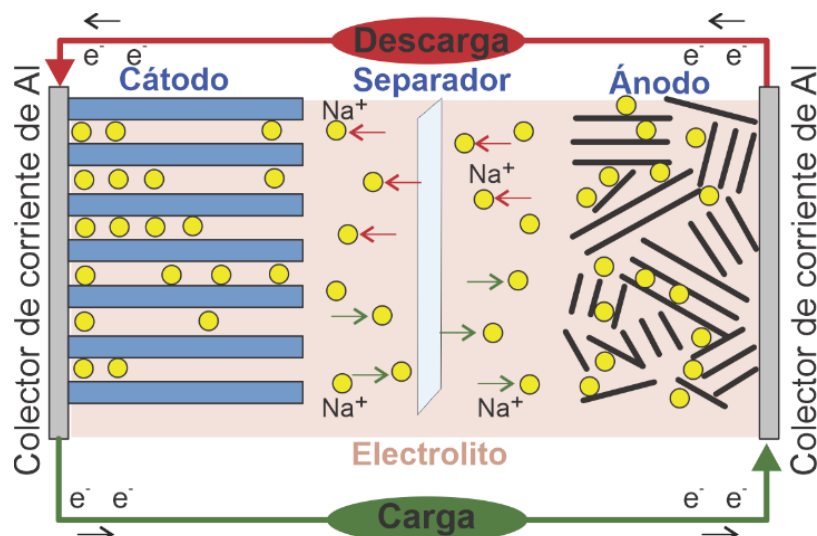


Figura 2. Componentes y funcionamiento de una BIS. Adaptado de Tang et al. [26].

Entre los componentes que se observan en la Figura 2, se encuentra el separador. Este sirve para evitar el contacto físico entre los electrodos, a fin de evitar cortocircuitos. Además, es el reservorio del electrolito, por lo que el material del cual esté fabricado (ej. fibra de vidrio) debe ser inerte a los demás componentes de la celda, poseer buena resistencia mecánica, humectabilidad con el electrolito y de bajo espesor (lo que reduce la resistencia interna de la batería) [22].

Por otra parte, el electrolito es un material, líquido o sólido, que permite el transporte de iones entre los electrodos mientras los aísla electrónicamente. Este componente idealmente debe ser estable térmicamente, operar en amplias ventanas de potencial, ser buen conductor iónico, aislante eléctrico, formar interfaces estables, no ser tóxico, y ser abundante [27]. Actualmente, los electrolitos líquidos consisten en sales de sodio (ej. NaPF_6 , NaTFSI (bis trifluorometanosulfonimida de sodio), NaClO_4) disueltas en disolventes orgánicos basados en carbonatos de éster. El desarrollo de electrolitos en estado sólido es un área de investigación muy importante [27].

Como se mencionó anteriormente, el cátodo y el ánodo son los componentes de las baterías donde se llevan a cabo las reacciones redox por las que se almacena y libera energía; estos electrodos están compuestos por tres elementos: un aditivo conductor, un aglutinante y el material activo. La función del aditivo conductor es reducir la resistencia eléctrica del electrodo sin participar en los procesos electroquímicos que ocurren en la celda, a través de la formación de rutas conductivas (partículas en contacto) entre el material activo y los colectores de corriente [28]. Para la fabricación de electrodos para BIL y BIS, se han utilizado materiales base carbono como nanotubos de carbono, grafeno, negro de humo, Vulcan XC-72, entre otros [29,30].

El aglutinante, con un contenido inferior a 15 % e.p. en los electrodos, contribuye a la adhesión del aditivo conductor y del material activo a la superficie del colector de corriente, mantiene el contacto entre partículas del material activo y la integridad de la estructura del electrodo durante el ciclado, mejora la humectación del electrodo con el electrolito y promueve la transferencia iónica entre electrodo y electrolito [31]. El fluoruro de polivinilideno (PVDF), el ácido poliacrílico y la carboximetilcelulosa son los aglutinantes más utilizados [32]. Mientras que el alginato de sodio ha sido recientemente utilizado como aglutinante ya que mejora la eficiencia culómbica (por el llenado de poros), reduce la aglomeración del material activo, posee buena humectabilidad con el electrolito, es de bajo costo, no tóxico y puede utilizarse agua como disolvente [31,33].

El material activo es el elemento del electrodo donde se llevan a cabo las reacciones redox y su composición depende del electrodo. Respecto a los materiales que han sido evaluados como cátodos en BIS, estos se pueden clasificar en óxidos de metales de transición laminados, compuestos polianiónicos y análogos al azul de Prusia [34]. Estos deben intercalar Na^+ a potenciales positivos, sin fases metaestables durante la descarga, ser de bajo costo y estar constituidos por elementos abundantes [22].

Los materiales para ánodos deben tener alta capacidad específica ($> 200 \text{ mAh g}^{-1}$), un potencial cercano a 0 V vs Na/Na^+ y estable durante la descarga, deben ser estables en el electrolito, de bajo costo, con alta conductividad iónica y eléctrica [22]. Los materiales para ánodos suelen ser clasificados de acuerdo con el mecanismo de sodiación/desodiación que ocurre en su estructura, tales como compuestos de aleación, materiales de conversión y compuestos de intercalación [22]. En la siguiente sección se describen a detalle estos mecanismos.

2.3. Mecanismos de sodiación/desodiación en ánodos de BIS

2.3.1. Aleación

Este mecanismo consiste en la formación de aleaciones de sodio con algunos elementos del grupo 14 y 15 de la tabla periódica, lo cual conlleva a la formación de compuestos binarios intermetálicos, como lo muestra la ecuación 1.

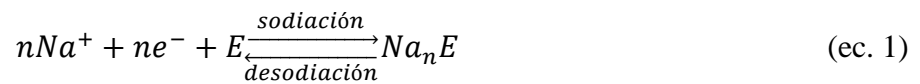


Tabla 2. Capacidad teórica y expansión volumétrica de elementos que pueden formar aleaciones con el sodio. Recuperado de Zheng et al. [35].

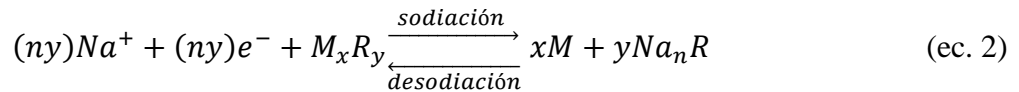
Elemento	Capacidad específica teórica (mAh g ⁻¹)	Expansión volumétrica (%)
Si	725-954	114
Ge	369	126
Sn	847	410
P	2596	440-499
Sb	660	290
Bi	385	250

Estos materiales se caracterizan por tener valores altos de capacidad específica teórica, como se observa en la Tabla 2, debido al intercambio múltiple de electrones durante la aleación. Sin embargo, este proceso de aleación conlleva a expansiones volumétricas que separan el material

activo del colector de corriente, proceso conocido como pulverización. A su vez, la pulverización del ánodo provoca la reducción del electrolito en cada ciclo de carga/descarga, lo que reduce el ciclo de vida y la eficiencia culómbica de la BIS [36].

2.3.2. Conversión

Los materiales de conversión generalmente son compuestos de metales de transición donde ocurre una sustitución simple del metal de transición por sodio (reducción), como se observa en la ecuación 2.



donde M es un metal de transición, R puede ser H, F, O, S, N, P, etc., x es el estado de oxidación de R , y es el estado de oxidación de M y n es el número de iones de sodio en el compuesto binario Na-R [36].

Los cambios estructurales en los materiales de conversión, durante la sodiación, resultan en la formación de nanopartículas del metal de transición en una matriz amorfa de compuestos binarios de sodio, como lo muestra la Figura 3. El mecanismo de conversión suele presentar mayores voltajes de operación cuando incrementa el carácter iónico del enlace M-R y mayores capacidades específicas cuando incrementa el estado de oxidación del metal de transición, pues existe una mayor disponibilidad de intercambio de carga entre el estado metálico (reducido) y el ion del metal de transición (oxidado) [36].

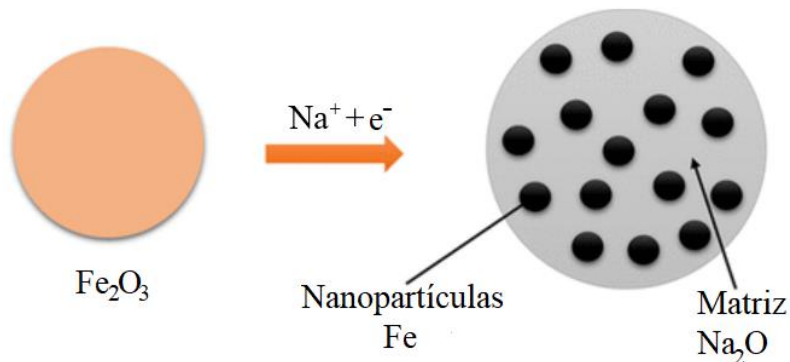


Figura 3. Cambio estructural durante la sodiación del material de conversión Fe_2O_3 . Adaptado de Puthusseri et al. [37].

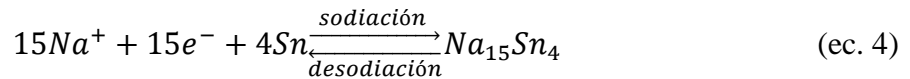
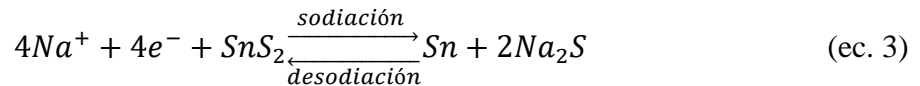
Las capacidades específicas teóricas de algunos materiales de conversión se muestran en la Tabla 3. Las desventajas más notables de los materiales de conversión son: histéresis en el perfil de voltaje

(0.35-0.90 V), descomposición del electrolito, regiones de pendiente en el perfil de carga-descarga, expansiones volumétricas (27.6-429.2 %) y pobre eficiencia culómbica (< 75 %) [22,36-38].

Tabla 3. *Capacidades específicas teóricas de materiales de conversión.*
Recuperado de Zhang et al. [36]

Compuesto de metal de transición	Capacidad específica teórica (mAh g ⁻¹)
Fe ₃ O ₄	1000
Co ₃ O ₄	890
CuO	674
FeS ₂	894
FeS	609
CoS	589
CoS ₂	872
CoP	894

Recientemente, se ha considerado el desarrollo de óxidos, sulfuros y fosfuros con elementos del grupo 14 y 15 de la tabla periódica, los cuales presentan un mecanismo combinado conversión/aleación. Por ejemplo, la sodiación del sulfuro de estaño (SnS₂) comienza con una reacción de conversión (ecuación 3), que produce nanopartículas de Sn y una matriz de sulfuro de sodio, entonces el estaño se alea con el sodio produciendo el compuesto binario, como lo muestra la ecuación 4 [36].



Los materiales de conversión/aleación se caracterizan por reducir el potencial de trabajo del material de conversión, ya que los elementos que forman aleaciones reaccionan con el sodio a bajos potenciales, mientras que la matriz Na_nR, que se forma durante el mecanismo de conversión, inhibe la aglomeración de las partículas del elemento de aleación [36]. No obstante, pese a las altas capacidades teóricas de estos materiales (Tabla 4), aún existen retos en el desarrollo de materiales con este doble mecanismo, por ejemplo, la sodiación parcial del electrodo, irreversibilidad, expansiones volumétricas que conllevan a la pulverización del electrodo y al deterioro de la interfaz sólido-electrolito (ISE), histéresis de voltaje, entre otros [39].

Tabla 4. *Capacidades específicas teóricas de materiales de conversión/aleación. Recuperado de Fang et al. [39]*

Compuesto de metal	Capacidad específica teórica (mAh g ⁻¹)
SnO ₂	1378
SnO	1141
SnS ₂	1135
SnS	1022
SnSe	780
Sn ₄ P ₃	1132
Sb ₂ O ₃	1103

2.3.3. Inserción o intercalación

Por último, en el mecanismo de inserción o intercalación el proceso de sodiación/desodiación se lleva a cabo sin cambiar los parámetros cristalinos del material, tales como fase, volumen de la celda unitaria y distancia de enlaces [39]. Los materiales de inserción tienen las ventajas de tener un potencial de inserción cercano al sodio metálico y estabilidad estructural, siendo una opción segura y permitiendo un ciclado durante largo tiempo [40]. Los materiales base carbono suelen presentar este mecanismo. Particularmente se ha investigado el “carbón duro” debido a su relativa alta capacidad para intercalar sodio y potencial químico cercano al del sodio metálico.

El carbón duro es un material carbonoso no grafitizable aún a 3000 °C, tiene una estructura desordenada y es obtenido a partir de materiales orgánicos o biomasa sometidos a pirólisis [6,41]. Los sitios de almacenamiento en carbón duro son los espacios entre las láminas de grafeno turboestrático, en microporos y en los defectos de la superficie del material [42].

El perfil de sodiación de un carbón duro se observa en la Figura 4. De acuerdo con el modelo de tres etapas, la región con mayor pendiente se debe a la adsorción de sodio en los defectos superficiales de los nanodominios grafíticos [43]. En la siguiente etapa, ocurre la intercalación de los iones entre las láminas de grafeno turboestrático, lo cual se debe a que, durante la síntesis de estos materiales, las láminas de grafeno presentan defectos que impiden la grafitización del material, expandiendo la distancia interplanar entre ellas y permitiendo que los iones de sodio se intercalen, lo cual no ocurre con el grafito. Por último, la adsorción en la superficie de los poros entre los dominios grafíticos.

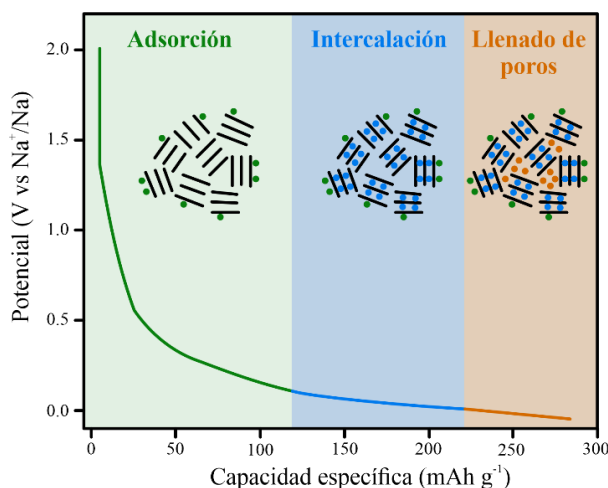


Figura 4. Mecanismo de sodiación en carbón duro. Adaptado de Perveen et al. [22].

Tabla 5. Desempeño electroquímico de carbones duros como ánodos de BIS.

Biomasa	Condiciones de síntesis	Capacidad específica (mAh g ⁻¹)	Número de ciclos	Referencia
Cáscara de plátano	1100 °C durante 5 h. Activación a 300 °C con flujo de oxígeno	298 a 0.1 A g ⁻¹	300	[44]
Sacarosa	1100 °C durante 6 h.	335 a 0.04 A g ⁻¹	100	[45]
Sacarosa	Pretratamiento hidrotérmico (190 °C) Pirólisis a 1600 °C durante 2 h. en atmósfera Ar/tolueno	290 a 0.03 A g ⁻¹	100	[46]
Gelatina	Mezclado con citrato de magnesio y pirólisis a 700°C durante 1 h.	250 a 0.05 A g ⁻¹	100	[47]
Cáscara de cacahuete	Pretratamiento hidrotérmico (165 °C 4 h). Pirólisis a 800 °C durante 2 h en atmósfera de Ar	257 a 0.03 A g ⁻¹	100	[48]
Hojas de té	Pretratamiento hidrotérmico (200 °C 40 h). Pirólisis a 600 °C durante 2 h en atmósfera de N ₂	179 a 0.1 A g ⁻¹	100	[46]
Caña de azúcar	Pirólisis a 1200 °C durante 2 h en atmósfera de Ar	310 a 0.05 A g ⁻¹	500	[49]
Cáscara de vaina de cacao	Pretratamiento con HCl. Pirólisis a 1300 °C durante 6 h en atmósfera de N ₂ .	283 a 0.05 A g ⁻¹	70	[50]
Cáscara de garbanzo	Pretratamiento con KOH y ultrasonido. Pirólisis a 1100 °C durante 2 h.	316 a 0.02 A g ⁻¹	200	[51]
Algodón	1300 °C durante 2 h.	305 a 0.03 A g ⁻¹	100	[52]

Una de las ventajas más atractivas del carbón duro es que puede obtenerse a partir de biomasa residual, lo que implica obtener un beneficio ambiental por la revalorización de residuos. A este

tipo de carbones duros también se les conoce como biocarbones. En la Tabla 5 se muestra la capacidad específica y el número de ciclos de algunos biocarbones que han sido evaluados como ánodos de BIS, así como la fuente de biomasa empleada para su obtención y las condiciones de síntesis.

2.3.4. Interfaz sólido-electrolito (ISE)

Durante el primer ciclo de sodiación del material anódico ocurre la reducción del electrolito a bajos potenciales (~ 1 V vs Na/Na⁺), formando una capa en la superficie del electrodo caracterizada por ser un aislante eléctrico y un conductor iónico, a la que se le conoce como ISE [36]. La calidad y composición de la ISE depende de la composición del electrolito (sales y disolventes) [27]. La adición de aditivos al electrolito (ej. carbonato de fluoroetileno, FEC) contribuye a la formación de compuestos de la ISE de mayor estabilidad, mejorando la eficiencia culómbica.

Ponrouch *et al.* [53] investigaron por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (EFX) la composición de la ISE de un carbón duro utilizando diferentes electrolitos, revelando que la ISE tiene un grosor de entre 5 y 10 nm. En la región de C 1s observaron picos correspondientes a productos de degradación de los disolventes y a especies inorgánicas como son: Na₂CO₃, ROCO₂Na, iones ésteres u oxalatos, R-CH₂-OCO₂Na, entre otras especies.

2.4. Compósitos como ánodos de BIS

Como se mencionó en la sección anterior, la sodiación/desodiación de materiales con alta capacidad específica teórica, normalmente conlleva a cambios volumétricos que pulverizan el electrodo. Una de las estrategias para reducir la expansión volumétrica, mejorar la conductividad eléctrica/iónica y prevenir la agregación de partículas consiste en la formación de compósitos de un material con alta capacidad específica y un material base carbono [54]. Un material compósito consiste en la combinación de dos o más materiales de composición química diferente, que al ser combinados mitigan las desventajas de los componentes individuales, resultando en un efecto sinérgico en la aplicación deseada [55].

Los carbones duros, además de ser materiales con capacidad para intercalar iones de sodio, han sido utilizados como materiales de soporte en compósitos para ánodos de BIS ya que incrementan la conductividad eléctrica, dispersan el material soportado y toleran los cambios volumétricos [56,57].

Por otro lado, el estudio de EMO como electrodos en BR ha cobrado interés ya que esta clase de materiales tiene propiedades que los hace opciones prometedoras para la fabricación de electrodos, como lo son: variedad de composición química, tamaño de poro ajustable, estructura robusta y modificable, canales abiertos bien distribuidos, estabilidad térmica y química e intercambio múltiple de electrones [4]. Por lo tanto, la fabricación de compósitos de EMO soportados en carbones duros podría resultar en ánodos de BIS de alto rendimiento.

Para la síntesis de compósitos EMO soportado en materiales base carbono se utilizan las estrategias de mezclado físico y crecimiento *in situ*. Este último consiste en la suspensión del soporte en una disolución que contenga los ligantes orgánicos y los iones metálicos permitiendo la nucleación y crecimiento del EMO [58], para posteriormente llevarlo a un tratamiento de reflujo o solvotérmico.

2.4.1. EMO

Las EMO son materiales tridimensionales formados a partir de iones metálicos unidos por moléculas orgánicas multidentadas (ej. carboxilatos, imidazol) denominadas ligantes y que forman enlaces de coordinación, como se observa en la Figura 5 [59]. Suelen ser materiales con alta área superficial ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) debido a que la coordinación de los ligantes con los iones da lugar a una estructura porosa [60]. En la actualidad, estos materiales han sido estudiados para almacenamiento y separación de gases, catálisis, liberación de fármacos, censado químico, entre otros [61].

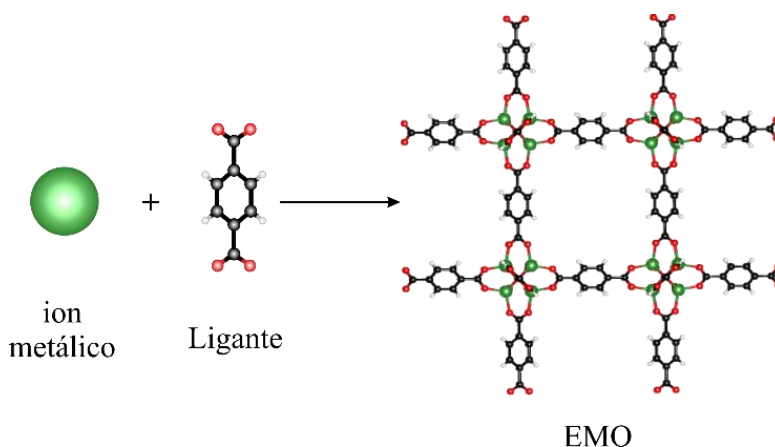


Figura 5. Esquema de la formación de una EMO.

La sodiación/desodiación de estos materiales se lleva a cabo principalmente por el mecanismo de conversión o inserción. En las EMO que experimentan conversión se lleva a cabo la reducción del ion metálico, lo cual resulta en la desintegración de la estructura, como lo muestran los estudios con MOF-177 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{1,3,5-bencenotribenzoato})_2$) y CuBDC ($\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_4$) [62,63]. En el

mecanismo de inserción, los iones de Na^+ pueden intercalarse en los nodos metálicos, en los ligantes (ej. anillos aromáticos con grupos carbonilo, amino, etc.) o en ambos a partir de reacciones redox [4]. Algunas EMO que han sido evaluadas como ánodos en BIS se enlistan en la Tabla 6.

Tabla 6. *Desempeño electroquímico de EMO como ánodos de BIS.*

EMO	Metal	Ligante	Capacidad específica (mAh g ⁻¹)	Número de ciclos	Referencia
CaBDC	Ca	1,4-bencendicarboxilato	144 a 0.2 A g ⁻¹	100	[64]
CoAI	Co	5-aminoisofalato	151 a 0.1 A g ⁻¹	150	[65]
CdAI	Cd	5-aminoisofalato	145 a 0.1 A g ⁻¹	150	[65]
Ni-TABQ	Ni	Tetraamino-benzoquinona	469.5 a 0.1 A g ⁻¹	100	[66]
CoBDC	Co	1,4-bencendicarboxilato	371 a 0.05 A g ⁻¹	50	[67]
CoBPDC	Co	4,4'-bifenildicarboxilato	209 a 0.1 A g ⁻¹	1000	[68]
CoHAB	Co	Hexaaminobenceno	226 a 0.5 A g ⁻¹	50	[69]

2.4.2. Biocarbones

La producción de biocarbones se hace a partir de fuentes de biomasa que son sometidas a tratamientos termoquímicos en una atmósfera controlada o ausente de oxígeno [70]. Durante el proceso, se eliminan compuestos volátiles y humedad, mientras que las biomoléculas (ej. carbohidratos, proteínas, ácidos grasos) se transforman en carbón. El proceso de pirólisis es el más utilizado para la producción de biocarbones y consiste en el tratamiento térmico de los residuos a temperaturas entre 350-1300 °C en ausencia de oxígeno [33], con un rendimiento aproximado del 35 % [70].

No obstante, el potencial del proceso de pirólisis para la producción de biocarbones se ve disminuido cuando la materia orgánica tiene una gran cantidad de humedad, ya que parte del calor suministrado es desperdiciado en la evaporación de agua. Para los desechos de biomasa con alto contenido de humedad es preferible la carbonización hidrotérmica. En este, la biomasa se calienta hasta alcanzar temperaturas entre 150-350 °C y presiones de 10 a 15 bar [71]. A diferencia de la pirólisis, el rendimiento en la producción de biocarbón por este método oscila entre 40 y 70 % [70].

De la amplia gama de materiales base carbono, el carbón duro es considerado como uno de los materiales más prometedores como ánodo en BIS [72] debido a ventajas tales como su bajo costo, bajo potencial respecto a sodio metálico, estabilidad térmica, resistencia a la corrosión, capacidades específicas entre 200-400 mAh g⁻¹, estructura porosa, es autodopable y de fácil obtención [22,41].

Para aumentar la capacidad de almacenamiento de carga se han utilizado como estrategias el dopaje con heteroátomos, activación química y activación física, entre otras [72].

2.4.2.1. Orujo de uva como fuente de biomasa para producción de biocarbones

La producción de vino se realiza a partir de la fermentación de la uva, siendo este uno de los procesos agroindustriales de mayor importancia en el mundo. La Organización Internacional de la Viña y el Vino estimó una producción de 26,000 millones de litros de vino a nivel mundial en 2020 [73], de los cuales 36 millones de litros fueron producidos en México [74].

Uno de los pasos para la fabricación de vino consiste en el prensado de la uva, del cual se obtiene un residuo sólido compuesto por pulpa, semillas, tallos y hollejo, conocido como orujo de uva [75], que es el principal desperdicio sólido de la industria vitivinícola [76]. De hecho, entre el 20 y 30 % del peso original de la uva se convierte en orujo [77]. Se calcula que se produjeron alrededor de 9,600 toneladas de este residuo en México durante el 2020 [76].

Los factores ambientales y económicos involucrados para la disposición del residuo han impulsado la búsqueda de aplicaciones para el orujo de uva, pues un manejo inadecuado de este residuo y su producción por temporada provocan contaminación de agua y suelo por lixiviación, mal olor, descomposición, atracción de animales que transmiten enfermedades, entre otros [40, 42, 43]. Habitualmente este residuo ha sido utilizado como fertilizante, alimento para animales, en la preparación de aguardientes y licores, extracción de compuestos fenólicos y aceites, biosurfactantes, cosméticos, entre otros [41].

Recientemente, se ha considerado también la producción de biocarbón a partir de orujo de uva para aplicaciones como el tratamiento de agua contaminada por metales pesados [78], captura de CO₂ [79], biocombustible [80], como fertilizante [81,82], etc. Además, este material también ha sido utilizado en la fabricación de electrodos para BIS y supercapacitores, como lo muestra la Tabla 7.

Cabe mencionar que de los pocos reportes que hay acerca de biocarbones obtenidos a partir de orujo de uva y que han sido evaluados como ánodos de BIS, estos fueron obtenidos por pirólisis a altas temperaturas (> 1300 °C). Además, no se consideró el dar un tratamiento de dopaje o activación, lo cual podría mejorar la capacidad específica del ánodo [83-85].

Tabla 7. Condiciones de síntesis y aplicaciones de biocarbón obtenido a partir de orujo de uva en dispositivos electroquímicos.

Técnica de producción	Temperatura (°C)	Dispositivo electroquímico	Características electroquímicas	Referencia
Pirólisis	800	Ánodo de BIS	85 mAh g ⁻¹ a 0.1 A g ⁻¹ durante 40 ciclos	[83]
Pirólisis	1300	Ánodo de BIS	201 mAh g ⁻¹ a 0.0372 A g ⁻¹ durante 10 ciclos	[84]
Pirólisis	550 (con urea) 700 (activación)	Electrodo en supercapacitores	446 F g ⁻¹ a 0.5 A g ⁻¹ , 16.3 Wh kg ⁻¹ y 348.3 W kg ⁻¹	[85]

3. Justificación

La sustentabilidad en la producción de energía eléctrica sólo será posible si las fuentes renovables de energía se acoplan a sistemas de almacenamiento de energía, cuyos materiales no sean tóxicos, sean abundantes y de bajo costo. En este sentido, las BIS son dispositivos electroquímicos que cumplen con estos criterios. Sin embargo, para que las BIS sean una opción viable tecnológica y económicamente, los electrodos deben tener la capacidad de almacenar una gran cantidad de iones y no presentar degradación bajo un cierto número de ciclos de carga/descarga.

Los compósitos EMO/biocarbón son materiales con gran potencial para su aplicación como ánodo en BIS ya que esta combinación puede permitir el aprovechamiento de la estructura porosa de la EMO para la intercalación de Na⁺, mientras el material base carbono funge como soporte con conductividad eléctrica para la EMO y sitio de intercalación de Na⁺.

Además, el aprovechamiento de residuos agroindustriales para la obtención de un biocarbón y que este sea utilizado en BIS, es importante desde el punto de vista de la revalorización de residuos. De hecho, Coahuila es uno de los estados con mayor producción de vino, solamente superado por Baja California, con una producción anual de 4 millones de botellas [86]. No obstante, tal producción genera aproximadamente 1000 toneladas de orujo de uva, el cual es utilizado como composta o desechado sobre los campos de cultivo [87].

Por otro lado, el uso de la EMO base Zn se debe a múltiples factores, entre ellos, la posibilidad de almacenamiento a través de los nodos metálicos y los ligantes, la alta disponibilidad del metal en la corteza terrestre y su bajo costo [88], además, el tamaño de poro de la estructura MOF-5

(estructura común de ZnEMO) es 0.8 nm [89], más grande que el diámetro de los iones de Na (0.2 nm).

Con base en lo anterior, en la búsqueda de materiales con alto desempeño como ánodo en BIS, en el presente trabajo se estudia el potencial de un material compuesto ZnEMO/BOUH. Esta combinación de materiales resulta novedosa ya que hasta el momento no se encontraron reportes de estos, lo que ofrece la oportunidad de abordar el estudio de una nueva generación de materiales compósitos para su aplicación como ánodos en BIS.

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Estudiar el desempeño electroquímico de materiales basados en Estructuras Metal Orgánicas y biocarbón a partir del efecto de este último sobre la estabilidad estructural de ZnEMO, para su posible aplicación como ánodos de BIS.

4.2. Objetivos específicos

- Evaluar el efecto del tiempo de reacción y el disolvente de lavado, a partir de un diseño de experimentos 2^2 para la obtención de una EMO base Zn de una sola fase cristalina.
- Determinar el efecto de la incorporación de EMO base Zn, en diferentes concentraciones de masa, en un biocarbón sobre sus propiedades fisicoquímicas y electroquímicas, mediante su implementación como materiales anódicos en BIS.

5. Metodología

5.1. Reactivos

Se emplearon los reactivos sin previa purificación. Cloruro de zinc ($\text{ZnCl}_2 \geq 98\%$), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \geq 99.7\%$), nitrato de zinc hexahidratado ($(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \geq 98\%$), N, N-dimetilformamida anhidro (DMF 99.8%), perclorato de sodio (NaClO_4 99%), carbonato de propileno (CP 99%) y carbonato de etileno (CE 99.8%) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Ácido clorhídrico (HCl 26.5-38%), etanol anhidro ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 99.5%) y agua bidestilada se adquirieron de

Jalmek. El ácido 1, 4-bencenodicarboxílico (BDC 98 %) y lámina de cobre (0.175 mm de espesor) fueron adquiridos de Alfa Aesar. El agua desionizada de Analytyka. Los separadores de fibra de vidrio (Grado GF/A) se adquirieron de Whatman.

5.2. Obtención del biocarbón

El orujo de uva (OU) fue proporcionado por la empresa vitivinícola Viñedos Don Leo, localizada en la ciudad de Parras de la Fuente, Coahuila. El orujo se secó a 60 °C durante 24 h y se redujo el tamaño de partícula en un molino manual para granos, luego 1 g de OU seco se dispersó en 20 mL de una disolución 0.23 M de ácido acético. Posteriormente, esta mezcla se colocó en una autoclave con recubrimiento de teflón y se sometió a tratamiento hidrotérmico durante 12 h a 200 °C. Después, el material se lavó con agua bidestilada hasta alcanzar un pH ~ 7 y se secó durante 18 h a 60 °C, obteniendo así el hidrocarbón de orujo de uva (HOU).

El HOU se activó utilizando una relación en peso 2:1 (ZnCl₂:HOU) y 50 mL de agua desionizada por gramo de HOU. Esta mezcla se mantuvo en agitación constante durante 4 h a 60 °C. La pasta obtenida de este paso se secó durante 18 h a 110 °C hasta obtener un producto sólido oscuro que fue tratado térmicamente a 800 °C por 2 h en atmósfera inerte (N₂); la rampa de calentamiento fue de 10 °C min⁻¹. El polvo negro obtenido se lavó con una disolución de 1 M de HCl, en seguida con agua desionizada hasta alcanzar un pH ~ 7 y se secó durante 18 h a 60 °C para obtener el biocarbón de orujo de uva activado (BOUH). El rendimiento del tratamiento hidrotérmico y de la activación-pirólisis se calculó a partir de la ecuación 5.

$$rendimiento = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \% \quad (\text{ec. 5})$$

donde m_f es la masa después del proceso (HOU y BOUH) y m_i es la masa antes del proceso (OU y HOU, respectivamente) [90].

5.3. Síntesis de ZnEMO

Para la síntesis de la EMO base Zinc (ZnEMO) se evaluaron las condiciones mostradas en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones experimentales y variaciones para la síntesis de ZnEMO

Factor	Nivel	
Tiempo de reacción (h)	24	36
Disolvente para lavado	Etanol	DMF

La síntesis de la ZnEMO por reflujo se realizó de la siguiente manera: en un matraz de 100 mL se colocaron 1.1899 g (4 mmol) de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y se disolvieron en 40 mL de DMF. Posteriormente, se agregaron 0.6645 g (4 mmol) de BDC. La mezcla se agitó hasta que se obtuvo una disolución transparente. Después la disolución se agitó y se puso a reflujo a 120 °C durante diferentes tiempos (24 o 36 h). Al término del tiempo, la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El sólido decantado se filtró y se lavó con 30 mL de alguno de los disolventes (etanol o DMF). Por último, el material se secó a vacío durante 24 h a temperatura ambiente. Las muestras de ZnEMO sintetizadas fueron etiquetadas como R1124D, R1124E, R1136D o R1136E; en la Figura 6 se explica la nomenclatura.

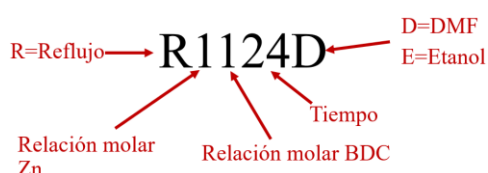


Figura 6. Clave para la síntesis de ZnEMO.

5.4. Síntesis de compósitos

La síntesis de compósitos se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento para la síntesis de ZnEMO descrito en la sección 5.3. Las cantidades de BOUH, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y BDC fueron ajustadas para la obtención de 1 g de compósito en las relaciones de 5 %, 10 % y 20 % e.p. de ZnEMO soportado en BOUH. Estos materiales se etiquetaron como 5ZnEMO/BOUH, 10ZnEMO/BOUH y 20ZnEMO/BOUH, respectivamente.

5.5. Caracterización fisicoquímica

La determinación de grupos funcionales de OU y HOU se llevó a cabo por la técnica de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (EITF), en un espectrómetro PerkinElmer Frontier FT-IR/NIR, utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR MIRacle Diamond Frontier), en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . El BOUH, ZnEMO y los compósitos se analizaron en un espectroscopio Bruker tensor II usando un intervalo de 500-4000 cm^{-1} ; realizando una compensación por CO_2 . Para la caracterización por espectroscopia Raman se utilizó un microscopio ThermoScientific DXR Raman equipado con un láser de 633 nm.

La caracterización estructural se llevó a cabo por Difracción de Rayos X en un difractómetro Panalitical Empyrean ($Cu K\alpha = 0.154056$ nm) con una velocidad de barrido de 0.0057 ° s^{-1} ; en un rango 2θ de 6.505 a 39.967 ° para las EMO y compósitos, un rango de 10 a 80° para los materiales

base carbono y un rango de 7 a 70 ° para las pastas y electrodos. El tamaño de cristalita se calculó a partir de la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde L es el tamaño de cristalita (nm), λ es la longitud de onda del haz de rayos X (nm), β es el ancho a la altura media del pico (radianes) y θ es el ángulo de difracción (radianes). El modelado de las estructuras cristalinas se realizó usando el programa VESTA (versión 3.5.7).

La morfología y composición elemental se obtuvieron por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (MEB-EED) en un microscopio Philips XL30 ESEM equipado con un detector EDAX Génesis, operando a 20 kV. La morfología y el mapeo elemental de los electrodos antes y después de la caracterización electroquímica se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM JEOL 7800F).

La composición química superficial se determinó por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (EPX) en un equipo ThermoScientific K-Alpha⁺. Se utilizó una fuente de rayos X monocromática de Al K α (1486.68 eV) y un radio de análisis de 400 μm ; mientras que la presión de la cámara de análisis fue de 2.2×10^{-7} mbar.

5.6. Caracterización electroquímica

Los electrodos se prepararon mezclando 70 % e.p. material activo (biocarbón, ZnEMO o compuesto), 20 % e.p. carbón Vulcan y 10 % e.p. alginato de sodio en un mortero de ágata. Después se adicionó agua desionizada para la formación de la pasta, la cual se depositó sobre una lámina circular de cobre (18 mm de diámetro) y se secó a 75 °C durante 18 h.

El material resultante se utilizó como electrodos de trabajo en una celda ECC-Air (Figura 7) utilizando sodio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia. El electrodo de trabajo se humectó con 20 μL del electrolito (1 M de NaClO₄ en 1:1 CE:CP) y enseguida se colocó un separador de fibra de vidrio el cual se impregnó con 100 μL de electrolito. La preparación del electrolito y el ensamblaje de la celda se llevó a cabo dentro de una caja de guantes en atmósfera de N₂. Se midió el potencial de circuito abierto (P_{CA}) de la celda durante 12 h antes de realizar las demás pruebas electroquímicas.

Para estudiar el mecanismo de almacenamiento se utilizó la técnica de Voltamperometría Cíclica (VC), conectando la media celda a un potenciostato Bio-Llogic VSP-300 en una ventana de potencial de P_{CA} a $0.02 \text{ V vs Na/Na}^+$ y una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1} durante 3 ciclos. La determinación de los parámetros eléctricos y fenómenos que ocurren en la interfaz electrodo-electrolito se obtuvieron a partir de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), en un rango de frecuencias de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz y una amplitud de 10 mV , antes de CV y después de CV.

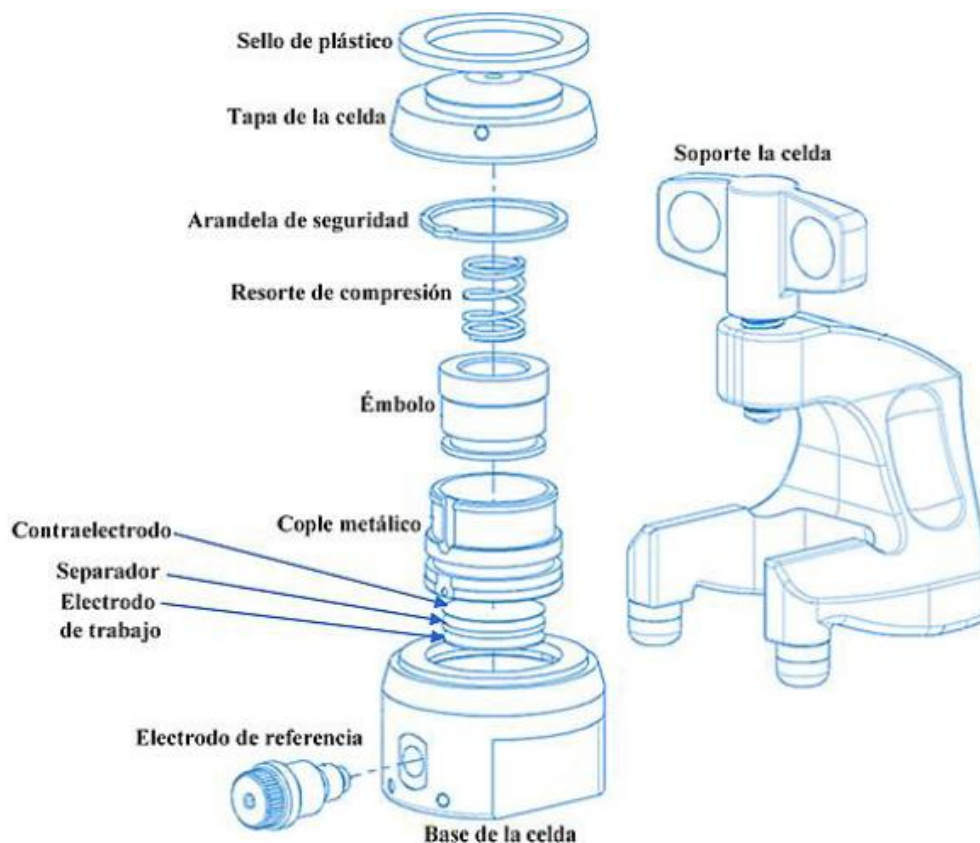


Figura 7. Componentes y ensamblaje de una celda ECC-Air. Tomado de Rodríguez Guadarrama [91].

6. Resultados y discusión

6.1. Biocarbón

El tratamiento hidrotérmico del OU tuvo un rendimiento promedio de 52.42 % (Figura 8), lo cual es un valor acorde a la síntesis de hidrocarbones por la ruta hidrotérmica a partir de biomasa [70]. Por otra parte, la obtención de BOUH tuvo un rendimiento promedio de 47.05 % con respecto de la masa de HOU utilizada, por lo que el rendimiento global del proceso es de 24.66 %.

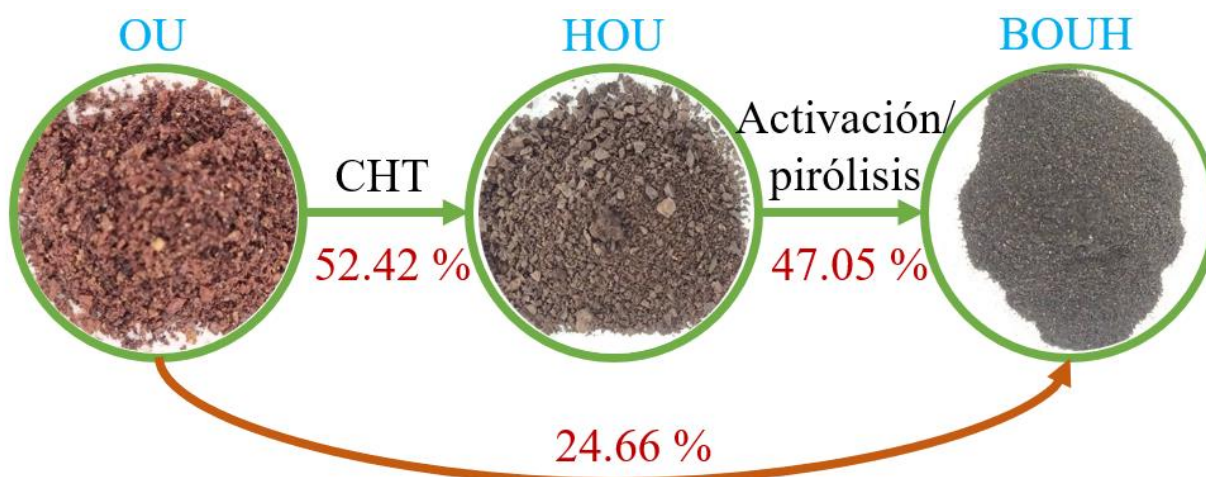


Figura 8. Evolución de la biomasa durante los tratamientos de carbonización hidrotérmica, activación y pirólisis.

Las micrografías, presentadas en la Figura 9, muestran el cambio morfológico de la biomasa después de cada tratamiento hasta la obtención del biocarbón. Las Figuras 9a), 9b) y 9c) muestran partículas mayores a $5 \mu\text{m}$ con una forma irregular, los cuales son segmentos de semillas y piel de uva. Mientras que en las Figuras 9d), 9e) y 9f) se observa la morfología de la muestra HOU, donde se aprecian partículas esféricas con una superficie lisa de diámetro entre $1\text{-}5 \mu\text{m}$; lo cual es característico de hidrocarbones debido a la descomposición parcial de la celulosa durante la carbonización hidrotérmica [92-94].

Después de la activación y pirólisis, las partículas esféricas probablemente sufrieron sinterización debido a la temperatura del tratamiento térmico, originando partículas de gran tamaño ($> 2 \mu\text{m}$) y de morfología irregular, como se muestra en la Figura 9g). Sin embargo, en la superficie de estas partículas se observan poros y conglomerados de partículas nanométricas (Figuras 9h) y 9i)), lo cual se atribuye a la capacidad de ZnCl_2 para transformar los materiales lignocelulósicos en estructuras orientadas aleatoriamente y a la evaporación del agente activante durante la pirólisis [95].

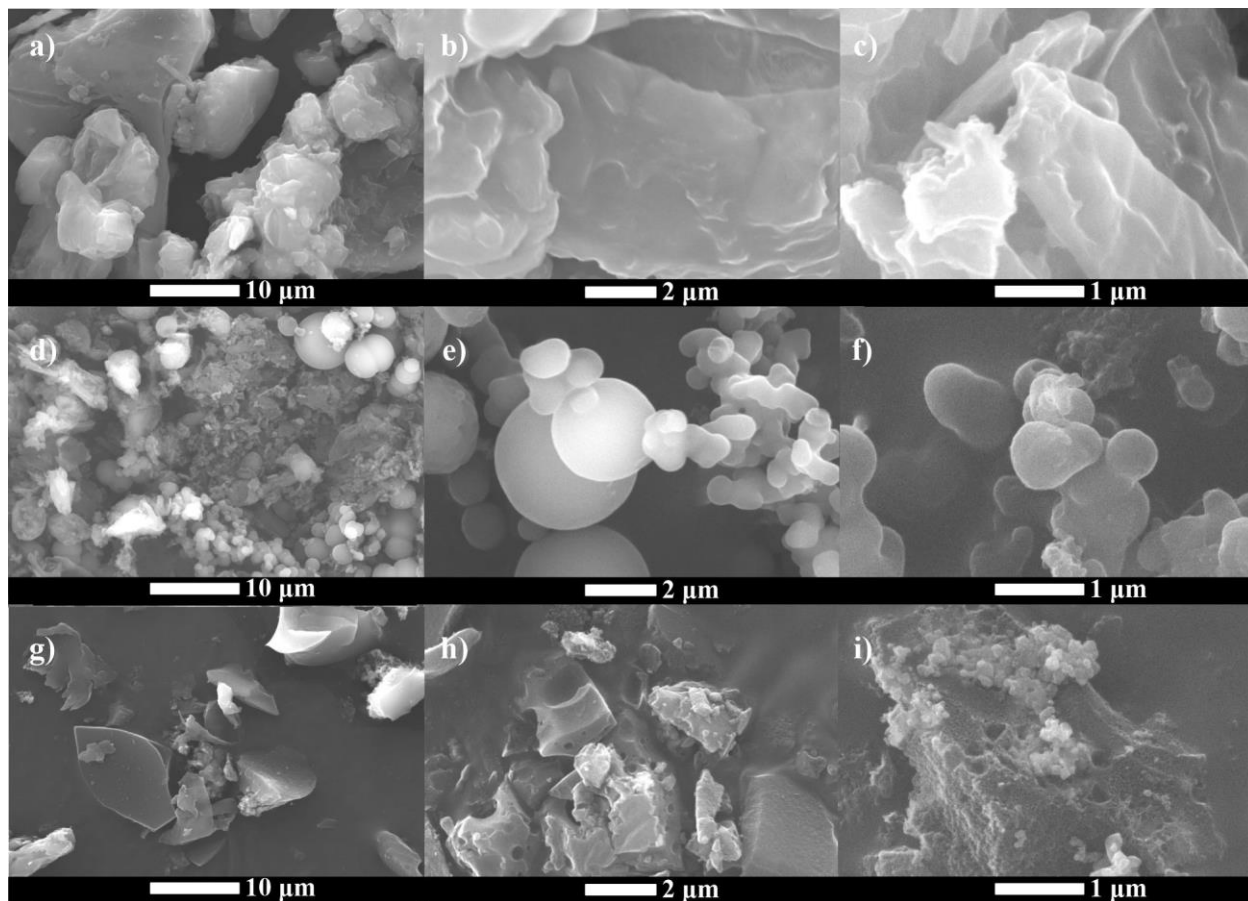


Figura 9. Micrografías del OU a), b) y c); HOU d), e) y f); y BOUH g), h) y i).

Además de la morfología, la composición elemental del material también se modificó durante los diferentes procesos, como lo muestra la Tabla 9. La presencia de elementos como Mg, Al, Si, P, S, K y Ca en el OU ya ha sido reportada previamente en este tipo de biomasa [96]. El aumento en la concentración de C se debe al proceso de carbonización durante el tratamiento hidrotérmico, ya que los materiales lignocelulósicos experimentan reacciones de hidrólisis, deshidratación, condensación, entre otras [70].

Tabla 9. Composición elemental promedio (% p/p) semicuantitativa por EED.

Material	Elementos											
	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Na	Cl	Zn
OU	59.757	34.880	0.087	0.287	0.137	0.177	0.117	4.257	0.210	ND	ND	ND
HOU	68.203	30.077	0.040	0.413	0.097	ND	0.337	ND	0.837	ND	ND	ND
BOUH	90.474	4.516	ND	0.514	0.112	ND	ND	ND	ND	0.190	2.752	1.446

ND = no detectado

Después de la pirólisis hay un incremento en la concentración de C, lo cual puede ser por la remoción de grupos oxigenados del HOU, promovidos por la presencia del $ZnCl_2$ (ácido de Lewis) [95], y una grafitización parcial del material expuesto a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y atmósfera de N_2 . La presencia de Zn y Cl en BOUH pueden ser residuos del agente activante.

En la Figura 10 se muestran los patrones de difracción de OU, HOU y BOUH. El primero muestra picos en $2\theta = 24.75, 34.30$ y 38.53 ° que se atribuyen a las reflexiones de los planos (111), (112) y (130) de $MgSO_4$ (COD 2300128) y picos adicionales en $2\theta = 27.85, 30.25, 31.19$ y 36.37 ° que corresponden a los planos (121), (131), (130) y (112) del material $K_{1.14}Mg_{0.57}Si_{1.43}O_4$ (COD 2101594) ya que la composición elemental del OU muestra la presencia de esos elementos. También se presenta un pico ancho en $2\theta = 21.95^\circ$, el cual puede corresponder al plano (020) de celulosa tipo II [97].

Por otro lado, en el patrón de difracción de HOU se muestran dos reflexiones en $2\theta = 11.16$ y 30.11° que corresponden a los planos (110) y (311), respectivamente, del dióxido de silicio (SiO_2 , COD 4124072). Además, aún se observa el pico del plano (020) de la celulosa, lo que implica que esta es estable a la temperatura de síntesis y la presión autógena generada dentro de la autoclave.

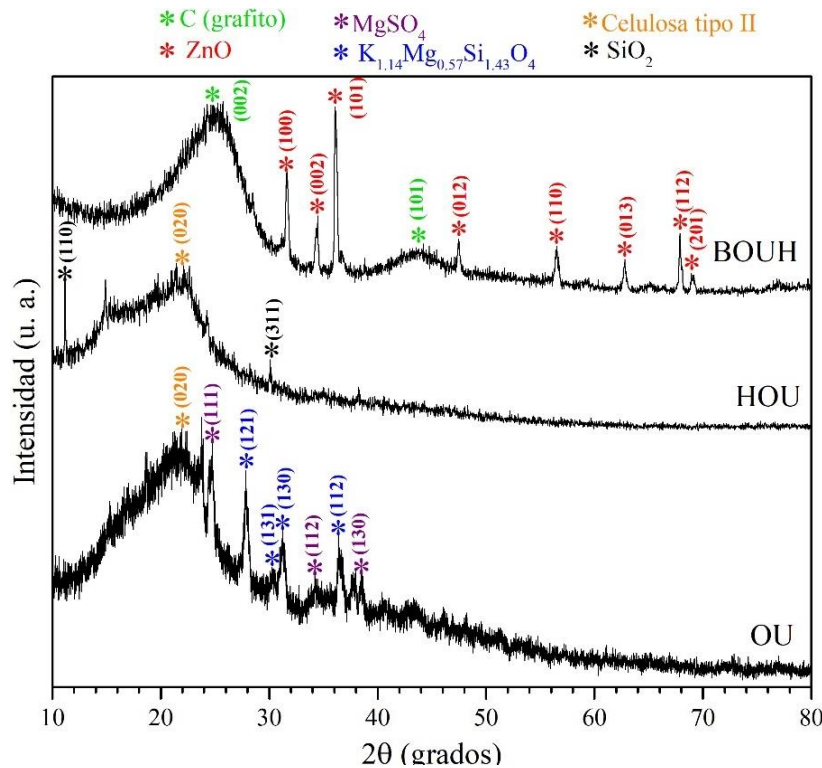


Figura 10. Patrones de difracción de OU, HOU y BOUH.

Finalmente, en el difractograma de BOUH, se observan dos picos anchos en $2\theta = 25.24$ y 43.52° indexados a los planos (002) y (101) respectivamente, correspondientes a la estructura de grafito (COD 1200017). Además, estos picos se encuentran desplazados hacia ángulos menores con respecto a las reflexiones de la carta cristalográfica, lo cual se debe a una expansión en la distancia interplanar de las láminas de grafito en la estructura grafitica a un valor de 0.353 nm, mientras que la distancia para el grafito es de 0.335 nm [98]. Empleando la ecuación de Scherrer, el tamaño de cristalita del biocarbón es de 1.34 nm. Los picos adicionales en 31.66 , 34.46 , 36.16 , 47.51 , 56.48 , 62.78 , 67.88 y 68.94° corresponden a los planos (100), (002), (101), (012), (110), (013), (112) y (201) respectivamente, de ZnO (COD 2300112). Esta fase aparece como resultado de la incompleta remoción del agente activante Zn^{2+} con el lavado, después de la pirólisis.

En la Figura 11 se muestran los espectros de infrarrojo de OU, HOU y BOUH. Se observa que OU tiene bandas que se atribuyen a grupos funcionales característicos de biomoléculas (ej. polisacáridos, proteínas y lignina) como se observa en la Tabla 10. Por otro lado, el espectro de HOU muestra un ensanchamiento de la banda de estiramiento de O-H (por la deshidratación durante el proceso de carbonización). La desaparición de las bandas en 1743 cm^{-1} y 1648 cm^{-1} del grupo carboxilo de la hemicelulosa muestra que bajo un tratamiento hidrotérmico esta sufre una descomposición, como previamente se ha reportado para este tipo de biomasa [80].

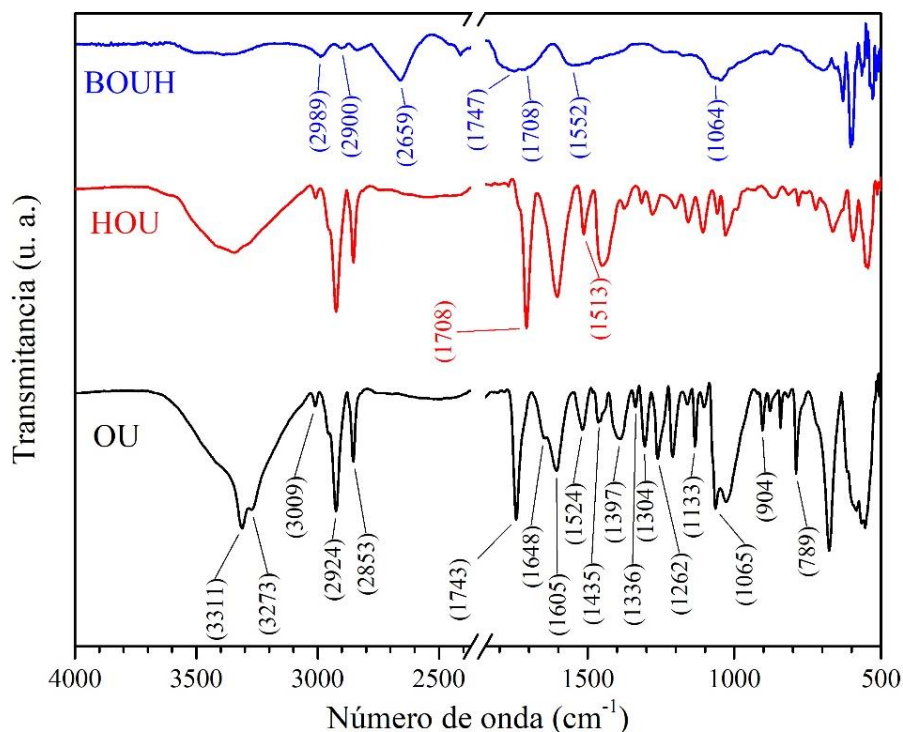


Figura 11. Espectros de infrarrojo del OU, HOU y BOUH.

Tabla 10. Asignación de bandas en el espectro IRTF del OU [80,99-101].

Banda (cm ⁻¹)	Asignación
3311	Vibración de tensión de O-H
3270	Vibración de tensión de O-H
3009	Vibración de tensión de C-H (alqueno)
2924	Vibración de tensión de C-H
2853	Vibración de tensión de C-H
1743	Vibración de tensión de C=O (hemicelulosa)
1648	Vibración de tensión de C=C (hemicelulosa)
1605	Vibración de flexión de C-H (aromático), vibración de tensión C=O (amida, proteínas)
1524	Vibración de tensión de C=C (aromático, lignina), vibración de flexión de N-H (amida, proteínas)
1435	Vibración de flexión en el plano de CH ₃ (aromático, lignina)
1397	Vibración de flexión en el plano de CH ₃
1336	Vibración de tensión de C-O (siringil, lignina)
1304	vibración de tensión de C-N (amida, proteínas)
1262	Vibración de tensión de O-CH ₃ (guayacil, lignina)
1133	Vibración de tensión de C-O-C (polisacáridos)
1065	Vibración de tensión de C-OH (polisacáridos)
904	Vibración de tensión de C-C (polisacáridos)
789	Vibración de tensión C-H (aromático)

Un cambio sustancial se observa en el espectro infrarrojo de la muestra BOUH, pues aparece una banda en 2659 cm⁻¹ que se atribuye a la vibración de tensión del enlace O-H o C-H [102,103]. Además, se presentan bandas en 2989 y 2900 cm⁻¹, correspondientes a vibraciones de tensión de enlaces C-H. Por otro lado, las bandas de menor intensidad en 1747, 1708, 1552 y 1064 cm⁻¹ se deben a las vibraciones de los enlaces C=O, C=O, C=C y C-OH, respectivamente [80].

El espectro Raman de BOUH en la región de baja frecuencia se muestra en la Figura 12a). En esta, se pueden observar cinco picos en 207, 332, 380, 437 y 588 cm⁻¹ que muestran la presencia de ZnO en el BOUH [104,105]. Esta estructura posee seis modos de fonones ópticos activos en Raman: A₁ + 1E₁ + 2E₂. La banda en 207 cm⁻¹ corresponde a 2E₂^(bajo) de segundo orden [105]. El pico en 332 cm⁻¹ corresponde a los fonones en la zona de unión (E₂^(alto) - E₂^(bajo)) [104]. El pico en 380 cm⁻¹ es atribuido al modo A₁ (óptico transversal), que se debe a defectos como átomos de Zn intersticiales, vacancias de oxígeno, entre otros [104]. La banda en 437 cm⁻¹ es asignada al modo E₂^(alto) el cual se relaciona a las vibraciones de los átomos de oxígeno en la red cristalina de ZnO [104]. El pico

en 588 cm^{-1} corresponde al modo E_1 (óptico longitudinal) asociado a la deficiencia de oxígeno en la estructura [104].

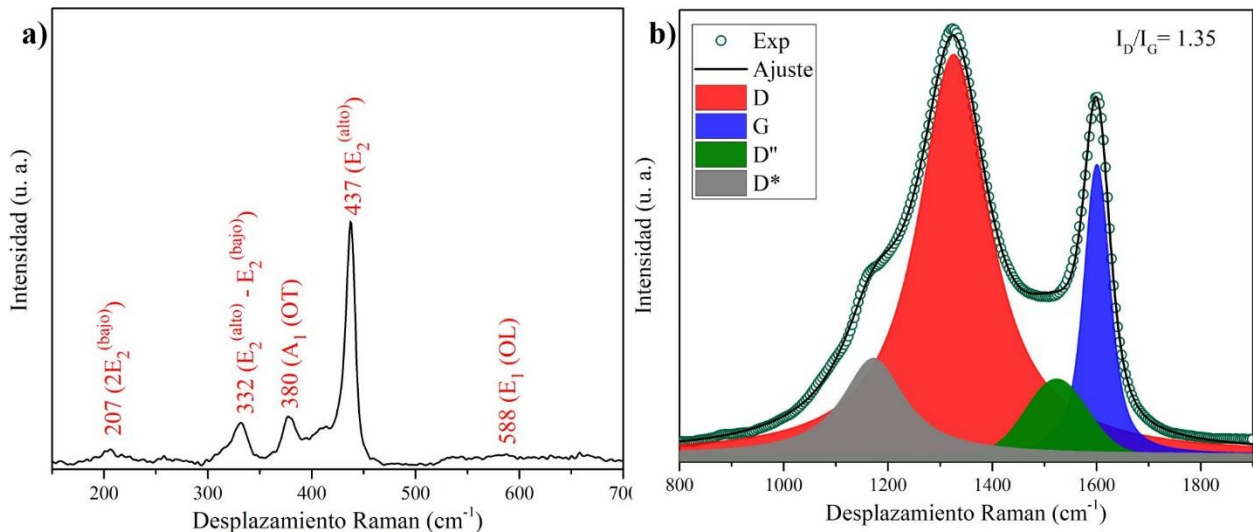


Figura 12. Espectro Raman de BOUH a) baja frecuencia de 150 a 700 cm^{-1} y b) con la deconvolución de las bandas D y G.

Además, en la Figura 12b) se observan principalmente dos picos en 1324 cm^{-1} y 1601 cm^{-1} , las cuales se denominan bandas D y G respectivamente, debido a la estructura gráfica del BOUH. Mientras que la banda D es debida al modo vibracional de los defectos estructurales, la banda G es asociada con el modo vibracional de los anillos en la red gráfica. Por lo tanto, la relación entre la altura de estas señales (I_D/I_G) es un parámetro que muestra el grado de desorden de los materiales base carbono. En esta misma figura se muestra la deconvolución del espectro Raman del BOUH en la región de 800 a 1900 cm^{-1} , utilizando la función Voigt para el ajuste. Después de la deconvolución, este material presenta una I_D/I_G de 1.35, mostrando un mayor grado de desorden en la estructura de BOUH comparado con biocarbonos obtenidos a través de la pirólisis de orujo de uva [96].

Además de las bandas D y G, se observa la presencia de las bandas D'' y D^* , las cuales se presentan en 1523 y 1172 cm^{-1} , respectivamente. La banda D'' es asociada a la respuesta vibracional de carbono amorfo como fragmentos moleculares, grupos funcionales, entre otros; mientras que la banda D^* se relaciona a los enlaces entre átomos de carbono sp^2 - sp^3 en los bordos de la red gráfica desordenada [106,107].

Por otro lado, para materiales base carbono con alta cantidad de defectos, algunos reportes utilizan el área del pico en lugar de la altura [107]. En este sentido, la relación de área de las bandas D y G

(A_D/A_G) para el BOUH fue de 4.43, el cual demuestra un mayor grado de desorden que biocarbones obtenidos a partir de pirólisis de orujo de uva, los cuales se encuentran entre 1.06-1.75 [83-85]. Entonces, la combinación de un tratamiento hidrotérmico seguido de la activación/pirólisis, resultó en un biocarbón con un alto grado de desorden estructural.

Otro parámetro estructural que puede determinarse a partir de la relación de áreas es el tamaño de cristalita (L_a) utilizando la ecuación de Tuinstra-Koenig [107]:

$$L_{a,Raman} = (2.4 \times 10^{-10}) \times \lambda^4 \times \left(\frac{A_D}{A_G}\right)$$

Donde λ es la longitud de onda del láser (nm). De acuerdo con esta ecuación, el tamaño de cristalita de los dominios gráficos es de 8.69 nm. Este valor es mayor que el calculado utilizando el patrón de difracción (1.34 nm) ya que la difracción de rayos X solo es posible para planos que se encuentran apilados paralelamente y el ensanchamiento de los picos también posee una contribución de las deformaciones estructurales durante el apilamiento [107].

La composición química de la superficie de BOUH determinada por EFX es 93.01, 4.71, 1.2, 0.63, 0.44 % atómico de C, O, N, Cl y Zn, respectivamente. En la Figura 13a) se muestra la deconvolución de la zona de alta resolución de C 1s a alta resolución del BOUH, donde se puede observar la presencia de siete picos. El pico más intenso tiene una energía de enlace (EE) de 284.81 eV y corresponde al enlace C=C con hibridación sp^2 . Además, los picos con EE de 285.93, 286.41, 287.05, 288.28 y 290.70 eV corresponden a los enlaces C-C con hibridación sp^3 y C-N (piridina y pirrol); grupos carboxilo (COO), ésteres y lactonas; carbonilo (C=O), piridona (O=C-N); π/π^* ; y por último los enlaces C-O (éter), nitrógeno gráfico y óxidos de nitrógeno (C-N=O); respectivamente [108,109]. La concentración relativa de estas especies y las siguientes se muestran en la Tabla 11.

La presencia del enlace C=C se debe a la formación de estructuras poliaromáticas (dominios gráficos) durante la carbonización [110]. Además, la presencia de grupos funcionales con oxígeno aún después de la pirólisis puede deberse a la condensación intramolecular de intermediarios pirolíticos de la biomasa lignocelulósica (ej. celulosa, hemicelulosa y lignina) [111]. Por otro lado,

la presencia de grupos funcionales con nitrógeno puede ser debido a la presencia de este elemento en biomoléculas que forman parte del orujo de uva (ej. proteínas) [112].

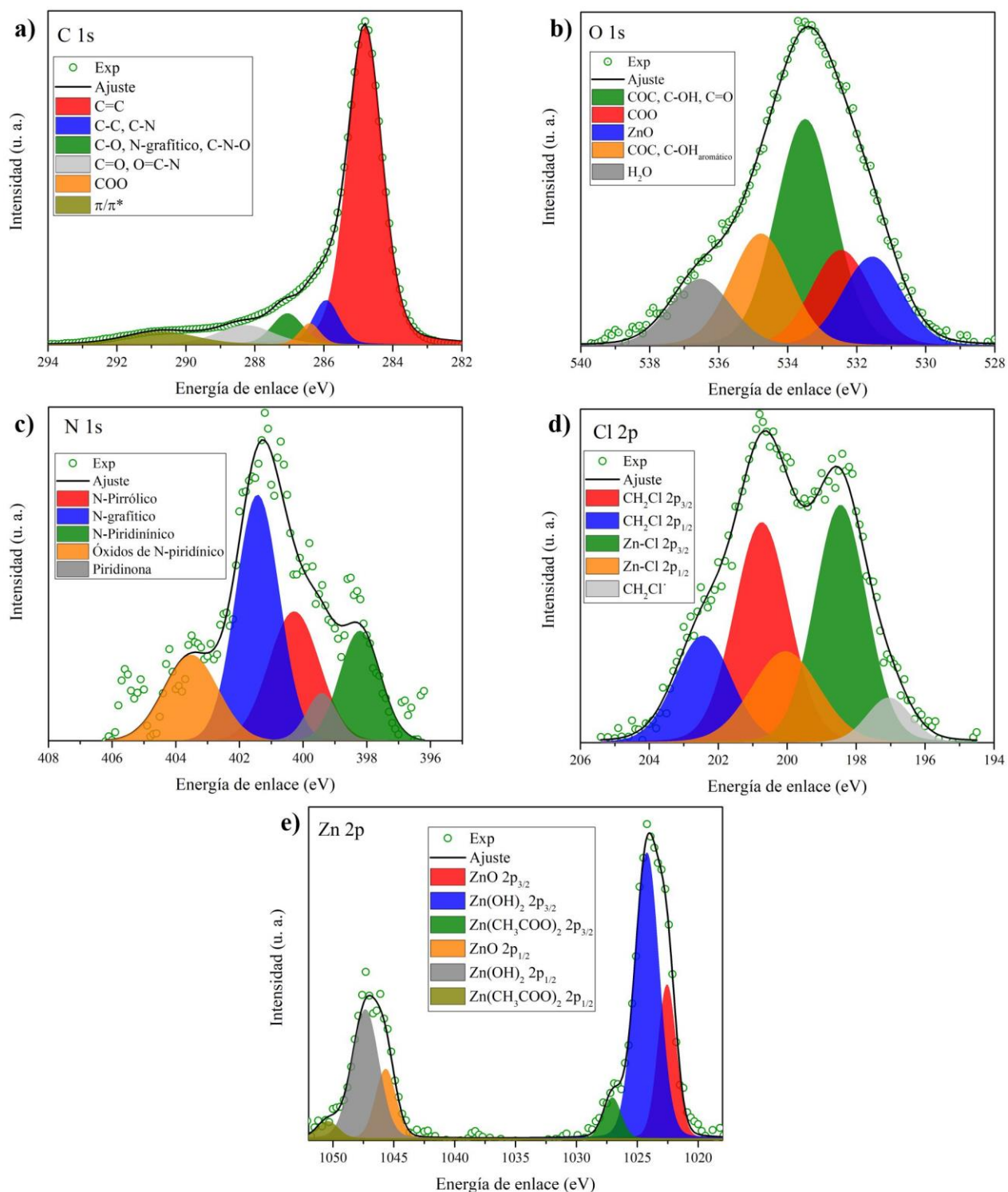


Figura 13. Deconvolución de espectros EFX de BOUH en las regiones a) C 1s, b) O 1s, c) N 1s, d) Cl 2p y e) Zn 2p.

El espectro de alta resolución de BOUH en la zona O 1s se muestra en la Figura 13b); la cual deconvoluciona en cinco señales en 531.55, 532.45, 533.49, 534.78 y 536.53 eV que corresponden a los enlaces de ZnO, COO, alquilo (C-O-C, C-OH, C=O), aromáticos (C-O-C y C-OH) y H₂O, respectivamente [109,113]. En la Figura 13c) se muestra el espectro de alta resolución en la zona N 1s el cual demuestra la presencia de grupos nitrogenados en la red de carbono, como lo son: N-piridínico, piridinona, N-pirrólico, N-grafítico y óxidos de N-piridínico correspondientes a los picos en 398.21, 399.41, 400.28, 401.43 y 403.52 eV, respectivamente [108].

Tabla 11. *Parámetros obtenidos de EFX de BOUH.*

Estado	Especie	Energía de enlace (eV)	Composición (% at.)
C 1s	C=C	284.81	65.85
	C-C, C-N	285.93	6.88
	C-O, N-grafítico, C-N=O	286.41	2.60
	C=O, O=C-N	287.05	5.77
	COO	288.28	6.51
	π/π^*	290.70	5.49
O 1s	ZnO	531.55	0.71
	COO	532.45	0.76
	C-O-C, C-OH, C=O	533.49	1.79
	C-O-C, C-OH _{aromático}	534.78	0.90
	H ₂ O	536.53	0.55
N 1s	N-Piridínico	398.21	0.19
	Piridinona	399.41	0.07
	N-Pirrólico	400.28	0.28
	N-grafítico	401.43	0.46
	Óxidos de N-piridínico	403.52	0.20
Cl 2p	CH ₂ Cl [·]	197.05	0.03
	ZnCl 2p _{3/2}	198.45	0.20
	ZnCl 2p _{1/2}	200.05	0.10
	CH ₂ Cl 2p _{3/2}	200.74	0.20
	CH ₂ Cl 2p _{1/2}	202.44	0.10
Zn 2p	ZnO 2p _{3/2}	1022.55	0.08
	ZnCl ₂ Zn(OH) ₂ 2p _{3/2}	1024.20	0.19
	Zn(CH ₃ COO) ₂ 2p _{3/2}	1027.05	0.02
	ZnO 2p _{1/2}	1045.67	0.04
	ZnCl ₂ Zn(OH) ₂ 2p _{1/2}	1047.33	0.10
	Zn(CH ₃ COO) ₂ 2p _{1/2}	1050.42	0.01

En la Figura 13d) se muestra la zona de alta resolución de Cl 2p, la cual deconvoluciona en cinco señales, dos de ellas se deben al desdoblamiento espín-órbita 2p_{1/2} y 2p_{3/2} del enlace ZnCl (200.05 y 198.45, respectivamente) [114]; dos correspondientes al mismo fenómeno, pero con el enlace CH₂Cl (202.44 y 200.74 eV) y un pico correspondiente a la formación de un radical cloruro de

metileno causado por la excitación con rayos X [115]. Estos resultados demuestran que la activación con ZnCl_2 no solo promueve poros en la superficie del material, sino que este compuesto puede quedar remanente y el Cl puede reaccionar con los grupos funcionales de la biomasa para formar halogenuros de alquilo.

El espectro de alta resolución de Zn 2p se muestra en la Figura 13e) y presenta dos señales anchas, la primera entre 1020-1030 eV y la segunda entre 1042 y 1052 eV. Su origen se debe al desdoblamiento espín-órbita $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ respectivamente de Zn. Cada una de las señales deconvolucionada en tres compuestos. El nivel del núcleo $2p_{3/2}$ deconvolucionada en señales con energías de enlace de 1027.05, 1024.2 y 1022.55 eV que se asocian a los cationes Zn^{2+} en los compuestos $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{ZnCl}_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$, y ZnO , respectivamente. En el nivel $2p_{1/2}$ la señal deconvolucionada en energías de enlace 1050.42, 1047.33 y 1045.67 eV que corresponden a los compuestos $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{ZnCl}_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$, y ZnO , respectivamente [116,117].

6.2. ZnEMO

En la Figura 14a) se muestran los patrones de difracción de las ZnEMO sintetizadas. Como se puede observar, se identificaron dos fases: 1) $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}$ (CSD 171975) y 2) $[\text{Zn}_3(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]4\text{DMF}$ (CSD 171974). Además, en la Figura 14b) se observa que la estructura cristalina de $[\text{Zn}_3(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]4\text{DMF}$ consiste en láminas de tetraedros y octaedros de Zn conectados por ligantes BDC, que a su vez son separadas por una capa de moléculas de DMF. Por otro lado, en la Figura 14c) se describe la fase $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}$ como una estructura porosa, con tetraedros de Zn conectados por el ligante BDC. La inclusión de moléculas de DMF y H_2O en la estructura se debe al efecto de encapsulamiento en los poros de la EMO durante los procesos de nucleación y crecimiento de los cristales [118,119]. Particularmente, la presencia de agua se debe al uso de la sal de zinc hidratada.

La muestra R1124E presentó la formación de la fase $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}$ cuando se utilizó etanol como disolvente para el lavado. No obstante, cuando se utilizó DMF para el mismo tiempo de reacción (R1124D) se obtuvieron dos fases: $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}$ y $[\text{Zn}_3(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]4\text{DMF}$. Por otro lado, al incrementar el tiempo de reacción a 36 h se presentó un efecto contrario, pues la muestra R1136E presenta las dos fases que la muestra anterior, pero los picos correspondientes a la fase $[\text{Zn}_3(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]4\text{DMF}$ tienen un mayor ensanchamiento e

intensidad que la fase $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}$. Cuando se modificó el disolvente de lavado a DMF, fue posible obtener la fase pura $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}$, como lo muestra el difractograma de R1136D (Figura 14a).

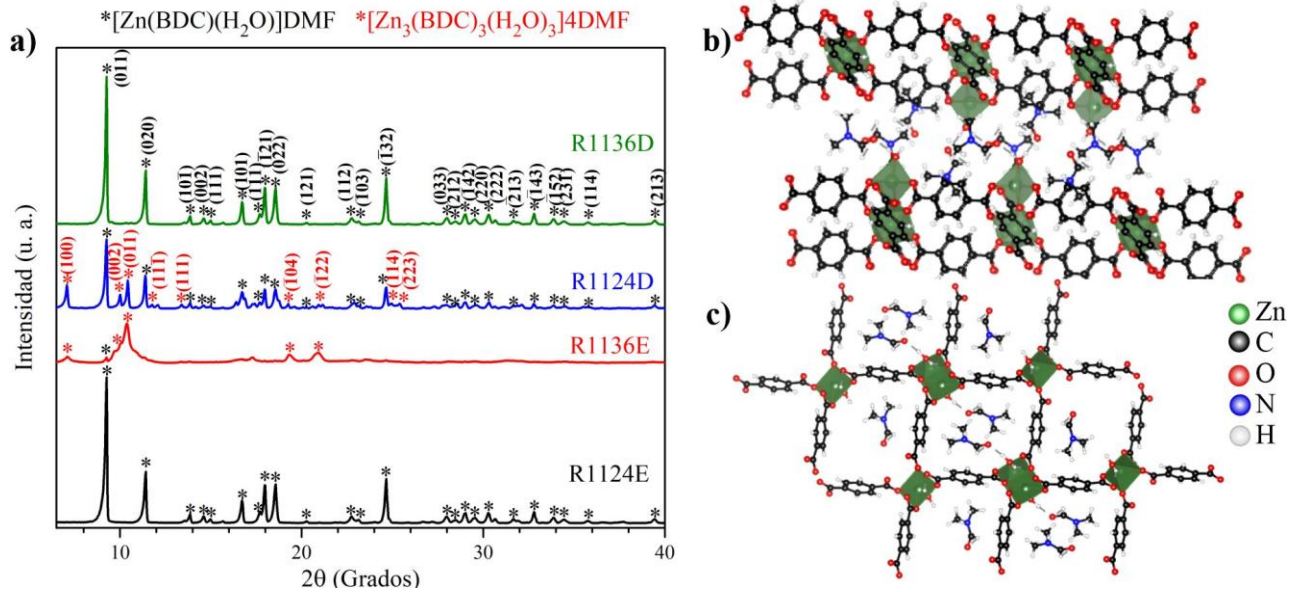


Figura 14. a) Patrones de difracción de las ZnEMO, b) estructura $[\text{Zn}_3(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]4\text{DMF}$ y c) estructura de $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}$.

La formación de una mezcla de fases en la muestra R1124D se debe principalmente a la transformación estructural de $[\text{Zn}_3(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]4\text{DMF}$ a $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}$, por la pérdida progresiva de una molécula de DMF a temperatura ambiente, como ya ha sido reportado por Edgar *et al.* [120]. Por otro lado, el uso de etanol como disolvente de limpieza pudo reemplazar la molécula de DMF por este de bajo punto de ebullición, un proceso conocido como activación y que aceleró la transformación estructural, de tal manera que el etanol fue removido durante el secado en condiciones de vacío del material [119].

Las condiciones de síntesis para la obtención de la muestra R1124E fueron seleccionadas para sintetizar ZnEMO y los compósitos, debido a que, fue posible obtener un material de una fase cristalina, con el menor tiempo de reacción y utilizando un disolvente que cumple con los principios de la química verde (ej. bajo costo, baja toxicidad) [118].

Los grupos funcionales de R1124E se muestran en el espectro de infrarrojo de la Figura 15a). Las bandas de absorción en 1504 y 1103 cm^{-1} se pueden atribuir a las vibraciones de tensión asimétrica de C-N y de flexión del enlace N-C-H, respectivamente [121]. Además, la banda en 1016 cm^{-1} es

por la vibración de flexión asimétrica del enlace C-H de los grupos metilo enlazadas al N. Estas cuatro bandas confirman la presencia de DMF entre los poros de la EMO.

Se observa una banda en 3164 cm^{-1} que corresponde con la vibración de tensión simétrica del enlace O-H de la molécula de agua coordinada a uno de los vértices de Zn. Las bandas en 1668 y 1593 cm^{-1} se deben a las vibraciones de tensión asimétrica del enlace C-O; mientras que la banda en 1384 cm^{-1} corresponde a la vibración simétrica del mismo enlace [122]. La banda en 1542 cm^{-1} puede deberse a la vibración de flexión del enlace C=C en el anillo aromático. Las bandas en 825 y 750 cm^{-1} se deben a las flexiones del enlace C-H en el anillo aromático fuera y en el plano, respectivamente [123,124]. Por último, una banda de absorción en 545 cm^{-1} se asignó a la vibración del enlace Zn-O [122].

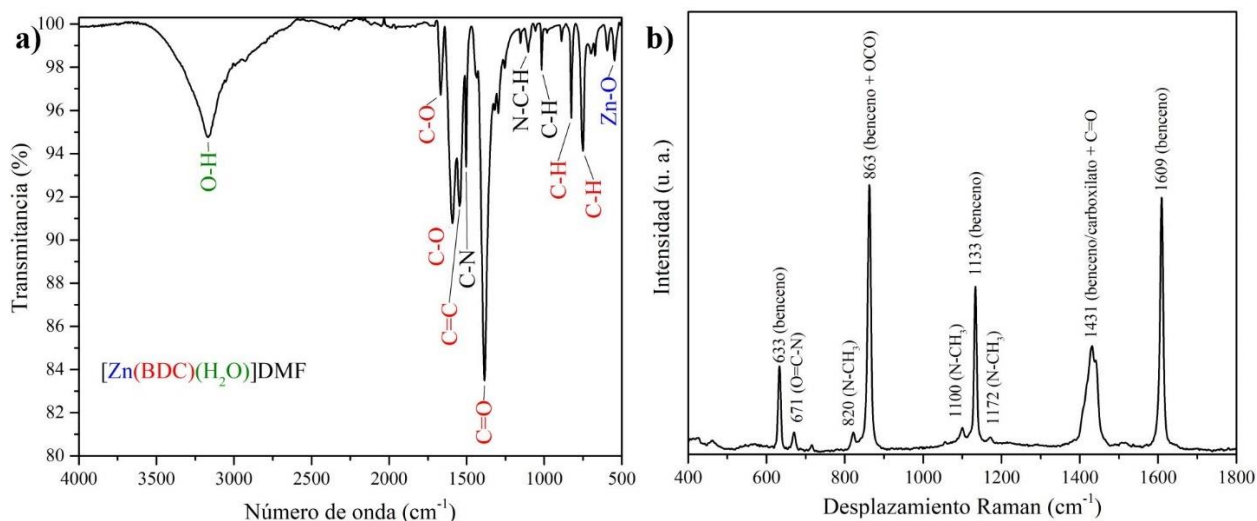


Figura 15. a) Espectro de IRTF y b) espectro Raman de R1124E.

En la Figura 15b) se muestra el espectro Raman de R1124E. En ella, se puede observar la presencia de 5 picos en la región de 400 a 1800 cm^{-1} que corresponden a la red de átomos de Zn y el ligante orgánico BDC. La banda en 633 cm^{-1} se debe a la flexión en el plano del anillo aromático; la señal en 833 cm^{-1} es consecuencia de las vibraciones de tensión en el anillo de benceno y la vibración de flexión en el plano de grupo carboxilato; el pico en 1133 cm^{-1} se asigna a la vibración de respiración del anillo aromático; en 1431 cm^{-1} se observa la vibración del enlace C-C del anillo y el grupo carboxilato, además de la vibración C=O; por último, la banda en 1609 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de tensión del anillo aromático [125].

Además de los picos correspondientes a la estructura del R1124E, se pueden observar cinco pequeños picos asociados a vibraciones del disolvente DMF atrapado en los poros de la estructura.

La banda en 671 cm^{-1} es consecuencia de la vibración de flexión en el plano (tijera) de O=C-N; el pico en 820 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión simétrica de N-CH₃; la banda en 1100 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión fuera del plano (torsión) de N-CH₃ y el pico en 1172 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión fuera del plano (cabeceo) de N-CH₃ [126].

6.3. Compósitos ZnEMO/BOUH

La composición elemental semicuantitativa por EED de los compósitos se muestra en la Tabla 12. Como se puede observar, los elementos detectados fueron C, O, Al, Si, S, Cl y Zn. La detección de Al, Si, Cl y S es atribuido al soporte de BOUH. Mientras que las diferencias en el contenido de C, O y Zn presentan las contribuciones de BOUH y ZnEMO.

Tabla 12. Composición elemental (% e. p.) semicuantitativa por EED de compósitos

Material	Elementos						
	C	O	Al	Si	S	Cl	Zn
5ZnEMO/BOUH	75.086	11.102	0.226	0.152	0.152	0.472	12.81
10ZnEMO/BOUH	78.882	10.126	0.242	0.146	0.168	0.546	9.892
20ZnEMO/BOUH	64.198	12.426	0.226	0.106	0.136	0.33	22.576

En la Figura 16a) se muestran los patrones de difracción de los compósitos ZnEMO/BOUH. El aumento en la cantidad de EMO depositada en la superficie del biocarbón, se puede observar a través del incremento en la intensidad de los picos de ZnEMO y la reducción en la intensidad de la señal en 25.24° , correspondiente al plano (002) del biocarbón. Además, la incorporación de BOUH promueve la formación de fases distintas a la síntesis solamente de ZnEMO.

Se puede observar que en los materiales compósitos se presenta la fase cristalina conocida como MOF 5W ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$), ya que los difractogramas presentan picos en $2\theta = 8.79, 14.13, 15.71, 17.73, 24.88, 26.67, 28.602, 30.96, 31.98, 35.74, 36.84^\circ$. Esta fase ha sido reportada como una estructura parcialmente hidrolizada de MOF 5, ver Figura 16b) donde los ligantes BDC modifican su coordinación con respecto a los tetraedros de Zn_4O (sólo un átomo de oxígeno del grupo carbonilo se coordina con un átomo de zinc), como resultado de la exposición de la EMO a H_2O , durante su síntesis o posterior a esta [127-129].

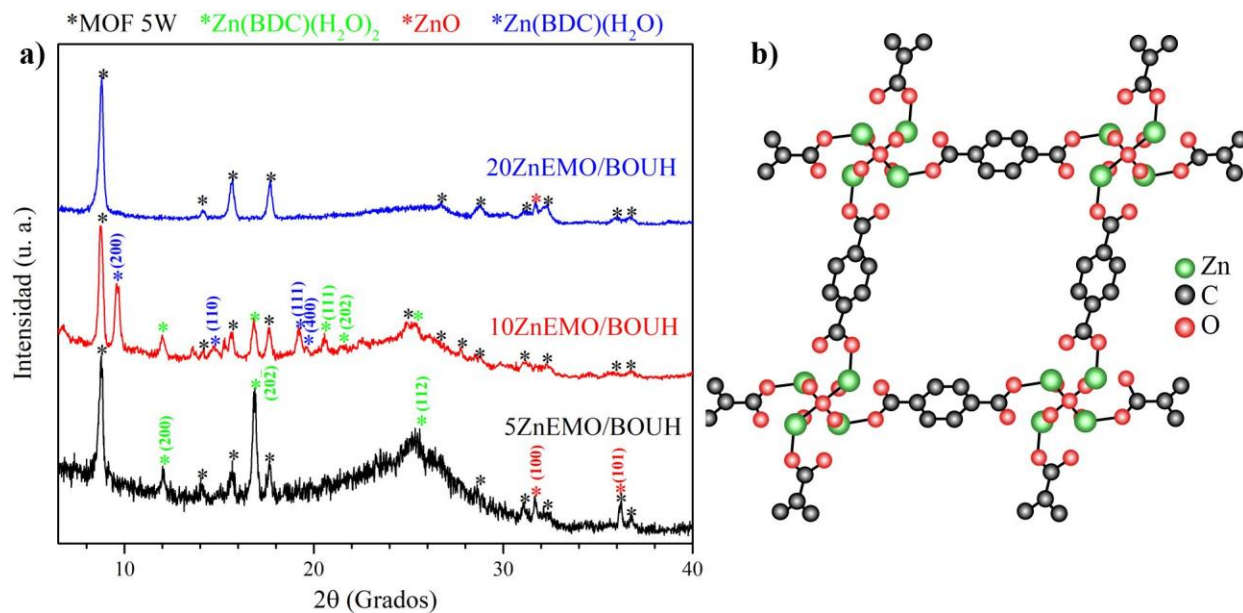


Figura 16. a) Patrones de difracción de compósitos ZnEMO/BOUH y b) Estructura MOF 5W, adaptado de Rodríguez et al. [129].

Además de la fase MOF 5W, el material compuesto 20ZnEMO/BOUH presentó un pico en $2\theta = 31.69^\circ$ correspondiente al plano (100) de ZnO, material que se encuentra presente en BOUH. La reducción en la cantidad de ZnEMO promovió la formación de fases distintas a las anteriores. El compuesto 10ZnEMO/BOUH presentó picos en $2\theta = 11.98, 16.82, 20.56, 21.54, 25.36^\circ$ indexados a los planos (200), (20 $\bar{2}$), (111), (202) y (112), respectivamente de la fase Zn(BDC)(H₂O)₂ (CSD 133475); también se presentaron picos en $2\theta = 9.58, 14.68, 19.2$ y 19.58° que corresponden a los planos (200), (110), (111) y (400), respectivamente de la fase Zn(BDC)(H₂O) (CSD 171952). Por otro lado, el patrón de difracción del compuesto 5ZnEMO/BOUH muestra una combinación de dos fases, MOF 5W y Zn(BDC)(H₂O)₂.

En la Figura 17 se muestran los espectros de infrarrojo de los compósitos ZnEMO/BOUH. El pico en 3604 cm^{-1} se debe al grupo hidroxilo del ácido tereftálico [130]. La señal en 2663 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión del enlace O-H del grupo carboxilo en el ácido tereftálico [102]. La banda en 1676 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del enlace C=C del anillo aromático. Las señales en 1575 y 1378 cm^{-1} son el resultado de las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo carboxilo [130], la señal en 1504 cm^{-1} se debe a las vibraciones de tensión asimétrica del enlace C-N (probablemente por la adsorción de DMF en BOUH o por la funcionalización de BOUH con grupos nitrogenados, este último como se observa en los resultados de EFX).

El pico en 815 cm^{-1} corresponde a la vibración fuera del plano del enlace C-H del anillo aromático [130], mientras que el pico 746 cm^{-1} se debe a la vibración en el plano del enlace C-H del anillo aromático [124]. Estas bandas se aprecian en los tres materiales compósitos, demostrando que el ácido tereftálico se coordina con el Zn.

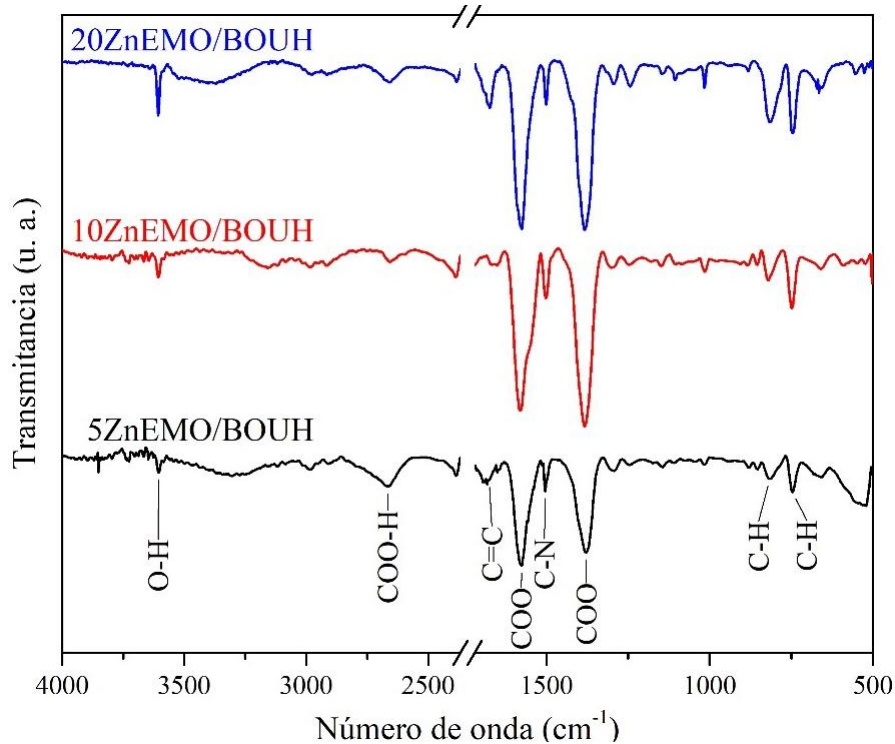


Figura 17. Espectro de IRTF de compósitos ZnEMO/BOUH

Los espectros Raman de los compósitos y su deconvolución en la región de $800\text{ a }1900\text{ cm}^{-1}$ se observan en la Figura 18. La Figura 18a) muestra que con las diferentes relaciones de masa es posible identificar cuatro picos en $633, 863, 1133$ y 1601 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones del grupo benceno y carboxilato del ácido tereftálico en la estructura del ZnEMO. Además, se observan dos bandas anchas en 1323 y 1602 cm^{-1} que se pueden atribuir a las bandas D y G, respectivamente del biocarbón. En los compósitos, no se observan picos correspondientes al DMF, lo que confirma que el enlace C-N detectado por EITF se debe al biocarbón.

En la deconvolución del compósito 5ZnEMO/BOUH, ver Figura 18b), se muestran las bandas D, G, D'' y D* en las frecuencias $1328, 1595, 1525$ y 1187 cm^{-1} , respectivamente, las cuales son las bandas características del BOUH. Además, se observan picos en $866, 1139, 1438$ y 1608 cm^{-1} que corresponden al anillo aromático y el grupo carboxilo de ZnEMO. Este compósito presenta una

relación I_D/I_G de 1.23, la cual es inferior al BOUH y esto puede deberse al acoplamiento tipo π entre el tereftalato del ZnEMO con los dominios gráfiticos del BOUH [110].

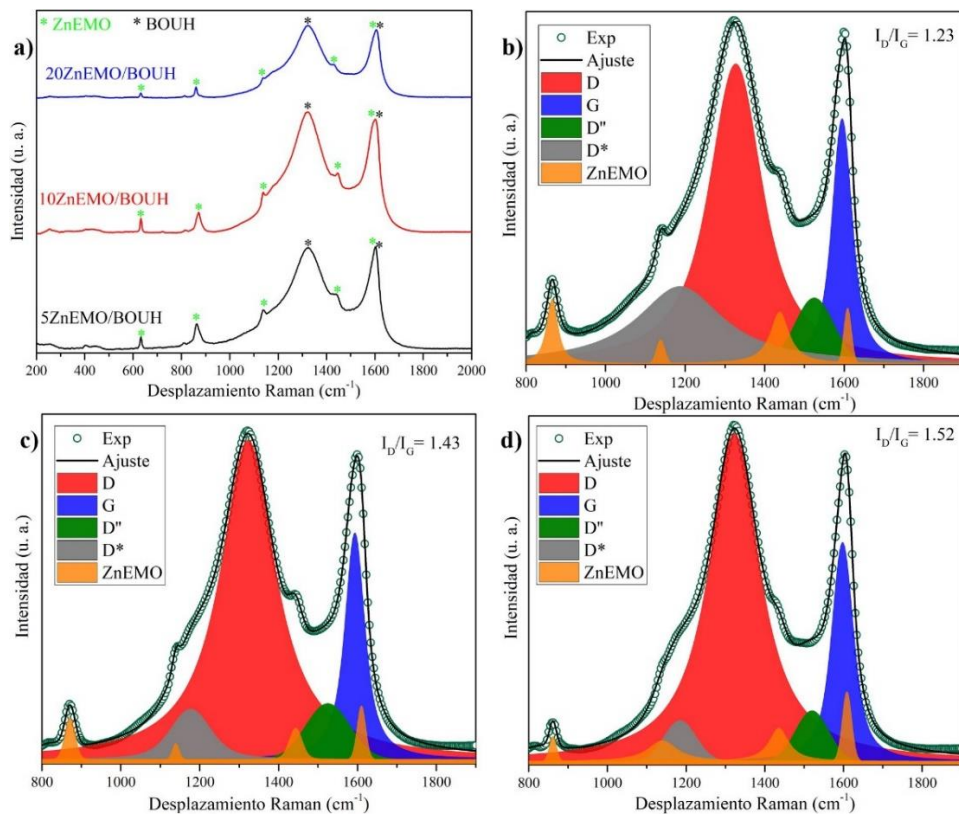


Figura 18. Espectros Raman de a) compósitos ZnEMO/BOUH, deconvolución de espectros Raman de b) 5ZnEMO/BOUH, c) 10ZnEMO/BOUH y d) 20ZnEMO/BOUH.

El incremento en la concentración de ZnEMO a 10 % p/p presentó las mismas bandas características del BOUH y de ZnEMO que el compósito 5ZnEMO/BOUH, como se observa en la Figura 18.c), acompañado con un incremento en la relación I_D/I_G a 1.43. Este mismo comportamiento se observa en el compósito 20ZnEMO/BOUH, con una I_D/I_G de 1.52 ver Figura 18d). El motivo por el cual el incremento en la concentración de ZnEMO en el compósito incrementa el grado de desorden estructural del BOUH puede ser la remoción de grupos oxigenados durante el crecimiento *in situ* de ZnEMO [110] y que las estructuras cristalinas MOF 5W y Zn(BDC)(H₂O) no permitan el acoplamiento tipo π entre el tereftalato del ZnEMO y los dominios gráfiticos.

6.4. Caracterización fisicoquímica de electrodos antes de la evaluación electroquímica

En la Figura 19 se muestran los difractogramas de las pastas depositadas en la superficie del electrodo para su evaluación electroquímica. En el caso de la pasta preparada con el ZnEMO se muestran picos en $2\theta = 9.81, 14.75, 19.25, 19.69, 23.54, 23.93, 26.17, 28.61, 29.75, 31.26, 32.36$ y 40.05° que corresponden a los planos (200), (110), (111), (400), (311), (311), (202), ($\bar{1}12$), (220), ($40\bar{2}$), (221) y ($\bar{1}13$); respectivamente y que se indexan a la estructura cristalina Zn(BDC)(H₂O) (CSD 171952). Esto quiere decir que la preparación de la pasta bajo condiciones acuosas promueve la transformación de fase de ZnEMO, cuya fase cristalina previa a la preparación del electrodo se identificó como [Zn(BDC)(H₂O)]DMF.

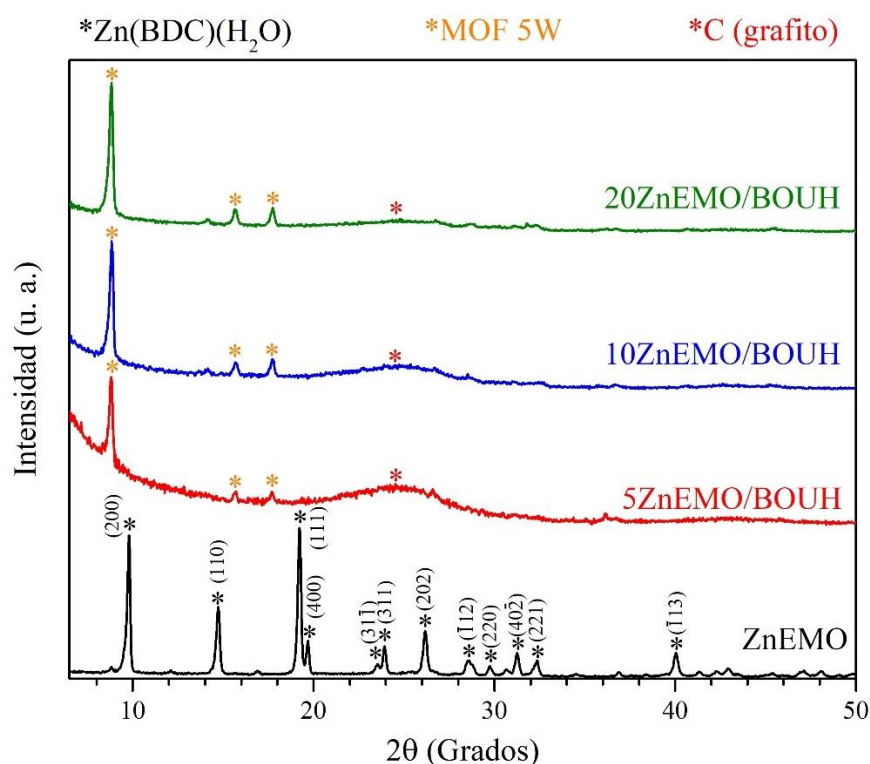


Figura 19. Patrones de difracción de las pastas para la preparación de electrodos de ZnEMO y compósitos.

En el caso de las pastas utilizando los materiales compósitos, se observa la presencia de tres picos localizados en $2\theta = 8.83, 15.64$ y 17.74° que corresponden a la fase MOF 5W, la cual ya había sido identificada en los materiales compósitos; además, se observa un pico en $2\theta = 25.24^\circ$ que reduce su intensidad conforme aumenta la concentración de ZnEMO y que indexa al plano (002) de los dominios grafiticos del BOUH. No obstante, las fases hidratadas de ZnEMO identificadas solamente en los materiales compósitos 5ZnEMO/BOUH y 10ZnEMO/BOUH, ya no fueron

detectadas en las pastas, lo cual puede deberse a la inestabilidad de estas fases bajo las condiciones de preparación de las pastas.

6.5. Evaluación electroquímica

En la Figura 20a) se muestra el voltamperograma de BOUH. En el sentido catódico (sodiación) del primer ciclo se observan dos picos en 0.624 y 0.502 V vs Na/Na⁺ los cuales se atribuyen a la descomposición del electrolito en la superficie del material base carbono y la subsecuente formación de la ISE [131]. Además, se muestra un pico en 0.152 V vs Na/Na⁺ que se debe a la intercalación de los iones en la estructura del carbono [107]. En el barrido anódico (desodiación) se observa un pico entre 0.20 y 0.35 V vs Na/Na⁺ atribuido a la desintercalación de iones de sodio. Como es de esperarse, en los ciclos subsecuentes no se observa, la región de la ISE no se observa, debido a que esta solo se forma durante el primer ciclo ya que la superficie del BOUH no se encuentra cubierta por la ISE [132]. La alta densidad de corriente (j) en esta región ($\sim 42 \text{ mA g}^{-1}$) con respecto a los siguientes ciclos, es indicativo de la alta reactividad con el electrolito [107].

En los siguientes ciclos se observan picos en 1.806 (2^{do} ciclo) y 1.900 V (3^{er} ciclo) vs Na/Na⁺ en el barrido catódico, lo cual puede ser consecuencia de la reacción de los iones de sodio con los grupos funcionales y defectos estructurales del BOUH [107]. El cruce del barrido anódico con el barrido catódico en el segundo y tercer ciclo a 0.750 y 0.896 V vs Na/Na⁺, respectivamente, sugiere que los iones de sodio comienzan a formar núcleos durante el barrido catódico, mientras que durante el barrido anódico el proceso de crecimiento de estos núcleos continúa [133].

Por otro lado, en el difractograma del electrodo después del ciclado, ver Figura 20b), los picos localizados en $2\theta = 43.27$ y 50.39° corresponden a los planos (111) y (200), respectivamente de la estructura cúbica del Cu metálico (COD 9013014). Esta fase se atribuye al colector de corriente del electrodo y se presentan en las muestras siguientes.

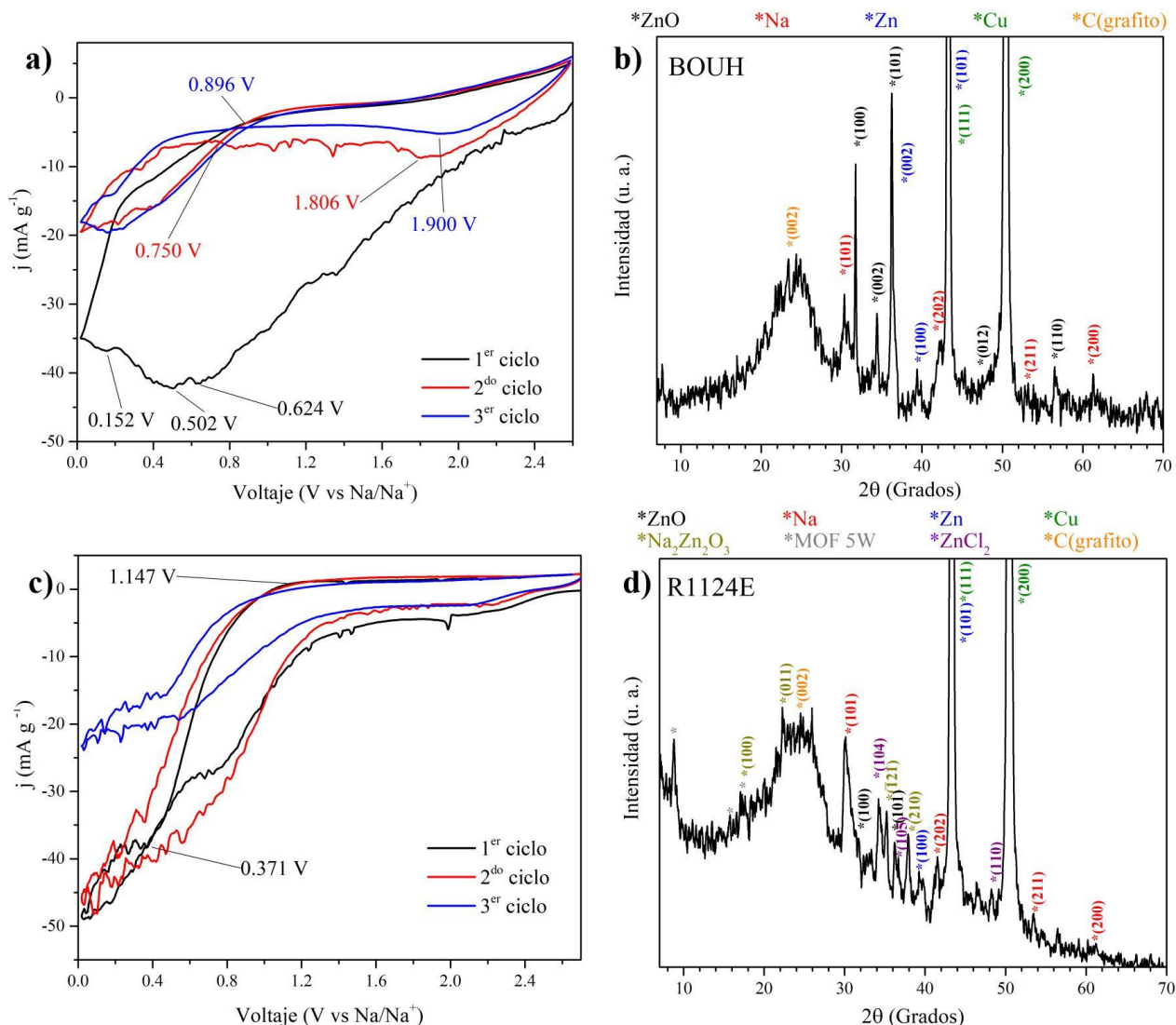


Figura 20. Voltamperogramas cíclicos y patrones de difracción rayos X de a-b)BOUH y c-d)R1124E.

Además, este difractograma muestra un pico en $2\theta = 25.24^\circ$ que se debe a la reflexión del plano (002) correspondiente a los dominios gráfiticos del biocarbón. También, se presentaron picos en $2\theta = 31.73, 34.38, 36.23$ y 56.51° los cuales indexan a los planos (100), (002), (101) y (110), respectivamente del compuesto ZnO (COD 2107059) y que se encuentra presente en el material desde la síntesis del BOUH, como lo demuestra el difractograma de la Figura 10. No obstante, picos correspondientes a los planos (002), (100) y (101) del Zn metálico (COD 9012435) aparecen en $2\theta = 36.36, 35.45$ y 43.27° respectivamente lo que demuestra una reducción del ZnO durante el ciclado, que a su vez es característico del comportamiento de ZnO como material de conversión. Por último, se presentaron picos en $2\theta = 30.32, 42.18$ y 53.20° que corresponden a los planos (101), (202) y (211) respectivamente del Na metálico (COD 9011002). La presencia de esta fase

crystalina soporta el proceso de la nucleación y crecimiento del sodio, fenómeno que se aprecia en las pruebas de VC en el cruce del barrido catódico cuando el barrido anódico se llevó a cabo.

El voltamperograma de R1124E se muestra en la Figura 20c). En el primer ciclo se puede observar un cruce con el barrido catódico durante el barrido anódico el cual se puede atribuir a la reducción de los iones de Zn^{2+} a Zn metálico (por un mecanismo de nucleación-crecimiento) de la ZnEMO que compone el electrodo de trabajo. Este cruzamiento ya ha sido reportado por Doménech *et al.* [134] cuando evaluaron el comportamiento electroquímico de este material en una disolución amortiguadora de acetato. Posterior al paso del barrido anódico por el punto de cruce, se puede observar un pico ancho en 1.147 V vs Na/Na⁺ el cual puede ser resultado de la oxidación de Zn metálico en iones de Zn^{2+} .

El segundo ciclo presenta una forma similar al primer ciclo, con excepción del cruzamiento de los barridos, con una $j = -45.49 \text{ mA g}^{-1}$ a 0.02 V vs Na/Na⁺ mostrando la estabilidad del material durante el segundo ciclo. No obstante, en el tercer ciclo se observa una reducción en la densidad de corriente a 0.02 V vs Na/Na⁺ ($j = -23.22 \text{ mA g}^{-1}$), lo cual puede deberse a la formación de una fase que presenta mayor transferencia de carga [135].

El difractograma de R1124E (Figura 20d)) muestra un pico pequeño en $2\theta = 8.75^\circ$, correspondiente a la fase MOF 5W, producto de la hidrólisis de $Zn(BDC)(H_2O)$ y que probablemente se formó durante el primer ciclo. Aunado a la presencia de Na metálico, C y ZnO; se puede observar picos en el patrón de difracción en $2\theta = 17.35, 22.27, 35.22$ y 37.9° , que corresponden a los planos (101), (001), ($\bar{1}21$) y (210) respectivamente de la fase $Na_2Zn_2O_3$ (COD 1539493). Este compuesto probablemente se formó durante el barrido anódico en la evaluación electroquímica. También se presentaron picos en $2\theta = 34.22$ y 48.22° que indexan a los planos (104) y (110) de la fase cristalina $ZnCl_2$ (COD 9011541); el cual se pudo formar a partir de la descomposición del electrolito y la oxidación de Zn.

En la Figura 21a) se muestra el voltamperograma del compuesto 5ZnEMO/BOUH. Durante el barrido catódico del primer ciclo se muestra un pico en 2.131 V vs Na/Na⁺ el cual puede deberse a la reacción redox del ion de sodio con los grupos funcionales del BOUH [107]; aunque tiene una j mayor en este compuesto que el BOUH, por lo que podría ser la sodiación de la estructura MOF 5W en la cercanía de los grupos carboxilo del ZnEMO. Posteriormente, se observan picos entre 0.80 y 0.25 V vs Na/Na⁺ que se atribuyen a la formación de la ISE, mientras que la $j = -30.30 \text{ mA}$

g^{-1} en 0.02 V vs Na/Na⁺ se puede atribuir a la intercalación de los iones de sodio en la estructura grafitica. En el barrido anódico, no se observan picos de oxidación.

En los siguientes ciclos, el área del voltamperograma se reduce ciclo tras ciclo, lo cual es un indicativo de que el proceso de sodiación/desodiación no es del todo reversible; además, se observan picos entre 1.8 y 2 V vs Na/Na⁺ en los barridos catódicos que también fueron observados en los voltamperogramas del BOUH. No obstante, aún aparecen picos entre 0.6 y 0.7 V vs Na/Na⁺ que puede deberse a la reducción de los iones de Zn²⁺ a su estado metálico acompañado de la formación de Na₂O y la formación de la aleación NaZn₁₃; como ya ha sido reportado en otros materiales como ZnO [136]; y a la continua formación de la ISE en la superficie del material activo [137].

En el difractograma del electrodo fabricado con R1124E, Figura 21b), no fue posible identificar la fase MOF 5W, mientras que sí aparecen picos correspondientes a las fases metálicas (Zn, Na, Cu), los compuestos de zinc (ZnO, ZnCl₂ y Na₂Zn₂O₃) y grafito. Cabe señalar que se identificaron picos en $2\theta = 17.32, 24.09$ y 25.88° que corresponden a los planos (002), (310) y (312) de la fase NaClO₄(H₂O) (COD 2106483) el cual es una fase hidratada de la sal utilizada para la preparación del electrolito.

Un comportamiento similar se observa en el voltamperograma del compuesto 10ZnEMO/BOUH, Figura 21c) pues durante el primer ciclo en el barrido catódico se observan picos entre 2 y 2.2 V vs Na/Na⁺ que como se ha mencionado, se pueden deber a la reacción redox del sodio con los grupos funcionales del BOUH. Mientras que los picos entre 0.4 y 1.2 V vs Na/Na⁺ que se deben a la formación de la ISE y a la reacción de sodiación de ZnEMO. En los siguientes ciclos se observaron también picos de reducción entre 1.6 y 2 V vs Na/Na⁺ y entre 0.4 y 0.8 V vs Na/Na⁺ que se deben a la sodiación de los grupos funcionales del BOUH y a la reducción del ZnEMO; respectivamente. El difractograma del electrodo 10ZnEMO/BOUH, Figura 21d) muestra la formación de las mismas fases que el electrodo 5ZnEMO/BOUH, es decir, Zn, Na, Cu, ZnO, ZnCl₂, Na₂Zn₂O₃, grafito y NaClO₄(H₂O). Además, es posible identificar los picos correspondientes a la fase MOF 5W, lo cual demuestra que en esta concentración el BOUH

En la Figura 21e) se muestra el voltamperograma del compuesto de 20ZnEMO/BOUH donde se presentan picos entre 0.4 y 0.8 V vs Na/Na⁺ en el barrido catódico del primer ciclo, lo cual corresponde a la formación de la ISE y la reacción de conversión/aleación con Zn [138]; mientras

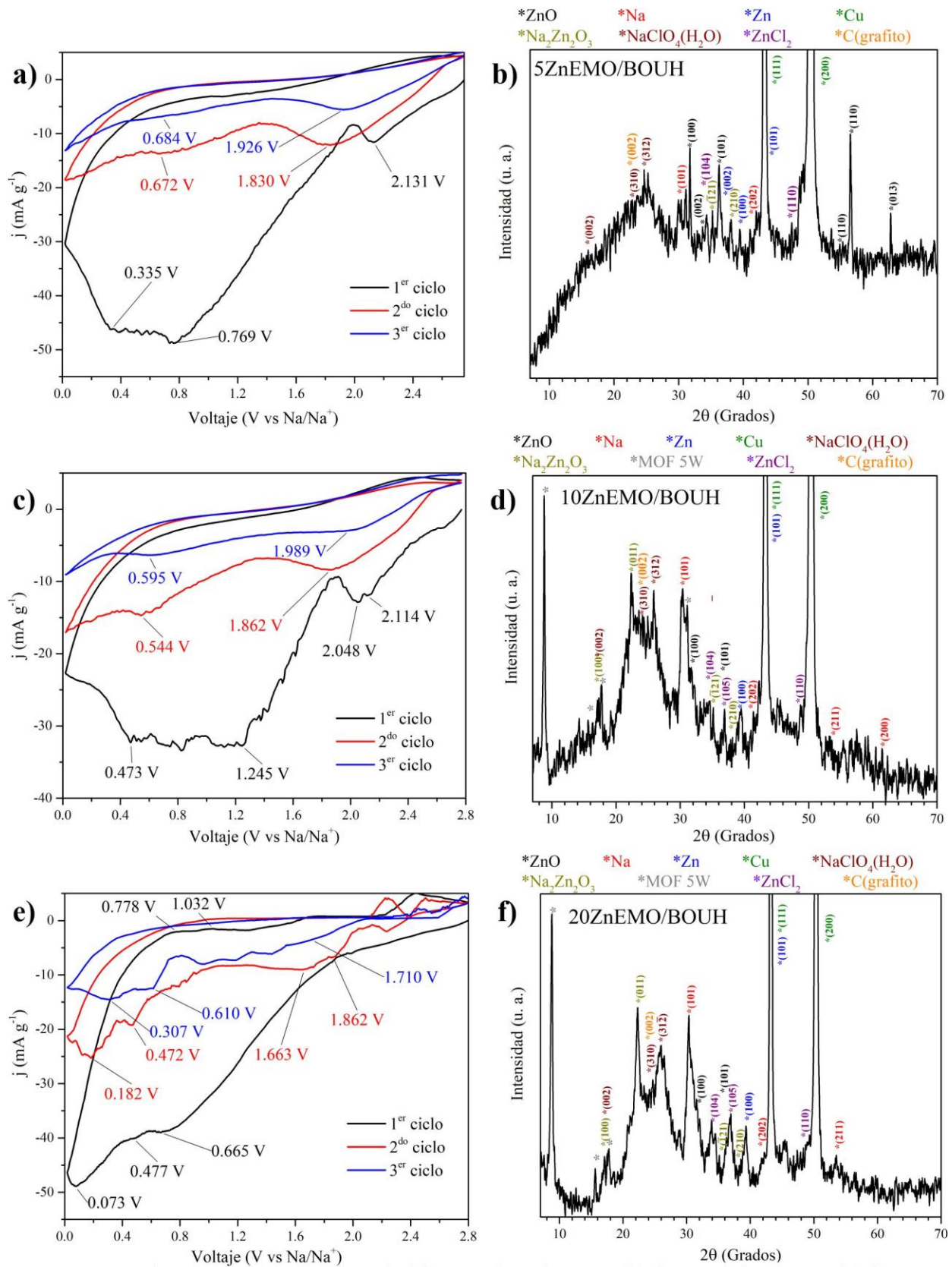


Figura 21. Voltamperogramas y patrones de difracción de a), b) 5ZnEMO/BOUH; c), d) 10ZnEMO/BOUH y c), d) 10ZnEMO/BOUH.

que el pico en 0.073 V vs Na/Na⁺ se correlaciona con la intercalación de los iones de sodio en la estructura gráfica del BOUH. Por otro lado, en el barrido anódico se observan picos en 0.778 y 1.032 V vs Na/Na⁺ que pueden deberse al proceso de desaleación del Na y el Zn.

En este material también se presenta una reducción en el área del voltamperograma, lo que sugiere una reducción de su actividad electroquímica. En los siguientes ciclos se presentan picos entre 1.6 y 2 V vs Na/Na⁺ que puede asignarse a las reacciones redox con los grupos funcionales del BOUH. La ausencia de estos picos durante el primer ciclo puede deberse a que la ZnEMO utilizó los grupos funcionales del BOUH como sitios de anclaje; los cuales quedaron expuestos después del primer ciclo electroquímico.

Los picos en el barrido catódico del segundo y tercer ciclo entre 0.4 y 0.7 V vs Na/Na⁺ se deben a la continua formación de la ISE (probablemente por la exposición de la ZnEMO) y a la aleación del Zn con el Na; además los picos en <0.35 V vs Na/Na⁺ corresponde a la intercalación de los iones de sodio en el BOUH. Posteriormente, en los barridos anódicos, no se observaron picos correspondientes al proceso reversible a la aleación.

En la Figura 22 se muestran los diagramas de Nyquist para el BOUH; además de los circuitos equivalentes que configuran los mecanismos posibles que ocurren en la batería. El primer componente de los circuitos consiste en la resistencia R_b; que representa la resistencia combinada de algunos elementos de la celda (electrolito, separador, colectores de corriente) [139]; así como de las conexiones [140]. Los siguientes componentes son las resistencias R_{BOUH} y R_{ISE}, las cuales corresponden a las resistencias a la transferencia de carga en las interfaces electrodo-electrolito de BOUH y de la ISE; respectivamente. Estas últimas se encuentran conectados en paralelo con un componente del circuito denominado elemento de fase constante (EFC); el cual representa un comportamiento capacitivo no ideal debido a la rugosidad de la superficie, entre otros factores [139]. Por último, la impedancia de Warburg representa las características de difusión del sodio.

El diagrama de Nyquist para el BOUH, antes del primer ciclo de VC muestra un semicírculo en las regiones de alta, media y baja frecuencia; el cual puede ser representado por un solo proceso de transferencia de carga, que ocurre entre el BOUH y el electrolito, así como una difusión limitada (en el BOUH) con un reservorio ideal (electrolito) en los límites, de tal modo que en la región de baja frecuencia no se observa la pendiente de difusión. [141]. Después de los tres ciclos, un semicírculo aparece en la región de alta y media frecuencia que se atribuye a los procesos de

resistencia a la transferencia de carga del la ISE y el BOUH mientras en la región de baja frecuencia aparece una línea recta que se debe a los procesos de transferencia de masa.

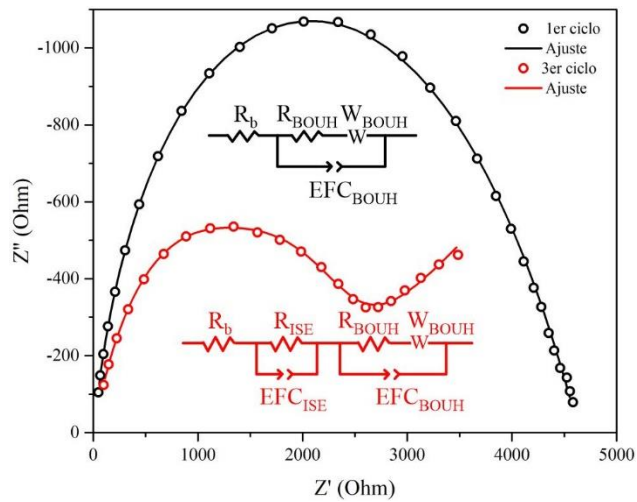


Tabla 13. Resistencias del circuito equivalente para BOUH

Componente	Antes de VC	Después de VC
R_b (Ω)	10.72	6.134
R_{ISE} (Ω)	-	1101
R_{BOUH} (Ω)	845.8	1297
WR_{BOUH} (Ω)	3787	2356

Figura 22. Diagrama de Nyquist adquirido antes del primer ciclo y después del tercer ciclo de VC de BOUH.

La Tabla 13 muestra las resistencias de los elementos que componen los circuitos equivalentes. De acuerdo con estos valores, después del ciclado ocurre una reducción en la R_b de 10.72Ω a 6.134Ω ; este efecto ya ha sido observado en BIS [142]. La resistencia R_{BOUH} después del ciclado incrementó de 845.8Ω a 1297Ω lo cual puede deberse a un incremento en la polarización de los iones de sodio durante el ciclado y la inhibición de la intercalación de los iones de sodio [143], ya que durante el barrido anódico la nucleación y crecimiento de sodio metálico (determinado por VC) puede obstruir la superficie del biocarbón. Además, la resistencia R_{ISE} tuvo un valor 1101Ω , mientras la resistencia WR_{BOUH} tuvo una reducción de 3787 a 2356Ω .

Por otro lado, en la Figura 23 se observan los diagramas de Nyquist de R1124E antes del primer ciclo y después del tercer ciclo. En la región de alta y media frecuencia se observaron dos semicírculos que se atribuyeron a la resistencia a la transferencia de carga en la EMO (R_{GRANO}) y los límites de grano (R_{LIM}). Posteriormente, en la región de baja frecuencia se observa un tercer semicírculo y una línea recta, lo cual es característico de materiales con un comportamiento capacitivo (capacitores de doble capa) y que se identificaron a partir de las resistencias R_{PORO} y WR_{PORO} [144]. En la Tabla 14 se muestran los valores de los circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de los diagramas de Nyquist.

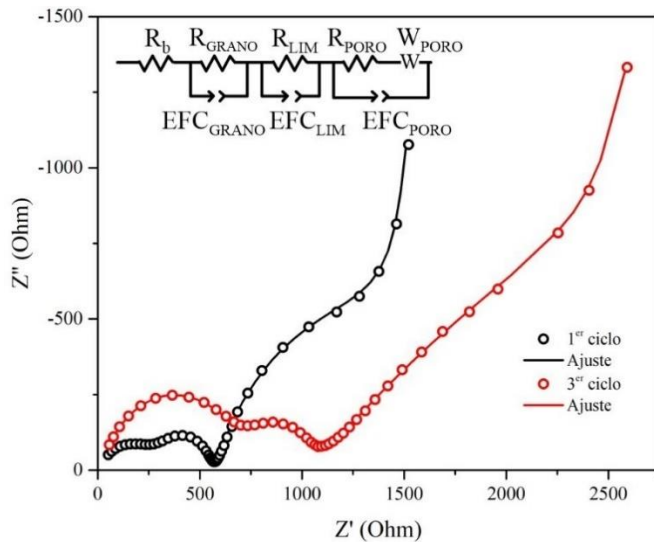


Tabla 14. Resistencias del circuito equivalente para R1124E

Componente	Antes de VC	Después de VC
R_b (Ω)	2.552	13.41
R_{GRANO} (Ω)	293	373.4
R_{LIM} (Ω)	281.4	672.9
R_{PORO} (Ω)	1506	5807
WR_{PORO} (Ω)	0.32097	1.84

Figura 23. Diagrama de Nyquist adquirido antes del primer ciclo y después del tercer ciclo de VC de R1124E.

Después de la prueba de VC se observa un incremento en la resistencia R_b de 2.552 a 13.41 Ω ; este fenómeno se debe principalmente al consumo del electrolito durante la formación de la ISE y a la formación de microfracturas en las partículas [139]. Además, también se presenta un incremento en la resistencia R_{GRANO} de 293 a 373.4 Ω , R_{LIM} de 281.4 a 672.9 Ω y R_{PORO} de 1506 a 5807 Ω . Estos incrementos en la resistencia a la transferencia de carga después del tercer ciclo pueden deberse a la degradación de la EMO durante el ciclado, un mayor contacto entre partículas (impidiendo el transporte entre los límites de grano) y la obstrucción de los poros con Na o Zn metálico, donde los iones de sodio pudieran intercalarse, como sugiere la reducción en la corriente a 0.05 V vs Na/Na⁺ en el tercer ciclo durante el VC.

Los diagramas de Nyquist del compuesto 5ZnEMO/BOUH antes y después del ciclado se muestran en la Figura 24. En ambos diagramas se muestran dos semicírculos en la región de alta y media frecuencia y una línea a baja frecuencia. El circuito equivalente para este compuesto consiste en la resistencia R_b , seguido de los elementos R_{GRANO} y EFC_{GRANO} conectados en paralelo y que representan la transferencia de carga en el material compuesto. Por último, los elementos R_{PORO} , W_{PORO} y EFC_{PORO} que simbolizan los procesos de resistencia a la transferencia de carga en los poros del material y la difusión de los iones de sodio en estos.

Después del ciclado la resistencia R_b muestra un incremento de 2.439 a 27.93 Ω (ver Tabla 15) lo cual se debe al consumo del electrolito durante la formación de la ISE sobre el material compuesto durante la prueba de VC, como ocurrió con los electrodos de ZnEMO. Por otro lado, la resistencia

a la transferencia de carga del material muestra un decremento de 1134 a 240.7 Ω , lo cual sugiere la formación de una fase con mayor conductividad eléctrica.

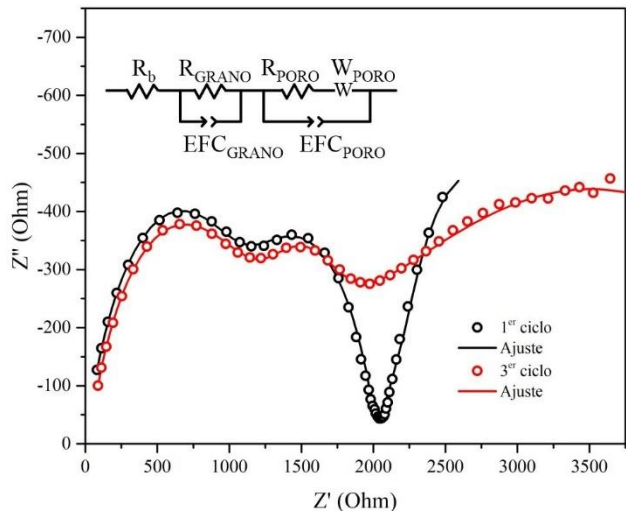


Tabla 15. Resistencias del circuito equivalente para 5ZnEMO/BOUH

Componente	Antes de VC	Después de VC
R_b (Ω)	2.439	27.93
R_{GRANO} (Ω)	1134	240.7
R_{PORO} (Ω)	878.9	749.4
WR_{PORO} (Ω)	1157	4127

Figura 24. Diagrama de Nyquist adquirido antes del primer ciclo y después del tercer ciclo de VC de 5ZnEMO/BOUH.

Por otro lado, la resistencia a la transferencia de carga R_{PORO} también muestra una reducción de 878.9 a 749.4 Ω , este fenómeno se ha atribuido a que durante el ciclado, ocurre la humectación del material entre los materiales depositados en el electrodo y el electrolito [145].

En la Figura 25 se muestran los diagramas de Nyquist del material compuesto 10ZnEMO/BOUH, así como los circuitos equivalentes. En el diagrama antes de VC se observan dos semicírculos en las regiones de alta y media frecuencia, mientras una línea recta se muestra en la región de baja frecuencia. En este caso, el circuito equivalente y la forma del diagrama se asemejan a 5ZnEMO/BOUH antes de VC. Por otro lado, el diagrama de Nyquist posterior a las pruebas de VC muestran tres semicírculos, dos de ellos en la región de alta y media frecuencia; un tercer semicírculo y una línea recta se observan en la región de baja frecuencia.

Los valores de los componentes de los circuitos equivalentes para este material compuesto se muestran en la Tabla 16. Antes del primer ciclo la resistencia R_b tiene un valor de 4.304 Ω el cual incrementó a 15.94 Ω después del ciclado. Este aumento en la resistencia del electrolito también se observó en ZnEMO y 5ZnEMO/BOUH. La R_{GRANO} presentó una reducción de 1068 a 976.5 Ω , un indicio del mejoramiento de la conductividad del material durante el ciclado.

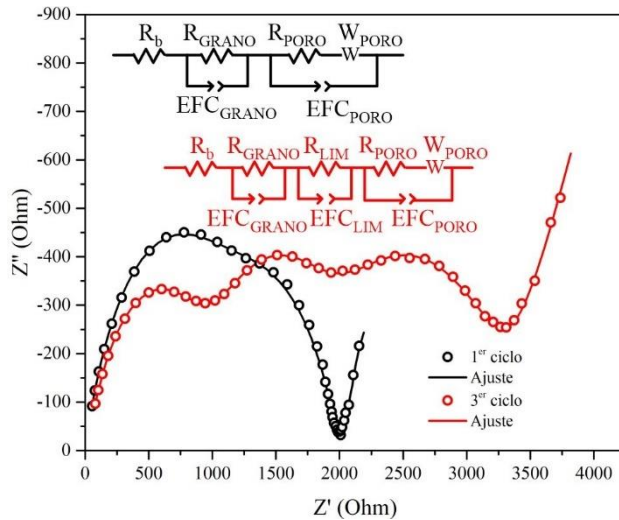


Figura 25. Diagrama de Nyquist adquirido antes del primer ciclo y después del tercer ciclo de VC de 10ZnEMO/BOUH.

Tabla 16. Valores de los componentes del circuito equivalente para 10ZnEMO/BOUH

Componente	Antes de VC	Después de VC
R_b (Ω)	4.304	15.94
R_{GRANO} (Ω)	1068	976.5
R_{LIM} (Ω)	-	854.2
R_{PORO} (Ω)*	916.9	1503
WR_{PORO} (Ω)*	613	5134

La presencia de un semicírculo en la región de media frecuencia en el diagrama de Nyquist después del tercer ciclo puede ser atribuido a R_{LIM} y tiene un valor de 854.2 Ω . El aumento en la concentración de la EMO a 10% p/p fue suficiente para mostrar una contribución por los límites de grano después del ciclado. Esto puede deberse a que durante el ciclado las partículas de ZnEMO quedaron expuestas y se unieron, formando un límite de grano. Por otro lado, la resistencia R_{PORO} muestra un incremento, de 916.9 Ω antes de VC a 1503 Ω después de VC puede deberse a la degradación superficial de la ZnEMO durante el ciclado y la obstrucción de poros, lo cual reduce la conductividad de los iones en el material compuesto.

Los diagramas de Nyquist del compuesto 20ZnEMO/BOUH se muestran en la Figura 26. El diagrama antes de VC muestra un semicírculo en las regiones de alta, media y baja frecuencia. Por otro lado, en el diagrama de Nyquist después del ciclado se observa dos semicírculos, uno localizado en la región de alta frecuencia (inserto en la Figura 26) y uno en la región de media y baja frecuencia.

Los valores de los circuitos equivalente se muestran en la Tabla 17. Es preciso señalar que, para el ajuste de circuito equivalente después de VC, se modelaron las contribuciones de los dos semicírculos a través del conjunto de elementos REFC por separado. La resistencia R_b presenta una reducción de 39.32 a 2.356 Ω , lo cual puede deberse a la humectación del material activo durante el ciclado. El semicírculo en la región de alta frecuencia después del ciclado corresponde a la ISE, la cual presenta una resistencia R_{ISE} de 1030 Ω , el cual es similar a la resistencia de la ISE solamente del BOUH. Por otro lado, la RZn-BOUH presenta un incremento de 3 órdenes de

magnitud, pues antes de los ciclos de VC muestra una resistencia de 1940Ω y después aumenta a 124700Ω .

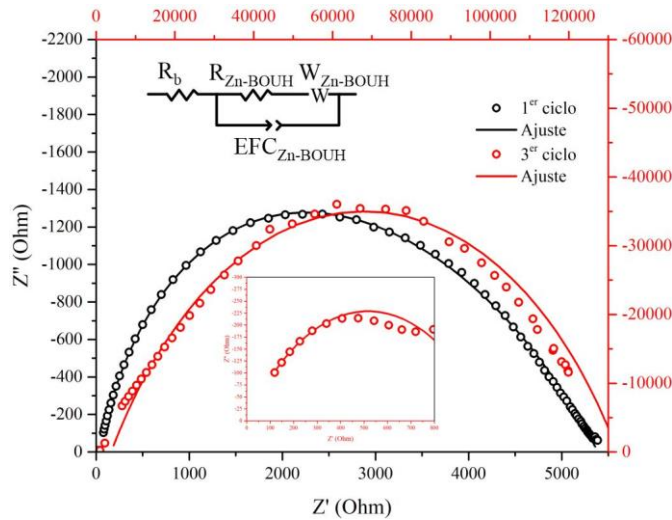


Figura 26. Diagrama de Nyquist adquirido antes del primer ciclo y después del tercer ciclo de VC de $10ZnEMO/BOUH$.

Tabla 17. Valores de los componentes del circuito equivalente para $20ZnEMO/BOUH$

Componente	Antes de VC	Después de VC
$R_b (\Omega)$	39.42	2.356
$R_{ISE} (\Omega)$	-	1030
$R_{Zn-BOUH} (\Omega)$	1940	124700
$WR_{Zn-BOUH} (\Omega)$	3378	-

6.6. Morfología de electrodos después de la evaluación electroquímica

Las micrografías de los electrodos después de la evaluación electroquímica y el mapeo elemental se muestran en la Figura 27. Todos los electrodos muestran una morfología irregular, lo cual puede deberse al tamaño $> 10 \mu m$ de las partículas del BOUH y de ZnEMO. En el mapeo elemental del BOUH se pueden observar partículas donde solo se detectaron átomos de sodio, lo cual corrobora los picos correspondientes a la fase cristalina de sodio metálico en el difractograma. Además, gran parte del electrodo se encuentra cubierto por partículas con morfología de hojuelas, las cuales pueden ser ZnO.

Por otro lado, en la micrografía de ZnEMO se pueden observar partículas cúbicas sin la presencia de C, pero sí con Zn, Na y O. De acuerdo con los elementos detectados en el mapeo y la fase cristalina por difracción, estas partículas de un tamaño inferior a $10 \mu m$ son de $Na_2Zn_2O_3$. En la micrografía del compuesto $5ZnEMO/BOUH$ se evidencia el colapso del material activo y la formación de una nueva fase, este último, por la ausencia de C en la zona expuesta y el contenido de Na, Zn y O. El material compuesto $10ZnEMO/BOUH$ muestra la presencia de partículas irregulares mayores a $10 \mu m$ compuesta por partículas de menor tamaño, mientras que la distribución de los elementos muestra una distribución en el electrodo.

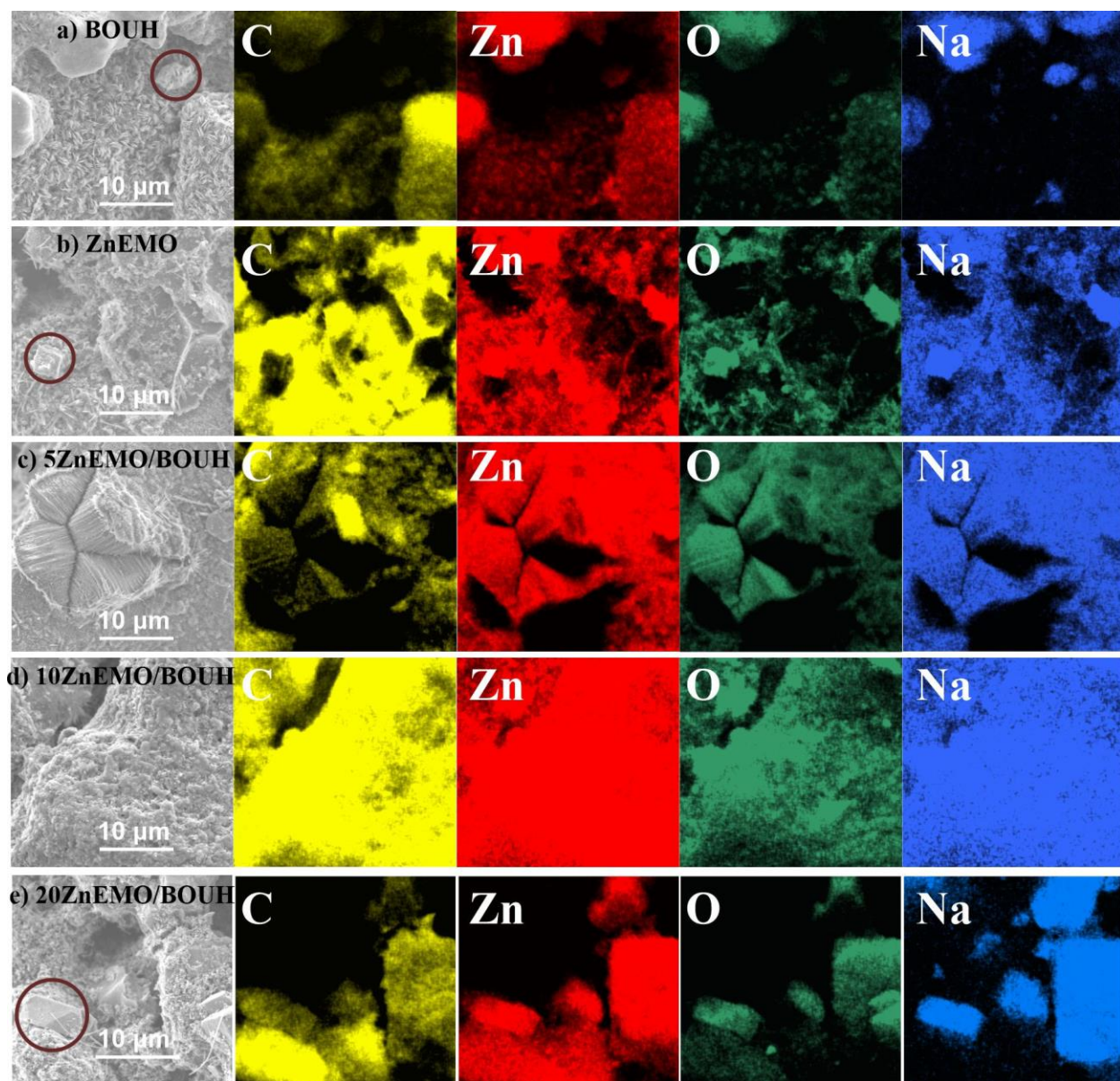


Figura 27. Mapeo elemental de a)BOUH, b)ZnEMO, c)5ZnEMO/BOUH, d)10ZnEMO/BOUH y e)20ZnEMO/BOUH, después de la evaluación electroquímica.

Por último, en la micrografía del electrodo fabricado a partir del material compuesto 20ZnEMO/BOUH (Figura 27e), se muestran partículas con una superficie lisa, es decir, que no poseen en su superficie aglutinante o aditivo conductor. Esto sugiere que estas partículas se formaron durante los ciclos y, de acuerdo con el mapeo elemental, pueden ser partículas de $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$. La presencia de este material, sin aglutinante y agente conductor pudo incrementar la impedancia del electrodo a tal grado que fuera superior a los demás electrodos.

7. Conclusiones

Se obtuvo un biocarbón a partir de orujo de uva (BOUH), por tratamiento hidrotérmico de la biomasa y su posterior activación, con un rendimiento de 24.66%. Este material tuvo un alto contenido de carbono (> 90 % p/p), desordenado (parcialmente grafitizado) y de una morfología irregular con poros. Además, el BOUH presentó grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en su superficie, además de ZnO, como lo muestran los resultados de EFX.

Se sintetizó la estructura porosa $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}$, en una relación molar Zn:BDC de 1:1, con un tiempo de reacción de 24 h y utilizando etanol como disolvente de lavado. La caracterización estructural mostró la presencia del ligante tereftalato (BDC) coordinado al zinc y la ocupación de los poros con DMF. Por otro lado, los materiales compósitos sintetizados a diferentes relaciones en masa muestran la presencia de una fase conocida como MOF 5W, la cual se diferencia de la ZnEMO en que esta última presenta moléculas de DMF en los poros. Por lo tanto, el crecimiento in situ de EMO, bajo las condiciones realizadas en esta tesis, puede presentar un cambio de fase.

Los difractogramas de los electrodos antes de la evaluación electroquímica mostraron que las condiciones para la preparación del electrodo promueven la transformación estructural de ZnEMO, en los materiales compósitos, de las fases $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2$ hacia la fase MOF 5W. A diferencia del electrodo preparado con la muestra R1124E, que presentó un cambio de fase de $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}$ a $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})$.

Los voltamperogramas cíclicos de los materiales mostraron que el BOUH presenta una fase de nucleación y crecimiento de sodio durante los ciclos 2 y 3. En el electrodo fabricado con R1124E, presentó un cruce del barrido anódico sobre el barrido catódico en ZnEMO, que puede ser asociado a la desintegración de la EMO, mediante la reducción del nodo metálico (Zn). Por otro lado, los materiales compósitos no revelan cruces en sus voltamperogramas, pero sí presenta picos asociados a la formación de la ISE y a la reacción entre el sodio y los grupos funcionales de BOUH. Además, muestran una reducción en la corriente a bajos potenciales lo cual se encuentra asociado a la formación de fases con mayor resistencia a la transferencia de carga.

Los diagramas de Nyquist permitieron identificar un incremento en la resistencia del electrolito en la EMO y compósitos, lo cual es un indicativo de la alta reactividad del ZnEMO con la sal de sodio. Particularmente se observó que ZnEMO presenta un carácter de capacitor electroquímico en la

celda, un resultado reportado por primera vez. Además, se demostró un incremento en la resistencia a la transferencia de carga en estos mismos materiales después del ciclado.

La caracterización por DRX de los electrodos después del ciclado permitió identificar la formación de sodio metálico, zinc metálico, compuestos binarios base Zn (ZnCl_2 , ZnO), $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$, productos de reacción durante el proceso sodiación/desodiación de los materiales. Particularmente, se observó que la fase MOF 5W se preservó aún después del ciclado en los compósitos 10ZnEMO/BOUH y 20ZnEMO/BOUH, esto muestra una mayor estabilidad estructural de ZnEMO durante la evaluación electroquímica cuando es soportado en BOUH.

8. Bibliografía

1. Agencia Internacional de Energía Renovable. Estadísticas de Energía Renovable 2021. 2021. <https://www.irena.org/publications/2021/Aug/Renewable-energy-statistics-2021>, consultado el 20 septiembre de 2021.
2. F. Nadeem, S.M.S. Hussain, P.K. Tiwari, A.K. Goswami, T.S. Ustun, Comparative Review of Energy Storage Systems, Their Roles, and Impacts on Future Power Systems. *IEEE Access*. 7 (2019) 4555-4585.
3. X. Li, S. Wang, A review on energy management, operation control and application methods for grid battery energy storage systems. *CSEE J. Power Energy Syst.*, (2019) 1-15.
4. Z. Wu, J. Xie, Z.J. Xu, S. Zhang, Q. Zhang, Recent progress in metal–organic polymers as promising electrodes for lithium/sodium rechargeable batteries. *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 4259-4290.
5. F. Xie, Z. Xu, Z. Guo, M.-M. Titirici, Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond. *Prog. Energy*. 2 (2020) 042002.
6. X. Dou, I. Hasa, D. Saurel, C. Vaalma, L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, S. Komaba, S. Passerini, Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Mater. Today*. 23 (2019) 87-104.
7. Z. Liu, F. Zheng, W. Xiong, X. Li, A. Yuan, H. Pang, Strategies to improve electrochemical performances of pristine metal-organic frameworks-based electrodes for lithium/sodium-ion batteries. *SmartMat*. 2 (2021) 488-518.
8. L. Al-Ghussain, Global warming: review on driving forces and mitigation. *Environ. Prog. Sustain. Energy*. 38 (2019) 13-21.
9. S. Dühnen, J. Betz, M. Kolek, R. Schmuch, M. Winter, T. Placke, Toward Green Battery Cells: Perspective on Materials and Technologies. *Small Methods*. 4 (2020) 2000039.
10. Comisión Europea. In focus: Batteries a key enabler of a low-carbon economy. 2021. https://ec.europa.eu/info/news/focus-batteries-key-enabler-low-carbon-economy-2021-mar-15_en, consultado el 20 de septiembre de 2021.
11. Nature research custom media. Next-generation battery ecosystem for a carbon-neutral lifestyle. 2022. <https://www.nature.com/articles/d42473-022-00062-9>, consultado el 15 de marzo de 2022.

12. J. Rodríguez-Varela, I.L. Alonso-Lemus, O. Savadogo, K. Palaniswamy, Overview: Current trends in green electrochemical energy conversion and storage. *J. Mater. Res.* 36 (2021) 4071-4083.
13. M. Philippot, G. Alvarez, E. Ayerbe, J. Van Mierlo, M. Messagie, Eco-Efficiency of a Lithium-Ion Battery for Electric Vehicles: Influence of Manufacturing Country and Commodity Prices on GHG Emissions and Costs. *Batteries.* 5 (2019).
14. E.A. Olivetti, G. Ceder, G.G. Gaustad, X. Fu, Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals. *Joule.* 1 (2017) 229-243.
15. R. Pacios, I. Careaga. ¿Cuáles son los materiales críticos dentro de la industria de las baterías? 2022. <https://cicenergigune.com/es/blog/materiales-criticos-industria-baterias>, consultado el 30 de marzo de 2022.
16. M. Wentker, M. Greenwood, J. Leker, A Bottom-Up Approach to Lithium-Ion Battery Cost Modeling with a Focus on Cathode Active Materials. *Energies.* 12 (2019).
17. A. Benítez, J. Amaro-Gahete, Y.-C. Chien, Á. Caballero, J. Morales, D. Brandell, Recent advances in lithium-sulfur batteries using biomass-derived carbons as sulfur host. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 154 (2022) 111783.
18. A. Eftekhari, D.-W. Kim, Cathode materials for lithium–sulfur batteries: a practical perspective. *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 17734-17776.
19. T. Liu, J.P. Vivek, E.W. Zhao, J. Lei, N. Garcia-Araez, C.P. Grey, Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium–Air Batteries. *Chem. Rev.* 120 (2020) 6558-6625.
20. A. Ponrouch, J. Bitenc, R. Dominko, N. Lindahl, P. Johansson, M.R. Palacin, Multivalent rechargeable batteries. *Energy Storage Mater.* 20 (2019) 253-262.
21. H.S. Hirsh, Y. Li, D.H.S. Tan, M. Zhang, E. Zhao, Y.S. Meng, Sodium-Ion Batteries Paving the Way for Grid Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 2001274.
22. T. Perveen, M. Siddiq, N. Shahzad, R. Ihsan, A. Ahmad, M.I. Shahzad, Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 119 (2020) 109549.
23. K. Chayambuka, G. Mulder, D.L. Danilov, P.H.L. Notten, From Li-Ion Batteries toward Na-Ion Chemistries: Challenges and Opportunities. *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 2001310.

24. T. Liu, Y. Yuan, X. Tao, Z. Lin, J. Lu, Bipolar Electrodes for Next-Generation Rechargeable Batteries. *Adv. Sci.* 7 (2020) 2001207.
25. D. Linden, T.B. Reddy, en: T.B. Reddy, D. Linden (Eds.), *Basic Concepts*, McGraw-Hill, 2011, pp. 3-17.
26. J. Tang, A.D. Dysart, V.G. Pol, Advancement in sodium-ion rechargeable batteries. *Curr. Opin. Chem.* 9 (2015) 34-41.
27. G.G. Eshetu, G.A. Elia, M. Armand, M. Forsyth, S. Komaba, T. Rojo, S. Passerini, Electrolytes and Interphases in Sodium-Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives. *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 2000093.
28. M.E. Spahr, en: M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), *Carbon-Conductive Additives for Lithium-Ion Batteries*, Springer New York New York, NY, 2009, pp. 117-154.
29. I. Cho, J. Choi, K. Kim, M.-H. Ryou, Y.M. Lee, A comparative investigation of carbon black (Super-P) and vapor-grown carbon fibers (VGCFs) as conductive additives for lithium-ion battery cathodes. *RSC Adv.* 5 (2015) 95073-95078.
30. E. Gibertini, F. Liberale, C. Dossi, G. Binda, B. Mattioli, R. Bettinetti, A. Maspero, M. Fiore, R. Ruffo, L. Magagnin, Algae-derived hard carbon anodes for Na-ion batteries. *J. Appl. Electrochem.* 51 (2021) 1665-1673.
31. R.-R. Li, Z. Yang, X.-X. He, X.-H. Liu, H. Zhang, Y. Gao, Y. Qiao, L. Li, S.-L. Chou, Binders for sodium-ion batteries: progress, challenges and strategies. *Chem. Commun.* 57 (2021) 12406-12416.
32. M.G. Ayala Sánchez, Síntesis de nanocompuestos de Sb₂S₃/ nanofibras de carbono por los métodos SILAR y electrohilado, in *Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía. 2020*, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados: Ramos Arizpe.
33. L. Ling, Y. Bai, Z. Wang, Q. Ni, G. Chen, Z. Zhou, C. Wu, Remarkable Effect of Sodium Alginate Aqueous Binder on Anatase TiO₂ as High-Performance Anode in Sodium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 5560-5568.
34. Y. Lyu, Y. Liu, Z.-E. Yu, N. Su, Y. Liu, W. Li, Q. Li, B. Guo, B. Liu, Recent advances in high energy-density cathode materials for sodium-ion batteries. *Sustain. Mater. Technol.* 21 (2019) e00098.
35. S.-M. Zheng, Y.-R. Tian, Y.-X. Liu, S. Wang, C.-Q. Hu, B. Wang, K.-M. Wang, Alloy anodes for sodium-ion batteries. *Rare Metals.* 40 (2021) 272-289.

36. H. Zhang, I. Hasa, S. Passerini, Beyond Insertion for Na-Ion Batteries: Nanostructured Alloying and Conversion Anode Materials. *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702582.
37. D. Puthusseri, M. Wahid, S. Ogale, Conversion-type Anode Materials for Alkali-Ion Batteries: State of the Art and Possible Research Directions. *ACS Omega.* 3 (2018) 4591-4601.
38. F. Klein, B. Jache, A. Bhide, P. Adelhelm, Conversion reactions for sodium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 15876-15887.
39. L. Fang, N. Bahlawane, W. Sun, H. Pan, B.B. Xu, M. Yan, Y. Jiang, Conversion-Alloying Anode Materials for Sodium Ion Batteries. *Small.* 17 (2021) 2101137.
40. L. Wang, J. Światowska, S. Dai, M. Cao, Z. Zhong, Y. Shen, M. Wang, Promises and challenges of alloy-type and conversion-type anode materials for sodium-ion batteries. *Mater. Today Energy.* 11 (2019) 46-60.
41. P. Yu, W. Tang, F.-F. Wu, C. Zhang, H.-Y. Luo, H. Liu, Z.-G. Wang, Recent progress in plant-derived hard carbon anode materials for sodium-ion batteries: a review. *Rare Metals.* 39 (2020) 1019-1033.
42. B. Xiao, T. Rojo, X. Li, Hard Carbon as Sodium-Ion Battery Anodes: Progress and Challenges. *ChemSusChem.* 12 (2019) 133-144.
43. W. Zhang, F. Zhang, F. Ming, H.N. Alshareef, Sodium-ion battery anodes: Status and future trends. *EnergyChem.* 1 (2019) 100012.
44. E.M. Lotfabad, J. Ding, K. Cui, A. Kohandehghan, W.P. Kalisvaart, M. Hazelton, D. Mitlin, High-Density Sodium and Lithium Ion Battery Anodes from Banana Peels. *ACS Nano.* 8 (2014) 7115-7129.
45. C. Bommier, W. Luo, W.-Y. Gao, A. Greaney, S. Ma, X. Ji, Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements. *Carbon.* 76 (2014) 165-174.
46. Y. Li, S. Xu, X. Wu, J. Yu, Y. Wang, Y.-S. Hu, H. Li, L. Chen, X. Huang, Amorphous monodispersed hard carbon micro-spherules derived from biomass as a high performance negative electrode material for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 71-77.
47. Z. Guan, H. Liu, B. Xu, X. Hao, Z. Wang, L. Chen, Gelatin-pyrolyzed mesoporous carbon as a high-performance sodium-storage material. *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 7849-7854.

48. X. Ren, S.-D. Xu, S. Liu, L. Chen, D. Zhang, L. Qiu, Lath-shaped biomass derived hard carbon as anode materials with super rate capability for sodium-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.* 841 (2019) 63-72.
49. K. Yu, X. Wang, H. Yang, Y. Bai, C. Wu, Insight to defects regulation on sugarcane waste-derived hard carbon anode for sodium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry.* 55 (2021) 499-508.
50. R.F. Susanti, S. Alvin, J. Kim, Toward high-performance hard carbon as an anode for sodium-ion batteries: Demineralization of biomass as a critical step. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 91 (2020) 317-329.
51. U. Ghani, N. Iqbal, A.A. Aboalhassan, B. Liu, T. Aftab, I. Zada, F. Ullah, J. Gu, Y. Li, S. Zhu, Q. Liu, One-step sonochemical fabrication of biomass-derived porous hard carbons; towards tuned-surface anodes of sodium-ion batteries. *J. Colloid Interface Sci.* 611 (2022) 578-587.
52. Y. Li, Y.-S. Hu, M.-M. Titirici, L. Chen, X. Huang, Hard Carbon Microtubes Made from Renewable Cotton as High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600659.
53. A. Ponrouch, R. Dedryvère, D. Monti, A.E. Demet, J.M. Ateba Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson, M.R. Palacín, Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization. *Energy & Environmental Science.* 6 (2013) 2361-2369.
54. J.M. Lee, G. Singh, W. Cha, S. Kim, J. Yi, S.-J. Hwang, A. Vinu, Recent Advances in Developing Hybrid Materials for Sodium-Ion Battery Anodes. *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 1939-1966.
55. X.-W. Liu, T.-J. Sun, J.-L. Hu, S.-D. Wang, Composites of metal–organic frameworks and carbon-based materials: preparations, functionalities and applications. *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 3584-3616.
56. L. Shi, Y. Li, F. Zeng, S. Ran, C. Dong, S.-Y. Leu, S.T. Boles, K.H. Lam, In situ growth of amorphous Fe₂O₃ on 3D interconnected nitrogen-doped carbon nanofibers as high-performance anode materials for sodium-ion batteries. *Chem. Eng. J.* 356 (2019) 107-116.
57. Y. Wang, H. Shi, J. Niu, W. Mai, L. Liu, Z. Xu, Self-healing Sn₄P₃@Hard carbon Co-storage anode for sodium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* 851 (2021) 156746.

58. K. Wang, K.N. Hui, K. San Hui, S. Peng, Y. Xu, Recent progress in metal–organic framework/graphene-derived materials for energy storage and conversion: design, preparation, and application. *Chem. Sci.* 12 (2021) 5737-5766.
59. C.R. Marshall, S.A. Staudhammer, C.K. Brozek, Size control over metal–organic framework porous nanocrystals. *Chem. Sci.* 10 (2019) 9396-9408.
60. C.V. Reddy, K.R. Reddy, V.V.N. Harish, J. Shim, M.V. Shankar, N.P. Shetti, T.M. Aminabhavi, Metal-organic frameworks (MOFs)-based efficient heterogeneous photocatalysts: Synthesis, properties and its applications in photocatalytic hydrogen generation, CO₂ reduction and photodegradation of organic dyes. *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 7656-7679.
61. A. Kirchon, L. Feng, H.F. Drake, E.A. Joseph, H.-C. Zhou, From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 8611-8638.
62. X. Li, F. Cheng, S. Zhang, J. Chen, Shape-controlled synthesis and lithium-storage study of metal-organic frameworks Zn₄O(1,3,5-benzenetribenzoate)₂. *J. Power Sources.* 160 (2006) 542-547.
63. R. Senthil Kumar, C. Nithya, S. Gopukumar, M. Anbu Kulandainathan, Diamondoid-Structured Cu–Dicarboxylate-based Metal–Organic Frameworks as High-Capacity Anodes for Lithium-Ion Storage. *Energy Technology.* 2 (2014) 921-927.
64. F. Xiao, W. Gao, H. Wang, Q. Wang, S. Bao, M. Xu, A new calcium metal organic frameworks (Ca-MOF) for sodium ion batteries. *Mater. Lett.* 286 (2021) 129264.
65. C. Dong, L. Xu, Cobalt- and Cadmium-Based Metal–Organic Frameworks as High-Performance Anodes for Sodium Ion Batteries and Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 7160-7168.
66. L. Wang, Y. Ni, X. Hou, L. Chen, F. Li, J. Chen, A Two-Dimensional Metal–Organic Polymer Enabled by Robust Nickel–Nitrogen and Hydrogen Bonds for Exceptional Sodium-Ion Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 22126-22131.
67. C. Li, Q. Yang, M. Shen, J. Ma, B. Hu, The electrochemical Na intercalation/extraction mechanism of ultrathin cobalt(II) terephthalate-based MOF nanosheets revealed by synchrotron X-ray absorption spectroscopy. *Energy Storage Mater.* 14 (2018) 82-89.

68. Y. Zhang, S. Yang, X. Chang, H. Guo, Y. Li, M. Wang, W. Li, L. Jiao, Y. Wang, MOF based on a longer linear ligand: electrochemical performance, reaction kinetics, and use as a novel anode material for sodium-ion batteries. *Chem. Commun.* 54 (2018) 11793-11796.
69. J. Park, M. Lee, D. Feng, Z. Huang, A.C. Hinckley, A. Yakovenko, X. Zou, Y. Cui, Z. Bao, Stabilization of Hexaaminobenzene in a 2D Conductive Metal–Organic Framework for High Power Sodium Storage. *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 10315-10323.
70. Z. Zhang, Z. Zhu, B. Shen, L. Liu, Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. *Energy.* 171 (2019) 581-598.
71. N.T.L. Chi, S. Anto, T.S. Ahamed, S.S. Kumar, S. Shanmugam, M.S. Samuel, T. Mathimani, K. Brindhadevi, A. Pugazhendhi, A review on biochar production techniques and biochar based catalyst for biofuel production from algae. *Fuel.* 287 (2021) 119411.
72. I. El Moctar, Q. Ni, Y. Bai, F. Wu, C. Wu, Hard carbon anode materials for sodium-ion batteries. *Funct. Mater. Lett.* 11 (2018) 1830003.
73. Organización Internacional de la Viña y el Vino. Actualidad de la coyuntura del sector vitivinícola mundial en 2020. 2021. consultado el.
74. Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural. Vino mexicano igual a excelencia. 2021. consultado el.
75. O.M. Portilla Rivera, M.D. Saavedra Leos, V.E. Solis, J.M. Domínguez, Recent trends on the valorization of winemaking industry wastes. *Curr. Opin. Green Sustain.* 27 (2021) 100415.
76. C. Beres, G.N.S. Costa, I. Cabezudo, N.K. da Silva-James, A.S.C. Teles, A.P.G. Cruz, C. Mellinger-Silva, R.V. Tonon, L.M.C. Cabral, S.P. Freitas, Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process: A review. *Waste Manage. (Oxford).* 68 (2017) 581-594.
77. C. Venkitasamy, L. Zhao, R. Zhang, Z. Pan, en: Z. Pan, R. Zhang, S. Zicari (Eds.), Chapter 6 - Grapes, Academic Press, 2019, pp. 133-163.
78. Q. Jin, Z. Wang, Y. Feng, Y.-T. Kim, A.C. Stewart, S.F. O'Keefe, A.P. Neilson, Z. He, H. Huang, Grape pomace and its secondary waste management: Biochar production for a broad range of lead (Pb) removal from water. *Environ. Res.* 186 (2020) 109442.
79. I.S. Ismail, G. Singh, P. Smith, S. Kim, J.-H. Yang, S. Joseph, S. Yusup, M. Singh, V. Bansal, S.N. Talapaneni, A. Vinu, Oxygen functionalized porous activated biocarbons with

- high surface area derived from grape marc for enhanced capture of CO₂ at elevated-pressure. *Carbon*. 160 (2020) 113-124.
80. J. Petrović, N. Perišić, J.D. Maksimović, V. Maksimović, M. Kragović, M. Stojanović, M. Laušević, M. Mihajlović, Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 118 (2016) 267-277.
 81. I.I. Manolikaki, A. Mangolis, E. Diamadopoulos, The impact of biochars prepared from agricultural residues on phosphorus release and availability in two fertile soils. *J. Environ. Manage*. 181 (2016) 536-543.
 82. A.F. Ferreira, J.P. Ribau, M. Costa, A decision support method for biochars characterization from carbonization of grape pomace. *Biomass Bioenergy*. 145 (2021) 105946.
 83. Y. Feng, L. Tao, Y. He, Q. Jin, C. Kuai, Y. Zheng, M. Li, Q. Hou, Z. Zheng, F. Lin, H. Huang, Chemical-enzymatic fractionation to unlock the potential of biomass-derived carbon materials for sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 26954-26965.
 84. A. Beda, J.-M. Le Meins, P.-L. Taberna, P. Simon, C. Matei Ghimbeu, Impact of biomass inorganic impurities on hard carbon properties and performance in Na-ion batteries. *Sustain. Mater. Technol*. 26 (2020) e00227.
 85. J. Zhang, H. Chen, J. Bai, M. Xu, C. Luo, L. Yang, L. Bai, D. Wei, W. Wang, H. Yang, N-doped hierarchically porous carbon derived from grape marcs for high-performance supercapacitors. *J. Alloys Compd*. 854 (2021) 157207.
 86. El Heraldo de Saltillo, Destaca Coahuila por su producción vinícola, in *El Heraldo de Saltillo*. 2020: Saltillo.
 87. L.E. Aguayo, Orujo, desecho de la uva de vino que busca ser aprovechado por investigadora, in *La voz de la frontera*. 2018: Mexicali.
 88. M.S. Javed, A. Mateen, S. Ali, X. Zhang, I. Hussain, M. Imran, S.S.A. Shah, W. Han, The Emergence of 2D MXenes Based Zn-Ion Batteries: Recent Development and Prospects. *Small*. 18 (2022) 2201989.
 89. J. Yuan, C. Zhang, Q. Qiu, Z.-Z. Pan, L. Fan, Y. Zhao, Y. Li, Highly selective metal-organic framework-based (MOF-5) separator for non-aqueous redox flow battery. *Chem. Eng. J*. 433 (2022) 133564.

90. G. Stella Mary, P. Sugumaran, S. Niveditha, B. Ramalakshmi, P. Ravichandran, S. Seshadri, Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes. *Int. J. Recycl. Org. Waste Agricult.* 5 (2016) 43-53.
91. L.A. Rodríguez Guadarrama, Estudio de compósitos de nanofibras de carbono/calco-genuros de Sb-Sn para su aplicación en baterías de ion sodio. 2019, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional: Ramos Arizpe.
92. M. Härmas, T. Thomberg, T. Romann, A. Jänes, E. Lust, Carbon for Energy Storage Derived from Granulated White Sugar by Hydrothermal Carbonization and Subsequent Zinc Chloride Activation. *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1866-A1872.
93. M. Pala, I.C. Kantarli, H.B. Buyukisik, J. Yanik, Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresour. Technol.* 161 (2014) 255-262.
94. M. Sevilla, J.A. Maciá-Agulló, A.B. Fuertes, Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass Bioenergy.* 35 (2011) 3152-3159.
95. B. Sajjadi, T. Zubatiuk, D. Leszczynska, J. Leszczynski, W.Y. Chen, Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: a comprehensive review. *Rev. Chem. Eng.* 35 (2019) 777-815.
96. A. Ibn Ferjani, M. Jeguirim, S. Jellali, L. Limousy, C. Courson, H. Akrou, N. Thevenin, L. Ruidavets, A. Muller, S. Bennici, The use of exhausted grape marc to produce biofuels and biofertilizers: Effect of pyrolysis temperatures on biochars properties. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 107 (2019) 425-433.
97. J. Gong, J. Li, J. Xu, Z. Xiang, L. Mo, Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *RSC Adv.* 7 (2017) 33486-33493.
98. R.C. Cui, B. Xu, H.J. Dong, C.C. Yang, Q. Jiang, N/O Dual-Doped Environment-Friendly Hard Carbon as Advanced Anode for Potassium-Ion Batteries. *Adv. Sci.* 7 (2020) 1902547.
99. X. Zhao, H. Zhu, G. Zhang, W. Tang, Effect of superfine grinding on the physicochemical properties and antioxidant activity of red grape pomace powders. *Powder Technol.* 286 (2015) 838-844.

100. D. Pujol, C. Liu, N. Fiol, M.À. Olivella, J. Gominho, I. Villaescusa, H. Pereira, Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. *Ind. Crops Prod.* 50 (2013) 494-500.
101. A. Pavlou, C. Ritzoulis, A. Filotheou, C. Panayiotou, Emulsifiers Extracted from Winery Waste. *Waste Biomass Valor.* 7 (2016) 533-542.
102. J. Yang, J. Wang, X. Zhang, M. Chen, B. Tian, N. Wang, X. Huang, H. Hao, Exploration of hydrogen-bonded organic framework (HOF) as highly efficient adsorbent for rhodamine B and methyl orange. *Microporous Mesoporous Mater.* 330 (2022) 111624.
103. R. Wang, Y. Huang, Q. Hu, G. Cao, R. Zhu, In-Situ FTIR Study of Heterogeneous Oxidation of SOA Tracers by Ozone. *Frontiers in Environmental Chemistry.* 2 (2021).
104. H. ullah, A. Iqbal, M. Zakria, A. Mahmood, Structural and spectroscopic analysis of wurtzite $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_x$ composite semiconductor. *Progress in Natural Science: Materials International.* 25 (2015) 131-136.
105. I. Musa, N. Qamhieh, S.T. Mahmoud, Synthesis and length dependent photoluminescence property of zinc oxide nanorods. *Results in Physics.* 7 (2017) 3552-3556.
106. S. Claramunt, A. Varea, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, A. Cornet, A. Cirera, The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide. *The Journal of Physical Chemistry C.* 119 (2015) 10123-10129.
107. H. Moon, M. Zarrabeitia, E. Frank, O. Böse, M. Enterría, D. Saurel, I. Hasa, S. Passerini, Assessing the Reactivity of Hard Carbon Anodes: Linking Material Properties with Electrochemical Response Upon Sodium- and Lithium-Ion Storage. *Batteries & Supercaps.* 4 (2021) 960-977.
108. M. Ayiania, M. Smith, A.J.R. Hensley, L. Scudiero, J.-S. McEwen, M. Garcia-Perez, Deconvoluting the XPS spectra for nitrogen-doped chars: An analysis from first principles. *Carbon.* 162 (2020) 528-544.
109. M. Smith, L. Scudiero, J. Espinal, J.-S. McEwen, M. Garcia-Perez, Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations. *Carbon.* 110 (2016) 155-171.
110. P.C. Meléndez González, Síntesis y evaluación de nanocatalizadores basados en Pd soportados en Vulcan funcionalizado con compuestos organometálicos de Cu para las

- Reacciones de Oxidación de Etanol y de Reducción de Oxígeno. 2021, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Unidad Saltillo: Ciudad de México.
111. W.-J. Liu, H. Jiang, H.-Q. Yu, Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chem. Rev.* 115 (2015) 12251-12285.
 112. L. Leng, S. Xu, R. Liu, T. Yu, X. Zhuo, S. Leng, Q. Xiong, H. Huang, Nitrogen containing functional groups of biochar: An overview. *Bioresour. Technol.* 298 (2020) 122286.
 113. A.S. Haja Hameed, C. Karthikeyan, S. Sasikumar, V. Senthil Kumar, S. Kumaresan, G. Ravi, Impact of alkaline metal ions Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ on the structural, optical, thermal and antibacterial properties of ZnO nanoparticles prepared by the co-precipitation method. *Journal of Materials Chemistry B.* 1 (2013) 5950-5962.
 114. A. Abidli, One-pot direct synthesis route to self-assembled highly ordered Zn-decorated mesoporous aluminium oxide toward efficient and sustainable metathesis heterogeneous catalyst design. *RSC Adv.* 5 (2015) 92743-92756.
 115. S. Yuan, J. Gu, Y. Zheng, W. Jiang, B. Liang, S.O. Pehkonen, Purification of phenol-contaminated water by adsorption with quaternized poly(dimethylaminopropyl methacrylamide)-grafted PVBC microspheres. *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 4620-4636.
 116. O. Galmiz, M. Stupavska, H. Wulff, H. Kersten, A. Brablec, M. Cernak, Deposition of Zn-containing films using atmospheric pressure plasma jet. *Open Chemistry.* 13 (2015).
 117. M. Wang, L. Jiang, E.J. Kim, S.H. Hahn, Electronic structure and optical properties of Zn(OH)₂: LDA+U calculations and intense yellow luminescence. *RSC Adv.* 5 (2015) 87496-87503.
 118. J.L. Woodliffe, R.S. Ferrari, I. Ahmed, A. Laybourn, Evaluating the purification and activation of metal-organic frameworks from a technical and circular economy perspective. *Coord. Chem. Rev.* 428 (2021) 213578.
 119. X.-J. Kong, J.-R. Li, An Overview of Metal–Organic Frameworks for Green Chemical Engineering. *Engineering.* 7 (2021) 1115-1139.
 120. M. Edgar, R. Mitchell, A.M.Z. Slawin, P. Lightfoot, P.A. Wright, Solid-State Transformations of Zinc 1,4-Benzenedicarboxylates Mediated by Hydrogen-Bond-Forming Molecules. *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 5168-5175.

121. A. Sharma, S. Kaur, C.G. Mahajan, S.K. Tripathi, G.S.S. Saini, Fourier transform infrared spectral study of N,N'-dimethylformamide-water-rhodamine 6G mixture. *Mol. Phys.* 105 (2007) 117-123.
122. M. Cai, L. Qin, L. You, Y. Yao, H. Wu, Z. Zhang, L. Zhang, X. Yin, J. Ni, Functionalization of MOF-5 with mono-substituents: effects on drug delivery behavior. *RSC Adv.* 10 (2020) 36862-36872.
123. J.M. Rivera, S. Rincón, C. Ben Youssef, A. Zepeda, Highly Efficient Adsorption of Aqueous Pb(II) with Mesoporous Metal-Organic Framework-5: An Equilibrium and Kinetic Study. *Journal of Nanomaterials.* 2016 (2016) 8095737.
124. M.S. Biserčić, B. Marjanović, B.N. Vasiljević, S. Mentus, B.A. Zasońska, G. Ćirić-Marjanović, The quest for optimal water quantity in the synthesis of metal-organic framework MOF-5. *Microporous Mesoporous Mater.* 278 (2019) 23-29.
125. Y.H. Hu, L. Zhang, Amorphization of metal-organic framework MOF-5 at unusually low applied pressure. *Physical Review B.* 81 (2010) 174103.
126. V. Venkata Chalapathi, K. Venkata Ramiah, Normal vibrations of N, N-dimethylformamide and N, N-dimethylacetamide. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A.* 68 (1968) 109-122.
127. C. Niu, L. Qian, Y. Pei, P. Qi, X. Hu, R. Li, Y. Xing, Preparation and photoluminescence of functionalized cotton fabric by double luminescent guests-encapsulated ZnBDC metal-organic framework. *Dyes and Pigments.* 197 (2022) 109835.
128. L. Lu, C. Hu, Y. Zhu, H. Zhang, R. Li, Y. Xing, Multi-functional finishing of cotton fabrics by water-based layer-by-layer assembly of metal-organic framework. *Cellulose.* 25 (2018) 4223-4238.
129. N.A. Rodríguez, R. Parra, M.A. Grela, Structural characterization, optical properties and photocatalytic activity of MOF-5 and its hydrolysis products: implications on their excitation mechanism. *RSC Adv.* 5 (2015) 73112-73118.
130. R. Dutta, M.N. Rao, A. Kumar, Investigation of Ionic Liquid interaction with ZnBDC-Metal Organic Framework through Scanning EXAFS and Inelastic Neutron Scattering. *Scientific Reports.* 9 (2019) 14741.

131. X. Li, H. Zhao, C. Zhang, B. Xing, C. Zhang, C. Zhou, One-pot fabrication of pitch-derived soft carbon with hierarchical porous structure and rich sp² carbon for sodium-ion battery. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32 (2021) 21944-21956.
132. T. Zhang, J. Mao, X. Liu, M. Xuan, K. Bi, X.L. Zhang, J. Hu, J. Fan, S. Chen, G. Shao, Pinecone biomass-derived hard carbon anodes for high-performance sodium-ion batteries. *RSC Adv.* 7 (2017) 41504-41511.
133. K. Gupta, M. Bersani, J.A. Darr, Highly efficient electro-reduction of CO₂ to formic acid by nano-copper. *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 13786-13794.
134. A. Doménech, H. García, M.T. Doménech-Carbó, F. Llabrés-i-Xamena, Electrochemistry of Metal–Organic Frameworks: A Description from the Voltammetry of Microparticles Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 13701-13711.
135. B.T. Hang, T. Van Dang, N. Van Quy, Effect of the Charging Conditions on the Cycle Performance of Fe₂O₃/C Composite Anodes for Iron-Air Batteries. *J. Electron. Mater.* 51 (2022) 2168-2177.
136. E. Duraisamy, P. Prabunathan, G. Mani, R.A. Alshgari, P. Elumalai, [Zn(Salen)] metal complex-derived ZnO-implanted carbon slabs as anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Materials Chemistry Frontiers*. 5 (2021) 3886-3896.
137. C. Yan, X. Gu, L. Zhang, Y. Wang, L. Yan, D. Liu, L. Li, P. Dai, X. Zhao, Highly dispersed Zn nanoparticles confined in a nanoporous carbon network: promising anode materials for sodium and potassium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 17371-17377.
138. S. Sinha, P.N. Didwal, D.K. Nandi, J.Y. Cho, S.-H. Kim, C.-J. Park, J. Heo, Atomic layer deposited-ZnO@3D-Ni-foam composite for Na-ion battery anode: A novel route for easy and efficient electrode preparation. *Ceram. Int.* 45 (2019) 1084-1092.
139. W. Choi, H.-C. Shin, J.M. Kim, J.-Y. Choi, W.-S. Yoon, Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol.* 11 (2020) 1-13.
140. T.S. Pathan, M. Rashid, M. Walker, W.D. Widanage, E. Kendrick, Active formation of Li-ion batteries and its effect on cycle life. *Journal of Physics: Energy*. 1 (2019) 044003.
141. A. Jossen, Fundamentals of battery dynamics. *J. Power Sources*. 154 (2006) 530-538.
142. B. Kishore, L. Chen, C.E.J. Dancer, E. Kendrick, Electrochemical formation protocols for maximising the life-time of a sodium ion battery. *Chem. Commun.* 56 (2020) 12925-12928.

143. S. Solchenbach, X. Huang, D. Pritzl, J. Landesfeind, H.A. Gasteiger, Monitoring SEI Formation on Graphite Electrodes in Lithium-Ion Cells by Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 110503.
144. B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *The Journal of Physical Chemistry C.* 122 (2018) 194-206.
145. Y. Bai, Y. Liu, Y. Li, L. Ling, F. Wu, C. Wu, Mille-feuille shaped hard carbons derived from polyvinylpyrrolidone via environmentally friendly electrostatic spinning for sodium ion battery anodes. *RSC Adv.* 7 (2017) 5519-5527.