

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 056**

21 Número de solicitud: 202330583

51 Int. Cl.:

H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01)
C01B 32/05 (2007.01)
B01J 37/08 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

12.07.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.01.2025

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.00%)
Carretera San Vicente del Raspeig s/n
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES

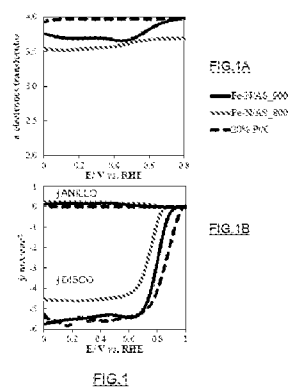
72 Inventor/es:

ALEMANY MOLINA, Gabriel;
MORALLÓN NÚÑEZ, Emilia y
CAZORLA AMORÓS, Diego

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE UN MATERIAL CARBONOSO Y SU USO COMO ELECTROCATALIZADOR, ESPECIALMENTE PARA LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO**

57 Resumen:

El procedimiento de esta invención comprende la síntesis de materiales carbonosos con excelentes propiedades electrocatalíticas utilizando residuos de biomasa. El proceso está basado en la carbonización hidrotérmal de residuos de biomasa utilizando precursores de nitrógeno y metales de transición y un posterior tratamiento térmico en atmósfera inerte. La selección apropiada de los precursores permite la obtención de materiales con excelente actividad en una única etapa a elevada temperatura y sin necesidad de subsecuentes etapas de lavado. Además, estos materiales presentan una muy elevada estabilidad. Por lo tanto, esta estrategia logra resolver la problemática de conseguir catalizadores de bajo coste basados en precursores de carbono renovables (biomasa) con una actividad catalítica y durabilidad suficiente para reemplazar los catalizadores comerciales actuales en la reacción de reducción de oxígeno para las pilas de combustible en medio alcalino.



DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE UN MATERIAL CARBONOSO Y SU USO COMO ELECTROCATALIZADOR, ESPECIALMENTE PARA LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO

5

CAMPO DE LA INVENCIÓN

10 El campo de aplicación de la presente invención es el sector industrial energético y, en concreto, la presente invención se centra en la utilización de residuos de biomasa para la obtención de materiales de altas prestaciones para industrias que fabriquen o utilicen pilas de combustible.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15

20 El uso masivo de combustibles fósiles ha dado lugar a una crisis energética que demanda la evolución hacia una economía basada en energías renovables. Pese a que se han dado importantes pasos hacia la descarbonización del sistema energético, existen importantes limitaciones para su implementación en sectores como el transporte, que es el segundo mayor causante de emisiones de CO₂ y el responsable mayoritario del aumento en las emisiones de efecto invernadero en los últimos años. El uso de baterías en determinados sectores del transporte no es tecnológicamente viable, por lo que el desarrollo de tecnología para la generación y consumo de energía renovable mediante hidrógeno verde es fundamental. Además de este sector, el hidrógeno es un potencial vector energético dado
25 que puede ser producido a partir de energías renovables, almacenado durante largos periodos de tiempo y posteriormente consumido para producir electricidad en periodos de alta demanda energética. En esta aplicación las pilas de combustible juegan un papel muy relevante.

30

En este sentido en el consumo de hidrógeno verde, la vía electroquímica mediante pilas de combustible ha atraído la mayor parte del interés científico debido a la elevada eficiencia que presenta esta tecnología en comparación con la combustión. No obstante, esta no es una realidad a escala global debido a la gran cantidad de platino necesaria en el catalizador para

la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en el cátodo. Las nanopartículas de platino soportadas en materiales carbonosos, generalmente negro de carbón, han mostrado la mayor eficiencia para la ORR y la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR). Sin embargo, la ORR presenta una cinética más lenta por lo que requiere una cantidad más elevada de Pt (entre 0,2 y 0,4 mg Pt·cm⁻² en el cátodo frente al 0,05 mg Pt·cm⁻² del ánodo), por lo que el mayor problema reside en el electrocatalizador para la ORR. Además, en el catalizador comercial de platino, la aglomeración de las nanopartículas metálicas durante el uso del catalizador provoca una importante reducción de la actividad catalítica con el tiempo de trabajo de la pila de combustible. Las pilas de combustible más desarrolladas son las de membrana polimérica de intercambio protónico de baja temperatura (PEMFC) pero, en los últimos años, el interés y el desarrollo de las pilas de combustible en medio básico (AAEMFC) ha incrementado muy notablemente ya que la actividad de los materiales basados en metales no nobles es superior en medio alcalino [Z. Yang et al. J. Power Sources (2013, 236, 238-249); Z. Xueqiang et al. J. Energy Chem. (2016, 25, 967-984)].

Un parámetro de gran importancia para ORR es la selectividad de los materiales, ya que la reacción de reducción de oxígeno puede darse por dos mecanismos diferentes dando lugar a diferentes productos. El primer mecanismo consiste en la reducción a través del intercambio de cuatro electrones que da lugar a la formación de agua (H₂O). Esta es la reacción deseada en pilas de combustible ya que produce una mayor cantidad de energía. Por otra parte, si la reacción transcurre mediante una etapa de dos electrones, el producto formado es peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Este es un producto de interés para muchas industrias, pero en el ámbito de generación de energía en las pilas de combustible, su generación debe ser minimizada ya que disminuye el rendimiento del dispositivo y provoca la corrosión de elementos del sistema. Mientras que los catalizadores comerciales basados en platino presentan una muy elevada selectividad hacia la vía de 4 electrones, muchos materiales presentan una selectividad mixta, donde el peróxido de hidrógeno producido puede bloquear sitios activos para la reducción del oxígeno e incluso dañar componentes de la celda.

Debido a la gran limitación que supone el uso de platino como electrocatalizador para la ORR, la comunidad científica está dedicando un gran esfuerzo en la obtención de nuevos

materiales que sustituyan al Pt en el cátodo. Se está llevando a cabo principalmente mediante dos enfoques:

1. Catalizadores basados en metales: metales no preciosos (e.g. hierro, níquel, cromo, etc.) o basados en bajo contenido de metales nobles como Pt, Pd o Au, formando habitualmente aleaciones para disminuir el contenido en éstos.
2. Catalizadores libres de metal, generalmente materiales carbonosos dopados con heteroátomos (e.g. nitrógeno, azufre, etc.).

Los materiales carbonosos tienen unas características únicas que les hacen ideales para su uso en un amplio rango de aplicaciones electroquímicas. Entre ellas cabe destacar la elevada estabilidad en medios fuertemente ácidos o básicos, la disponibilidad y bajo coste y su versátil química superficial, que puede ser modificada para introducir nuevos sitios activos. Respecto a la reacción de reducción de oxígeno, los materiales carbonosos libres de metales han demostrado gran potencial presentando excelentes actividades catalíticas, como es el ejemplo de los materiales patentados en la invención J. Quílez-Bermejo et al. (ES2725302A1). Sin embargo, los materiales libres de metales presentan limitaciones en otras reacciones electroquímicas como las que tienen lugar en los electrolizadores u otras reacciones de interés.

Por otra parte, los materiales carbonosos dopados con nitrógeno y sitios metálicos han demostrado un gran potencial en electrocatálisis ya que las especies de nitrógeno pueden interaccionar con las especies metálicas, reduciendo el tamaño de la fase activa y mejorando la actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno. Esto ha sido reportado en numerosas investigaciones como Dahuan Li et al. J. Solid State Electrochem. (2020, 24, 1105-1112), Guanghua Wang et al. Int. J. Hydrog. Energy (2016, 41(32), 14101-14110) o Yahao Li et al. J. Energy Chem. (2021, 55, 572-579), entre muchas otras o el electrocatalizador patentado en la invención J. V. Armel-Marie et al. (CN107949941A). Además, la modificación de las especies metálicas permite un amplio rango de posibilidades para poder abarcar otras reacciones electroquímicas de interés. La preparación de especies bimetalicas es de gran interés ya que pueden presentar actividades superiores a los metales de los que se compone debido a efectos sinérgicos. Un ejemplo de materiales basados en aleaciones bimetalicas con especies de hierro puede encontrarse en el trabajo publicado por Fang Shen et al. Appl. Catal. B (2020, 278(5), 119327).

Los materiales carbonosos que son utilizados como soporte de fase activa para electrocatálisis pueden ser de origen muy diverso. Uno de los más utilizados son los negros de carbón, los cuales son producidos por la combustión incompleta de productos derivados del petróleo. Sin embargo, los residuos de biomasa son considerados recursos de elevado interés por la Comisión Europea ya que permiten obtener materiales de elevadas prestaciones, combustibles, productos químicos de alto valor añadido (ácido levulínico, gamma-valerolactona, etc.) y energía. Asimismo, su uso reduce la dependencia de fuentes no renovables e impulsa una gestión sostenible de los recursos naturales. El uso de materiales carbonosos obtenidos a partir de residuos de biomasa ha sido ampliamente estudiado para aplicaciones electroquímicas, especialmente para su aplicación en supercondensadores.

Respecto a la obtención de materiales carbonosos de elevadas prestaciones a partir de los residuos biomásicos, el precursor debe ser sometido a un tratamiento de carbonización para obtener una conductividad eléctrica adecuada. Además, para convertir los precursores biomásicos en soportes carbonosos de elevadas prestaciones, es habitual someterlos a un proceso de activación para generar porosidad. De esta forma, se consigue un soporte en el que los sitios activos pueden distribuirse homogéneamente, lo cual da lugar a propiedades catalíticas superiores en términos de actividad y durabilidad.

La carbonización hidrotermal ha emergido como un proceso de gran interés para obtener materiales de carbono a partir de residuos de biomasa. Ésta consiste en una conversión termoquímica que utiliza la temperatura y presión para convertir compuestos ricos en carbono en materiales de carbono. La carbonización hidrotermal da lugar a tres fracciones diferenciadas:

- fase sólida, donde se encuentran los precursores ricos en carbono,
- fase líquida, de donde pueden extraerse algunos productos de interés,
- fase gaseosa, la cual generalmente es difícilmente aprovechable.

Por otra parte, el tratamiento de activación para desarrollar la porosidad en el material carbonoso procedente de la carbonización puede llevarse a cabo mediante métodos físicos o químicos. La activación química presenta una mayor eficiencia ya que ésta se lleva a cabo a temperaturas inferiores y tiene lugar de forma más rápida, por lo que conlleva mayores

rendimientos a la vez que un mayor desarrollo de la porosidad. La activación química consiste en la impregnación del precursor carbonoso con un agente activante y el sometimiento a un tratamiento térmico. Algunos de los agentes activantes más comunes son el hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), cloruro de zinc (ZnCl_2) o el ácido fosfórico (H_3PO_4). No obstante, la activación química presenta a su vez inconvenientes, como son el impacto medioambiental que genera la etapa de lavado para eliminar el residuo de agente activante y la corrosión generada durante el proceso de activación.

A pesar de que existen un gran número de trabajos que consisten en la preparación de materiales carbonosos para aplicaciones electrocatalíticas que utilizan como precursor residuos de biomasa, todos estos procedimientos necesitan de procesos de lavado del catalizador en medio ácido, en H_2O o incluso conllevan el uso de disolventes orgánicos. Algunos estudios logran o están cerca de lograr el objetivo planteado en cuanto a actividad catalítica y selectividad hacia la reacción de reducción de oxígeno en medio básico. Sin embargo, estos procesos de lavado tienen un importante coste económico y ambiental que dificulta el escalado industrial de la preparación de este tipo de materiales. Además, habitualmente se aplica durante la preparación más de un tratamiento térmico a elevada temperatura.

El artículo "*Biomass-derived porous heteroatom-doped carbon spheres as a high-performance catalyst for the oxygen reduction reaction*" de Guangua Wang et al. hace referencia a la síntesis de electrocatalizadores para pilas de combustible utilizando residuos de biomasa como precursor del material carbonoso. Los resultados obtenidos de actividad catalítica y selectividad son comparables a los del catalizador comercial basado en platino. No obstante, este estudio se diferencia de la presente invención por la utilización de lavados con ácido sulfúrico de concentración 1 M y la utilización de tres tratamientos térmicos: (1) 900 °C durante 60 minutos en atmósfera de N_2 , (2) 900 °C durante 165 minutos en atmósfera de N_2 y (3) 900 °C durante 15 minutos en atmósfera de NH_3 .

También se conoce lo divulgado en el artículo "*A novel honeycomb Fe-N-C composition derived from wheat flour as an efficiency catalyst for the oxygen reduction reaction*" de Dahuan Li et al. que hace referencia a la preparación de catalizadores basados en hierro soportado en un material carbonoso dopado con nitrógeno para la reacción de reducción de

oxígeno utilizando como precursor de biomasa harina de trigo. En este trabajo se obtiene una actividad similar al catalizador comercial basado en nanopartículas de platino. Sin embargo, se utiliza SiO₂ como material de plantilla. Éste debe de ser posteriormente eliminado con el uso de una disolución de ácido fluorhídrico y, posteriormente, lavado numerosas veces con agua destilada. Además, el tratamiento térmico de la preparación consta de dos etapas a 800° C durante 2 horas cada una de ellas.

También se conoce el material patentado en la invención Hao Xiaoqiong et al. (CN110474057A), que hace referencia a un material obtenido mediante un tratamiento hidrotermal, pirólisis a elevada temperatura y posterior lavado con una disolución ácida basada en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico y donde el precursor metálico consiste en sales cloruro de diferentes metales de transición. Dicho material presenta excelente actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno. La presente invención se diferencia del procedimiento descrito en esta invención por no precisar de una etapa de lavado tras el tratamiento térmico a elevada temperatura.

Por otra parte, también se conoce lo divulgado en el artículo “*Boost oxygen reduction reaction performance by tuning the active sites in Fe-N-P-C catalysts*” de Yahao Li et al. que hace referencia a la preparación de catalizadores dopados con heteroátomos de nitrógeno y fósforo y especies de hierro altamente dispersas. El material presentado en este documento alcanza actividades catalíticas similares a un catalizador comercial con un 30% en peso de Pt. Sin embargo, el procedimiento se diferencia de la presente invención por la utilización de una temperatura de 1000 °C para la calcinación y la necesidad de una etapa de lavado para eliminar los residuos ácidos provocados por el H₃PO₄ usado para la síntesis.

Finalmente, también se conoce lo divulgado en el artículo “*Synthesis of unused-wood derived C-Fe-N catalysts for oxygen reduction reaction by heteroatom doping during hydrothermal carbonization and subsequent carbonization in nitrogen atmosphere*” de Y. Goto et al, donde hacen referencia a la preparación de electrocatalizadores basados en hierro soportados en un material carbonoso utilizando biomasa como precursor. En este trabajo, los materiales son preparados mediante un único tratamiento térmico a elevada temperatura. No obstante, los parámetros cinéticos que presentan hacia la reacción de reducción de oxígeno no son comparables a los obtenidos por los catalizadores comerciales basados en platino. Además,

el material final debe de ser lavado con una disolución acuosa de ácido clorhídrico, H₂O y, finalmente, etanol.

5 Teniendo en cuenta todos los aspectos comentados, aunque la preparación de electrocatalizadores basados en metales altamente dispersos soportados en materiales carbonosos dopados con nitrógeno preparados a partir de residuos de biomasa ha sido estudiada anteriormente, se adelanta que la presente invención se diferencia de todos ellos en dos aspectos fundamentales:

10 1. No se emplean agentes activantes convencionales que impliquen posteriores etapas de lavado. De este modo, esta invención es capaz de proporcionar un método de síntesis más sencillo que los utilizados en el estado del arte de estos materiales.

2. La activación química del precursor carbonoso y la incorporación de los sitios activos se realiza durante el mismo tratamiento térmico, utilizando la cantidad justa de precursor metálico y precursor de nitrógeno.

15 Habida cuenta de los antecedentes existentes en el estado de la técnica, puede observarse que ninguna de las estrategias conocidas ha resuelto el problema de conseguir catalizadores de bajo coste basados en biomasa con una actividad catalítica y durabilidad suficiente como para remplazar los catalizadores actuales de platino en la ORR y cuya síntesis pueda ser extendida de forma simple a una escala industrial.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

25 En la presente invención se muestra el procedimiento de síntesis de electrocatalizadores de bajo coste y elevadas prestaciones para su uso en reacciones electroquímicas como la reacción de reducción de oxígeno. Los materiales basados en átomos de hierro y otros metales no nobles altamente dispersados en materiales carbonosos dopados con nitrógeno han sido ampliamente estudiados en los últimos años. Sin embargo, a pesar de que algunos materiales han logrado actividades catalíticas cercanas a los catalizadores comerciales basados en platino, los métodos de síntesis necesitan de varias etapas, que incluyen procesos de lavado, que encarecen el precio de los materiales, y son los principales factores que contribuyen al deterioro del medio ambiente y el uso de recursos. Mediante la selección apropiada de precursores metálicos y de nitrógeno, se ha realizado la síntesis de materiales

basados en residuos de biomasa, un metal no noble como el hierro, y su funcionalización con grupos nitrogenados en un único tratamiento térmico a alta temperatura. Además, los materiales de la presente invención no precisan de etapas de lavado y alcanzan actividades similares a los catalizadores comerciales en la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino.

La presente invención proporciona un proceso de preparación de electrocatalizadores que permite la utilización del material obtenido directamente después del tratamiento térmico ya que no se utilizan agentes activantes convencionales como KOH o H₃PO₄. De esta forma, el costoso proceso de lavado es prescindible y se disminuye así considerablemente el precio final y el impacto ambiental del catalizador. En lugar de utilizar los agentes activantes mencionados anteriormente, los materiales de la presente invención fueron preparados utilizando otros compuestos, tales como oxalato de hierro (II) (FeC₂O₄·2H₂O; Sigma Aldrich) y dicianodiamida como precursor de nitrógeno (C₂H₄N₄; Wako Pure Chemical Industries). De esta forma, los sitios activos para la aplicación electrocatalítica son incorporados al material carbonoso a la vez que se desarrolla porosidad en el material. Para ello, una mezcla de biomasa, precursor metálico y precursor de nitrógeno es introducida en un autoclave y se realiza un tratamiento hidrotermal, por ejemplo, durante 24 horas a 200 °C. El carbonizado obtenido en la fase sólida se trata, por ejemplo, en atmósfera inerte de nitrógeno a 900 °C durante 30 minutos. La descomposición del FeC₂O₄ y el C₂H₄N₄ da como resultado esencialmente CO₂ y N₂, respectivamente, y especies que quedan fuertemente incorporadas al material carbonoso. De esta forma, al no presentar el material preparado residuos de agentes activantes indeseados, no es necesario añadir etapas posteriores de lavado y se realiza la funcionalización y activación del material carbonoso en una sola etapa.

El objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de un material carbonoso en polvo que comprende:

- una primera etapa de tratamiento de carbonización hidrotermal de biomasa junto con precursores de nitrógeno y precursores de un metal de transición distinto de los metales del grupo del platino, obteniendo un carbonizado sólido,
- una segunda etapa de tratamiento térmico en atmósfera inerte del carbonizado sólido obtenido anteriormente, obteniendo un material carbonoso en polvo.

En la presente invención, la expresión “metales del grupo del platino” se refiere a iridio, osmio, paladio, platino, rodio y rutenio.

Los metales de transición pueden ser, por ejemplo, hierro, cobalto, níquel, y preferentemente es hierro.

- 5 El precursor de metal de transición puede ser un compuesto metálico, por ejemplo, una sal inorgánica o una sal orgánica del metal, tal como oxalato.

El precursor de hierro puede ser un compuesto de hierro, por ejemplo, una sal inorgánica o una sal orgánica de hierro, tal como oxalato de hierro (II).

10

El precursor de nitrógeno puede ser un compuesto de nitrógeno, tal como urea, melamina, o dicianodiamida. Según realizaciones particulares el precursor de nitrógeno es dicianodiamida ($C_2H_4N_4$).

- 15 La proporción en la que se mezclan el precursor metálico y el precursor de nitrógeno en la primera etapa está comprendida entre 1:10 y 1:30 en masa de precursor metálico: precursor de nitrógeno.

- 20 Según realizaciones particulares la proporción en la que se mezclan el precursor metálico y el precursor de nitrógeno en la primera etapa está comprendida entre 1:10 y 1:20 en masa de precursor metálico: precursor de nitrógeno.

- 25 La proporción de agua que se utiliza en la primera etapa respecto a la suma de las cantidades en masa de precursor metálico y el precursor de nitrógeno es la suficiente para alcanzar la presión de equilibrio líquido-vapor durante el tratamiento hidrotermal. Habitualmente, esto se consigue con un llenado cercano a la mitad del volumen del reactor.

- 30 La primera etapa de tratamiento de carbonización hidrotermal se realiza en un autoclave a una temperatura comprendida entre 150 °C y 280 °C, según realizaciones particulares, entre 180 °C y 220 °C.

La primera etapa de tratamiento de carbonización hidrotermal se realiza durante un tiempo comprendido entre 8 y 24 horas, según realizaciones particulares, entre 12 y 24 horas, y según realizaciones particulares adicionales, durante 24 horas.

5 Según realizaciones particulares, la primera etapa de tratamiento de carbonización hidrotermal se realiza en un autoclave a una temperatura comprendida entre 150 °C y 280 °C, durante un tiempo comprendido entre 8 y 24 horas. Según realizaciones particulares adicionales, el tratamiento de carbonización hidrotermal se realiza en un autoclave a una temperatura comprendida a 200 °C durante 24 horas,

10

La segunda etapa de tratamiento térmico en atmósfera inerte se realiza bajo N₂ o argón, preferentemente bajo N₂.

15

La segunda etapa de tratamiento térmico se realiza, según realizaciones particulares, empleando un flujo de gas inerte comprendido entre 50 y 200 mL min⁻¹, de gas inerte, preferentemente, comprendido entre 80 y 130 mL min⁻¹, y según realizaciones particulares adicionales, de 100 mL min⁻¹ de gas inerte.

20

La segunda etapa de tratamiento térmico se realiza, según realizaciones particulares, empleando una rampa de calentamiento de entre 3 y 7 °C·min⁻¹, más preferentemente 5 °C·min⁻¹ hasta la temperatura objetivo comprendida entre 700 y 950 °C, donde se mantiene durante un tiempo entre 1 y 30 minutos.

25

La segunda etapa de tratamiento térmico comprende elevar la temperatura hasta una temperatura objetivo comprendida entre 700 y 950 °C, preferentemente entre 800 y 950 °C, y más preferentemente entre 850 y 950 °C, especialmente preferente hasta 900 °C.

30

El resultado de la segunda etapa de tratamiento térmico es la descomposición del precursor metálico y del precursor de nitrógeno, dando lugar a especies que quedan fuertemente incorporadas al material carbonoso.

Según realizaciones particulares, el autoclave es un autoclave de teflón con camisa de acero inoxidable.

Según realizaciones particulares adicionales, el procedimiento comprende una etapa previa de molienda de biomasa, por ejemplo, hasta de un tamaño de partícula comprendido entre 0,2 y 2,5 mm, preferentemente entre 0,3 y 1,4 mm, y más preferentemente entre 0,4 y 1 mm.

- 5 La biomasa puede ser, por ejemplo, un residuo, tal como cáscara de almendra, hueso de aceituna, hueso de melocotón, madera, etc.

Según realizaciones particulares, la etapa previa comprende:

- 10 a) Molienda del residuo de biomasa hasta la obtención de un tamaño de partícula comprendido entre 0,4 y 1 mm;
b) Introducción del residuo de biomasa, preferentemente cáscara de almendra, el precursor de nitrógeno, preferentemente dicianodiamida y el precursor metálico, preferentemente oxalato de hierro (II), en un autoclave de teflón con camisa de acero inoxidable.

15

Según realizaciones particulares adicionales, la primera etapa comprende:

- a) calentamiento del autoclave que contiene la biomasa y los precursores de nitrógeno y metálico, en una estufa hasta una temperatura de 200 °C;
b) mantenimiento de dicha temperatura constante durante 24h;
20 c) enfriamiento hasta temperatura ambiente.

La primera etapa puede comprender, además,

- trasvase de la fase sólida del producto obtenido a un recipiente cerámico (tal como una navecilla), donde se distribuye homogéneamente;
25 - introducción del recipiente cerámico en un horno herméticamente cerrado;
- purga del horno con gas inerte.

Según realizaciones particulares, la segunda etapa comprende:

- a) establecimiento de un flujo de gas inerte, preferentemente N₂ de 100 mL·min⁻¹;
30 b) calentamiento del horno de forma gradual a 5 °C·min⁻¹ hasta una temperatura de 900 °C;
c) mantenimiento de dicha temperatura constante durante 30 min;
d) enfriamiento hasta temperatura ambiente manteniendo la atmósfera de gas inerte;

e) Obtención del material carbonoso en polvo.

Según realizaciones concretas, el procedimiento comprende los siguientes pasos:

- a) introducción de un precursor de biomasa previamente molido con un tamaño de partícula comprendido entre 0,4 y 1,0 mm en un autoclave, junto a un precursor metálico (tal como oxalato de hierro) y un precursor de nitrógeno (tal como dicianodiamida), donde se distribuyen homogéneamente utilizando H₂O como disolvente;
- b) introducción del autoclave en una estufa a 200 °C durante 24 horas;
- c) introducción del sólido obtenido en un horno tubular cerrado herméticamente;
- d) calentamiento del horno de forma gradual (5°C·min⁻¹) hasta una temperatura de al menos 900 °C y con un flujo de un gas inerte, tal como nitrógeno, de 100 mL min⁻¹;
- e) mantenimiento de dicha temperatura constante durante 30 minutos;
- f) enfriamiento hasta temperatura ambiente manteniendo la atmósfera inerte controlada; y obtención del material carbonoso en polvo.

15

Según realizaciones concretas adicionales, el procedimiento comprende:

- a) Molienda del residuo de biomasa hasta la obtención de un tamaño de partícula comprendido entre 0,4 y 1 mm;
- b) Introducción del residuo de biomasa (cáscara de almendra), el precursor de nitrógeno (dicianodiamida) y el precursor metálico (oxalato de hierro (II)) en un autoclave de teflón con camisa de acero inoxidable;
- c) Calentamiento del autoclave en una estufa hasta una temperatura de 200 °C;
- d) Mantenimiento de dicha temperatura constante durante 24h;
- e) Enfriamiento hasta temperatura ambiente;
- f) Trasvase de la fase sólida del producto obtenido a una navetilla, donde se distribuye homogéneamente;
- g) Introducción de II recipiente cerámico en un horno herméticamente cerrado;
- h) Purga del horno con gas inerte;
- i) Establecimiento de un flujo de N₂ de 100 mL·min⁻¹;
- j) Calentamiento del horno de forma gradual a 5 °C·min⁻¹ hasta una temperatura de 900 °C;
- k) Mantenimiento de dicha temperatura constante durante 30 min;
- l) Enfriamiento hasta temperatura ambiente manteniendo la atmósfera inerte de gas N₂;
- l) Obtención del material carbonoso en polvo.

30

De forma preferente, se utilizan una o más de las siguientes condiciones en el procedimiento:

- el autoclave utilizado en el procedimiento es de acero inoxidable con una camisa de teflón, el recipiente cerámico es de cuarzo y el horno utilizado es tubular.

- el autoclave se introduce en una estufa convencional donde se calienta hasta 200 °C durante un tiempo comprendido entre 8 y 24 horas, por ejemplo, un tiempo de 24 horas.

- el producto obtenido es trasvasado a un recipiente cerámico, donde se distribuye homogéneamente,

- la temperatura en el horno durante el tratamiento hidrotermal es controlada mediante un termopar que se sitúa en un punto cercano al centro de un recipiente cerámico donde se encuentra la muestra,

- la purga se realiza a un flujo de entre 50 y 200 mL·min⁻¹ de nitrógeno puro, por ejemplo, de 100 mL·min⁻¹ de nitrógeno puro y el tiempo de purga es variable dependiendo del tamaño del tubo utilizado.

- el calentamiento del horno en la segunda etapa se realiza de forma gradual con una rampa de 5 °C·min⁻¹ hasta la temperatura máxima de entre 850 y 950 °C, por ejemplo, de 900 °C.

- la temperatura obtenida en la segunda etapa, tras el calentamiento gradual se mantiene constante durante un tiempo de entre 1 y 30 minutos, por ejemplo, de 30 minutos.

El material carbonoso es obtenido tras el tratamiento sin subsecuentes etapas de lavado.

De esta forma, los electrocatalizadores preparados presentan áreas superficiales específicas superiores a 500 m²·g⁻¹.

La presente invención se refiere también a un material carbonoso obtenido a partir del procedimiento definido anteriormente. Según realizaciones concretas, es un material en polvo con especies de hierro dispersas, dopado con nitrógeno y con un área específica superior a los 500 m²·g⁻¹.

La presente invención se refiere también al uso del material carbonoso obtenido por el procedimiento definido anteriormente como electrocatalizador en reacciones electroquímicas, preferentemente como electrocatalizador en la reacción de reducción de oxígeno, en el cátodo de la pila de combustible de membrana polimérica alcalina.

Por medio de la presente invención se consigue un procedimiento de síntesis más sencillo y de menor coste en comparación con los existentes hasta la fecha. Los materiales de la

presente invención, debido a su excelente actividad catalítica, durabilidad y bajo coste, se presentan como potenciales candidatos para remplazar a los catalizadores comerciales de Pt en la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino, disminuyendo así el coste total de las pilas de combustible. Además, este método de síntesis es versátil, por lo que permite el estudio de otras reacciones electroquímicas de interés mediante la modificación del precursor metálico o la introducción de otros metales formando aleaciones.

La invención proporciona un procedimiento de síntesis de electrocatalizadores de bajo coste a partir de residuos de biomasa, metales de transición abundantes (en concreto hierro (Fe)), y heteroátomos de nitrógeno sin la necesidad de utilizar más de una etapa a elevada temperatura ni etapas de lavado que aumenten el coste del proceso. Con este objetivo, la presente invención muestra una nueva ruta de trabajo que no ha sido estudiada previamente.

Este procedimiento de síntesis, para el cual no es necesario el empleo de etapas de lavado o más de una etapa a elevada temperatura, permite obtener materiales carbonosos en polvo con excelente actividad catalítica y muy elevada selectividad para la formación de H_2O mediante la vía deseada de transferencia de 4 electrones por molécula de oxígeno, por lo que son utilizables como electrocatalizadores de pilas de combustible en medio alcalino.

Los parámetros cinéticos obtenidos por este catalizador para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino constan de un potencial de inicio de reacción de 0,92 V vs. RHE, potencial a mitad de onda de 0,79 V, una densidad de corriente límite similar a la de un electrocatalizador basado en platino y un número de electrones en potenciales útiles de la pila de combustible (0,6-1,0 V) muy cercano a 4, correspondiente a una formación de prácticamente H_2O como único producto, por lo que se evita la formación de subproductos (H_2O_2) que limita el rendimiento energético y puede ser perjudicial para el funcionamiento de las pilas de combustible. Estos materiales, como se ha adelantado previamente, se presentan por lo tanto como candidatos a reemplazar los catalizadores comerciales basados en platino y el procedimiento de síntesis disminuye el coste de las otras estrategias de preparación conocidas hasta ahora.

Respecto a la síntesis de los materiales, es importante tener en cuenta tres factores:

a) La temperatura del tratamiento térmico;

- b) La utilización de un precursor de nitrógeno y un precursor metálico, en realizaciones particulares hierro, y;
- c) La utilización de biomasa como precursor del material carbonoso.

5 Para ilustrar la relevancia de la temperatura final en el tratamiento térmico, se ha llevado a cabo un estudio detallado de los electrocatalizadores sintetizados a distintas temperaturas. Durante este estudio, se ha observado que el aumento de la temperatura tiene un impacto significativo en la actividad catalítica y la selectividad. Los valores de actividad catalítica comparables al catalizador comercial basado en nanopartículas de platino han sido
10 únicamente alcanzados por las muestras preparadas a mayor temperatura.

En la presente invención se ha demostrado que el papel que desempeña el precursor de nitrógeno en la obtención de los presentes materiales carbonosos es fundamental para alcanzar altas prestaciones. Mientras que el desarrollo de porosidad viene mayoritariamente
15 dado, para el caso de utilizar hierro, por la utilización de FeC_2O_4 , sólo los materiales preparados en presencia de dicianodiamida utilizada como precursor de nitrógeno alcanzaron una actividad y selectividad para la reacción de reducción de oxígeno similar a la del catalizador comercial de platino.

20 Durante este estudio también se ha demostrado que los excelentes resultados obtenidos están relacionados con la utilización de biomasa como precursor del material carbonoso. Se ha observado que la actividad catalítica de materiales preparados siguiendo el presente método de síntesis con un negro de carbón en lugar de cáscara de almendra da lugar a unas prestaciones inferiores.

25 Por lo tanto, al controlar estos factores fundamentales, es posible preparar electrocatalizadores a partir de residuos de biomasa que presentan una excelente actividad catalítica y a un coste e impacto medioambiental inferior a los otros materiales previamente estudiados y muy inferior al catalizador comercial basado en platino.

30 Además, el procedimiento de síntesis de la presente invención tiene la importante ventaja de que su síntesis es sencilla y los materiales obtenidos tras el tratamiento térmico no contienen residuos debidos al proceso de activación y pueden ser utilizados sin etapas

posteriores de lavado y filtración. Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención es muy simple y económico, por lo que puede ser escalado a nivel industrial.

Este procedimiento destaca por su sencillez, bajo coste y versatilidad para extender a otras reacciones electroquímicas de interés, siendo las siguientes sus principales ventajas:

- Utiliza como precursor del material carbonoso un residuo de biomasa, en concreto, cáscara de almendra.
- Los equipos necesarios para llevar a cabo el procedimiento de síntesis son asequibles para cualquier laboratorio o industria.
- Los catalizadores son sintetizados en polvo, por lo que son fáciles de manejar y dispersar en medio acuoso, lo que facilita su conformación como electrodos.
- El coste de los materiales preparados es muy inferior al de los catalizadores comerciales actuales basados en platino, pero sin comprometer su excelente actividad electrocatalítica.
- Los electrocatalizadores preparados son estables y presentan excelente durabilidad tras numerosos ciclos en reacción.
- El desarrollo de porosidad y la funcionalización de los materiales se lleva a cabo en una sola etapa, sin la necesidad de utilizar agentes activantes convencionales.
- El precursor metálico utilizado se incorpora en la cantidad justa para evitar costosas etapas de lavado posteriores que comprometerían el impacto medioambiental y el coste del procedimiento.
- En la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino, los materiales actúan mediante un mecanismo de 4 electrones, de forma que producen H_2O como único producto y la producción de intermedios que disminuyen la densidad energética del dispositivo y pueden deteriorar la pila de combustible son evitados.

Por lo tanto, la presente invención representa un avance significativo en comparación con los otros procedimientos previamente conocidos, ya que permite obtener materiales carbonosos de bajo coste con excelente actividad electrocatalítica y selectividad hacia la reacción de reducción de oxígeno mediante un proceso de síntesis que utiliza una única etapa de tratamiento térmico a elevada temperatura y no precisa de posteriores etapas de lavado. Anteriormente, se requerían etapas de lavado con agua, disoluciones ácidas o disolventes orgánicos que perjudicaban el coste y el impacto medioambiental. Además, la excelente durabilidad los hace aptos para remplazar el platino en las pilas de combustible

de baja temperatura y el fácil escalado de su síntesis hace este procedimiento muy atractivo para su uso industrial.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

Figura 1: (a) Número de electrones transferidos y (b) curvas de voltamperometría de barrido lineal en disolución de KOH 0,1 M saturada en O₂ a 5 mV·s⁻¹ y 1600 rpm para los electrocatalizadores obtenidos a diferentes temperaturas.

10

Figura 2: (a) Número de electrones transferidos y (b) curvas de voltamperometría de barrido lineal en disolución de KOH 0,1 M saturada en O₂ a 5 mV·s⁻¹ y 1600 rpm para los materiales carbonosos obtenidos modificando el uso de dicianodiamida.

15

Figura 3: (a) Número de electrones transferidos y (b) curvas de voltamperometría de barrido lineal en disolución de KOH 0,1 M saturada en O₂ a 5 mV·s⁻¹ y 1600 rpm para los materiales carbonosos obtenidos con biomasa y negro de carbón Vulcan.

20

Figura 4: Estudio de durabilidad donde se muestra el (a) número de electrones transferidos y (b) curvas de voltamperometría de barrido lineal del catalizador fresco y usado tras 200 ciclos de ciclado (entre 0,0-1,0 V a 50 mV·s⁻¹ y 1600 rpm en disolución de KOH 0,1 M saturada en O₂).

EJEMPLOS

25

El procedimiento descrito muestra la preparación de catalizadores basados en metales de transición dispersos, en concreto hierro, sobre materiales carbonosos dopados con nitrógeno que actúan como electrocatalizadores de alto rendimiento para la reacción de reacción de oxígeno en medio alcalino.

30

El procedimiento de síntesis se lleva a cabo en un autoclave de 50 mL de acero inoxidable con camisa de teflon y posterior tratamiento térmico en un horno tubular en presencia de una atmósfera inerte de nitrógeno gas. La corriente de purga se mantuvo durante una hora previo al tratamiento térmico.

A continuación, se describen las condiciones comunes para todos los ejemplos presentados en la presente invención:

a) Los precursores utilizados (0,5 mmol de FeC_2O_4 , 1 gramo de dicianodiamida y 2 gramos de cáscara de almendra) se introducen en un autoclave de teflón de 50 mL con una camisa de acero inoxidable donde se mezclan homogéneamente en presencia de 16 mL de H_2O .

b) El tratamiento hidrotermal se lleva a cabo en una estufa durante 24 horas a una temperatura de 200 °C.

c) Una vez finalizado el tratamiento hidrotermal, se enfría de forma gradual el autoclave hasta temperatura ambiente y se obtiene la fase sólida del producto.

d) Para el tratamiento térmico, los materiales se introducen en un recipiente cerámico de cuarzo, la cual tiene una extensión de 15 cm de longitud y 3 cm de anchura.

e) El horno utilizado es un horno tubular cerrado herméticamente. Su diámetro es de 70 mm, la longitud de 1500 mm y el volumen de 3 L.

f) El recipiente cerámico se introduce en el interior del horno y la temperatura es controlada mediante el uso de un termopar introducido en un punto cercano al centro del recipiente cerámico.

g) Previamente al tratamiento térmico, se realiza una purga con el gas inerte con el objetivo de asegurar la atmósfera inerte para el tratamiento térmico. El flujo empleado para el presente procedimiento es de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. El gas empleado fue el nitrógeno, aunque otros gases inertes pueden ser utilizados.

h) El tratamiento térmico del material obtenido de la carbonización hidrotermal se realiza a una temperatura de 900 °C, donde se mantiene un tiempo de 30 minutos con un calentamiento gradual de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ con un flujo de N_2 de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. El tiempo a máxima temperatura se escoge para asegurar la total reacción para la temperatura objetivo.

i) Una vez finalizado el tratamiento térmico, se produce un enfriamiento hasta temperatura ambiente manteniendo en todo momento la atmósfera inerte de nitrógeno. Esto se realiza para evitar transformaciones no deseadas del material debido a factores externos.

De esta forma, como se ha adelantado anteriormente, se obtiene un material carbonoso en polvo con un área específica superior a $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. El material carbonoso obtenido muestra excelente actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno. La selectividad mostrada para la reacción es elevada hacia la formación de H_2O , con una reducción del porcentaje de H_2O_2 producido hasta valores comparables al catalizador comercial basado

en platino en el intervalo útil de las pilas de combustible. Además, la estabilidad del material es comparable a la mostrada por los catalizadores comerciales.

Para investigar la actividad electrocatalítica del material carbonoso sintetizado, se llevó a cabo la caracterización mediante un electrodo rotatorio de disco-anillo (RRDE). El electrodo de trabajo de carbón vítreo utilizado presenta un diámetro de 5,0 mm y un anillo de platino. Como contraelectrodo, se utilizó una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) sumergido en el electrolito de trabajo. La cantidad óptima de electrocatalizador utilizado fue de 120 μg ya que resulta en la densidad de corriente límite más elevada. El disco de carbón vítreo del electrodo se modificó con una suspensión de 1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ del catalizador en una disolución acuosa de 20% isopropanol y 0,02 Nafion®. El electrolito utilizado es de KOH 0,1 M saturado en O_2 . La Figura 1a muestra la producción de H_2O_2 como número de electrones, el cual es calculado como $n = (4 I_{\text{disco}})/(I_{\text{disco}} + I_{\text{anillo}}/N)$ donde I_{disco} e I_{anillo} son las corrientes medidas en valor absoluto en los electrodos del disco y el anillo, respectivamente, y N es la eficiencia de colección del electrodo rotatorio, que en nuestro caso tiene un valor determinado experimentalmente de 0,28. La Figura 1b muestra las curvas de voltamperometría de barrido lineal a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y 1600 rpm.

La Tabla 1 muestra una extensa comparación de los parámetros que permiten comparar la actividad catalítica de los materiales y el número de electrones involucrados en la reacción de reducción de oxígeno de los diferentes catalizadores descritos en el estado de la técnica.

Catalizador	Potencial de inicio de reacción / V	Potencial a mitad de onda/V	Densidad de corriente límite/-mA cm^{-2}	Número de electrones (determinados experimentalmente RRDE)	Referencia/ Antecedente
Fe-N/AS_900	0,92	0,79	5,5	3,9	Presente Invención
Fe-N/AS_800	0,86	0,75	4,6	3,5	Presente Invención
Fe/AS_900	0,78	-	-	2,9	Presente Invención

Fe-N(post.HTC)/AS_900	0,88	-	-	3,8	Presente Invención
Fe-N/Vulcan_900	0,83	-	-	2,9	Presente Invención
20wt% Pt/C	0,97	0,84	5,6	4,0	Presente Invención
Fe-NP-WB	1,08	0,89	-	3,9	Y. Li et al, Journal of Energy Chemistry, 2021 (55) 572-579
BY-Fe-A	0,99	0,86	5,6	3,9	G. Wang et al, Int. J. Hydrog. Energy, 2016 (41) 14101-14110
Fe-HPC	0,98	0,86	-	4,0	D. Li et al, J. Solid State Electrochem, 2020 (24) 1105-1112
Fe/N/SD	0,91	0,78	5,9	3,8	Y. Goto et al, Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci., 2021 (379) 20200348
Fe-N/G	0,87	-	5,2	3,8	Q. Lai et al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015 (7) 18170-18178.
PDI-900/GC	0,95	0,83	-	4,0	B. Men, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016 (8) 19533-19541
P/Fe/N-SS	0,96	0,82	4,5	3,8	R. Li, Int. J. Hydrogen Energy, 2020 (45) 28651-28663

Tabla 1

5 EJEMPLO 1: EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA.

El material carbonoso preparado mediante el procedimiento de esta invención fue sintetizado mediante un tratamiento térmico. Este se realizó a partir de un calentamiento gradual de 5 °C·min⁻¹ hasta una temperatura objetivo de 900 °C. La atmósfera utilizada para el procedimiento de síntesis fue de nitrógeno puro. La masa de precursor de biomasa empleada para la síntesis fue de 2 gramos. Además, el material carbonoso se obtiene en

forma de polvo fino que tiene gran capacidad para ser dispersado en medio acuoso y las suspensiones preparadas se mantienen estables en el tiempo, lo cual facilita la posterior preparación de los electrodos. El rendimiento obtenido mediante dicho procedimiento de síntesis fue de 11,5 %.

5

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos en el estudio con un electrodo rotatorio de disco anillo para dos muestras: el material de la presente invención, que ha sido preparado con un tratamiento térmico a 900 °C (Fe-N/AS_900) en comparación con un material tratado a temperaturas inferiores, en concreto, hasta 800 °C (Fe-N/AS_800). Para este segundo electrocatalizador tratado a 800 °C, el rendimiento obtenido fue de 22,6 %. Cuando se emplea una temperatura superior, ocurre un cambio significativo en los materiales finales. En concreto, cuando se utiliza una temperatura de al menos 900 °C, los materiales adquieren una actividad catalítica comparable al catalizador comercial de platino (Figura 1b). Sin embargo, la muestra preparada a 800 °C no alcanza la actividad catalítica deseada. Otro aspecto a tener en cuenta es la selectividad de los electrocatalizadores preparados. Mientras que la muestra preparada a mayor temperatura muestra un comportamiento similar al catalizador comercial con un número de electrones transferidos en la reacción que corresponde a una producción de peróxido de hidrógeno inferior al 5 % en el intervalo útil de las pilas de combustible (0,6-1,0V vs RHE), el material preparado a 800 °C presenta una selectividad inferior, lo cual puede perjudicar la vida de las pilas de combustible y disminuye la eficiencia energética del dispositivo.

10
15
20

EJEMPLO 2: EFECTO DEL PRECURSOR DE NITRÓGENO EN LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA.

El ejemplo 2 ilustra la necesidad de utilizar un precursor de nitrógeno. La síntesis del material carbonoso fue realizada con una relación másica de precursor de biomasa:dicianodiamida de 2:1.

25

La incorporación de los heteroátomos de nitrógeno se llevó a cabo introduciendo dicianodiamida como precursor de nitrógeno junto con el precursor metálico en un autoclave con el residuo de biomasa. Se realizó un tratamiento de carbonización hidrotermal a 200 °C y posteriormente un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno puro que resultó en los materiales carbonosos con excelente actividad electrocatalítica.

30

Los materiales carbonosos preparados que contienen heteroátomos de nitrógeno muestran una elevada actividad. Con fines comparativos, se estudió una muestra preparada sin dicianodiamida (Fe/AS_900), es decir, únicamente añadiendo el precursor metálico al residuo de biomasa. Mediante este procedimiento de síntesis, el rendimiento obtenido fue de 18,2 %. Los resultados se muestran en la Figura 2. Estos sugieren que la presencia de nitrógeno en el material carbonoso es completamente determinante para la obtención de una excelente actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno. Las propiedades del material preparado sin precursor de nitrógeno son insuficientes para sustituir al catalizador comercial basado en platino.

Además, el precursor de nitrógeno debe de ser incorporado en la síntesis previamente al tratamiento hidrotermal. Con fines comparativos, se estudió otra muestra en la que la dicianodiamida fue introducida posteriormente al tratamiento hidrotermal (Fe-N(post.HTC)/AS_900). Mediante este procedimiento de síntesis, el rendimiento obtenido fue de 21,5 %. El material carbonoso obtenido mediante este método de síntesis modificado presenta un elevado potencial de inicio de reacción (0,88 V) pero los parámetros cinéticos y la selectividad son inferiores. De esta forma, se demuestra que es determinante la introducción del precursor de nitrógeno previamente al tratamiento hidrotermal para alcanzar las excelentes actividades catalíticas.

EJEMPLO 3: USO DEL RESIDUO DE BIOMASA COMO PRECURSOR DEL MATERIAL CARBONOSO.

El ejemplo 3 ilustra la ventaja de utilizar biomasa como precursor del material carbonoso obtenido mediante este procedimiento de síntesis. La síntesis del electrolizador fue también realizada utilizando un negro de carbón comercial (Vulcan XC-72R; Cabot Corporation). Para ello, se siguieron las mismas condiciones de síntesis empleadas para los otros materiales. La muestra se nombra Fe-N/Vulcan_900. El rendimiento obtenido para la obtención de este material fue de 92,7 %.

El polvo resultante fue evaluado para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino (Figura 3). La actividad catalítica de esta muestra es considerablemente inferior a la muestra preparada con cáscara de almendra. Estos resultados indican que la utilización de residuos

de biomasa no es únicamente de interés por su reducido coste y mayor sostenibilidad, sino que la naturaleza de su composición los convierte en materiales con mejores prestaciones que soportes comerciales convencionales como el negro de carbón para este procedimiento de síntesis.

5

EJEMPLO 4: ESTUDIO DE DURABILIDAD.

Otro objetivo de la presente invención es la preparación de materiales carbonosos robustos que mantengan la excelente actividad electrocatalítica estable durante un largo periodo de tiempo. Por esto, con el fin de demostrar la excelente durabilidad de los materiales carbonosos preparados, se ha realizado un estudio de la actividad de la muestra fresca en comparación a una muestra sometida a una prueba de durabilidad a largo plazo en el RRDE que consistió en el ciclado entre potenciales de 1,0 y 0,0 V vs. RHE a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aplicando una velocidad de rotación de 1600 rpm en electrolito de KOH 0,1 M saturado en O_2 . En el estudio de estabilidad (Figura 4) se muestra que el material sintetizado por esta invención es capaz de mantener la misma actividad catalítica tras el experimento de durabilidad en comparación con una muestra fresca, ya que las curvas de voltamperometría y la representación del número de electrones intercambiados no muestran diferencias.

La excelente estabilidad obtenida hace de estos materiales una opción muy viable para su uso en pilas de combustible como electrocatalizadores en el cátodo en el que se produce la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino ya que se presentan como materiales robustos que no son desactivados tras un ensayo exigente de durabilidad.

REFERENCIAS

- B. Men, Y. Sun, J. Liu, Y. Tang, Y. Chen, P. Wan, J. Pan. Synergistically Enhanced Electrocatalytic Activity of Sandwich-like N-Doped Graphene/Carbon Nanosheets Decorated by Fe and S for Oxygen Reduction Reaction. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016 (8) 19533-19541. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06329>
- D. Li, Y. Qu, S. Li, M. Wei, Y. Liu. A novel honeycomb Fe-N-C composition derived from wheat flour as an efficiency catalyst for the oxygen reduction reaction. J. Solid State Electrochem, 2020 (24) 1105-1112. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04578-2>

- F. Shen, Y. Wang, G. Qian, W. Chen, W. Jiang, L. Luo, S. Yin. Bimetallic iron-iridium alloy nanoparticles supported on nickel foam as highly efficient and stable catalyst for overall water splitting at large current density. *Appl. Catal. B.* 2020, 278(5), 119327. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119327>
- 5 • G. Wang, H. Peng, X. Qiao, L. Du, X. Li, T. Shu, S. Liao. Biomass-derived porous heteroatom-doped carbon spheres as a high-performance catalyst for the oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2016, 41(32), 14101-14110. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.023>
- H. Xiaoqiong, H. Xiaogang, J. Zhongqing, T. Xiaoning. Preparation method and application of oxygen reduction electrocatalyst based on lignocellulosic biomass carbon. 2019 (CN110474057A).
- 10 • J. Quílez-Bermejo, E. Morallón-Núñez, D. Cazorla-Amorós. Synthesis procedure of carbon materials for application as electrocatalyzers and material obtained by means of this procedure. 2019 (ES2725302A1).
- 15 • J. V. Armel-Marie, S. C. Bennett, F. C. Jaouen, D. Jones, S. Hindocha, F. Salles. Oxygen reduction reaction catalyst. 2018 (CN107949941A).
- Q. Lai, Q. Su, Q. Gao, Y. Liang, Y. Wang, Z. Yang, X. Zhang, J. He, H. Tong. In Situ Self-Sacrificed Template Synthesis of Fe-N/G Catalysts for Enhanced Oxygen Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 32, 18170–18178. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05834>
- 20 • R. Li, F. Zheng, X. Zhang, J. Hu, C. Xu, Y. Zhang. Phosphorus and iron doped nitrogen-containing carbon derived from biomass for oxygen reduction under various pH conditions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020 (45) 28651-28663. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.178>
- 25 • Y. Goto, Y. Nakayasu, H. Abe, Y. Katsuyama, T. Itoh, M. Watanabe. Synthesis of unused-wood-derived C-Fe-N catalysts for oxygen reduction reaction by heteroatom doping during hydrothermal carbonization and subsequent carbonization in nitrogen atmosphere. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 2021 (379) 20200348. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.c.5506754>
- 30 • Y. Li, K. Zang, X. Duan, J. Luo, D. Chen. *Journal of Energy Chemistry*, 2021 (55) 572-579. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.07.041>

- Z. Xueqiang, C. Xinbing, Z. Qiang. Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: A review. J. Energy Chem. 2016, 25, 967-984. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.11.003>

5 Z. Yang, H. Nie, X. Chen, X. Chen, S. Huang. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. J. Power Sources, 2013, 236, 238-249. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.057>

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de un material carbonoso en polvo que comprende:

- una primera etapa de tratamiento de carbonización hidrotermal de biomasa junto con precursores de nitrógeno y precursores de un metal de transición distinto de los metales del grupo del platino, obteniendo un carbonizado sólido,
- una segunda etapa de tratamiento térmico en atmósfera inerte del carbonizado sólido obtenido anteriormente, obteniendo un material carbonoso en polvo.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tratamiento de carbonización hidrotermal se realiza a una temperatura comprendida entre 150 °C y 280 °C, preferentemente entre 180 °C y 220 °C y más preferentemente a 200 °C.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tratamiento de carbonización hidrotermal se realiza durante un tiempo comprendido entre 8 y 24 horas, preferentemente entre 12 y 24 horas, y más preferentemente, durante 24 horas.

4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tratamiento térmico en atmósfera inerte se realiza bajo N₂ o argón, preferentemente bajo N₂.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tratamiento térmico en atmósfera inerte se realiza empleando un flujo de gas inerte comprendido entre 50 y 200 mL min⁻¹, de gas inerte, preferentemente, comprendido entre 80 y 130 mL min⁻¹, y más preferentemente, de 100 mL min⁻¹ de gas inerte.

6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tratamiento térmico en atmósfera inerte se realiza empleando una rampa de calentamiento de entre 3 y 7 °C·min⁻¹, más preferentemente 5 °C·min⁻¹ hasta la temperatura objetivo comprendida entre 700 y 950 °C, donde se mantiene durante un tiempo entre 1 y 30 minutos.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tratamiento térmico en atmósfera inerte se realiza empleando un flujo de gas inerte comprendido entre 50 y 200 mL min⁻¹, de

gas inerte, preferentemente, comprendido entre 80 y 130 mL min⁻¹, y más preferentemente, de 100 mL min⁻¹ de gas inerte.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende una etapa previa de molienda de biomasa, por ejemplo, hasta un tamaño de partícula comprendido entre 0,2 y 2,5 mm, preferentemente entre 0,3 y 1,4 mm, y más preferentemente entre 0,4 y 1 mm.

9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el precursor de nitrógeno es dicianodiamida (C₂H₄N₄).

10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el precursor metálico es un compuesto de hierro, preferentemente oxalato de hierro (II) FeC₂O₄.

11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la biomasa es un residuo, preferentemente, cáscara de almendra.

12. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa previa comprende:

a) Molienda del residuo de biomasa hasta la obtención de un tamaño de partícula comprendido entre 0,4 y 1 mm;

b) Introducción del residuo de biomasa, preferentemente cáscara de almendra, el precursor de nitrógeno, preferentemente dicianodiamida y el precursor metálico, preferentemente oxalato de hierro (II)), en un autoclave de teflón con camisa de acero inoxidable.

13. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la primera etapa comprende:

a) calentamiento del autoclave que contiene la biomasa y los precursores de nitrógeno y metálico, en una estufa hasta una temperatura de 200 °C;

b) mantenimiento de dicha temperatura constante durante 24h;

c) enfriamiento hasta temperatura ambiente.

14. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la segunda etapa comprende:

- establecimiento de un flujo de gas inerte, preferentemente N₂ de 100 mL·min⁻¹;

- calentamiento del horno de forma gradual a 5 °C·min⁻¹ hasta una temperatura de 900 °C;

- mantenimiento de dicha temperatura constante durante 30 min;
- enfriamiento hasta temperatura ambiente manteniendo la atmósfera de gas inerte;
- obtención del material carbonoso en polvo.

- 5 15. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende los siguientes pasos:
- a) introducción de un precursor de biomasa previamente molido con un tamaño de partícula comprendido entre 0,4 y 1,0 mm en un autoclave a su vez junto al precursor metálico (oxalato de hierro) y el precursor de nitrógeno (dicianodiamida), donde se distribuyen homogéneamente utilizando H₂O como disolvente;
- 10 b) introducción del autoclave en una estufa a 200 °C; durante 24 horas;
- c) introducción del sólido obtenido en un horno tubular cerrado herméticamente;
- d) calentamiento del horno de forma gradual (5°C·min⁻¹) hasta una temperatura de al menos
- 15 900 °C y con un flujo de nitrógeno de 100 mL min⁻¹;
- e) mantenimiento de dicha temperatura constante durante 30 minutos;
- f) enfriamiento hasta temperatura ambiente manteniendo la atmósfera inerte controlada; y obtención del material carbonoso en polvo.
- 20 16. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el precursor metálico y el precursor de nitrógeno son mezclados en la primera etapa en una proporción comprendida entre 1:10 y 1:30 en masa de precursor metálico:precursor de nitrógeno.
- 25 17. Material carbonoso obtenido a partir de un procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que se caracteriza por ser un material en polvo con especies de metálicas dispersas, dopado con nitrógeno.
- 30 18. Material carbonoso un material carbonoso en polvo según la reivindicación 17, que tiene un área específica superior a 500 m²·g⁻¹
19. Uso del material carbonoso obtenido por el procedimiento definido en una de las reivindicaciones 1 a 16, como electrocatalizador en reacciones electroquímicas.

20. Uso según la reivindicación anterior como electrocatalizador en la reacción de reducción de oxígeno, preferentemente, en el cátodo de una pila de combustible de membrana polimérica alcalina.

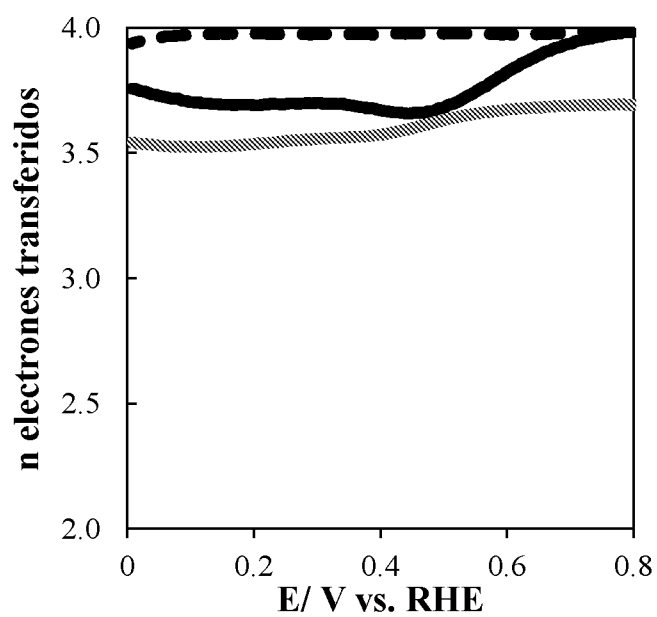


FIG.1A

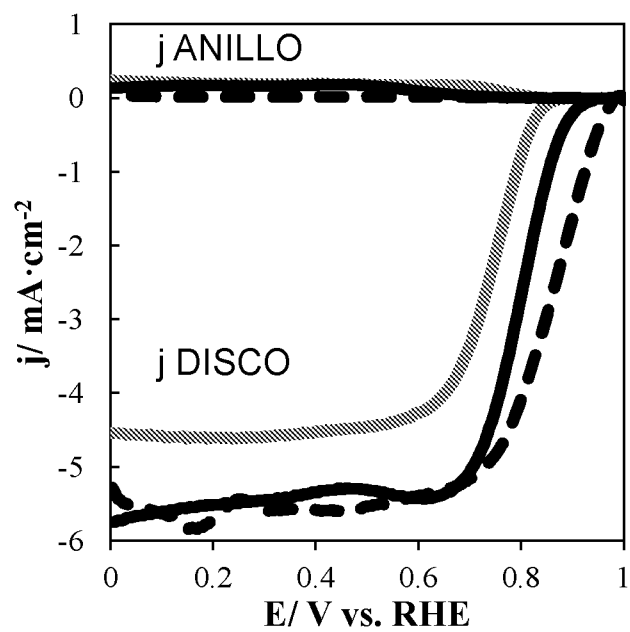
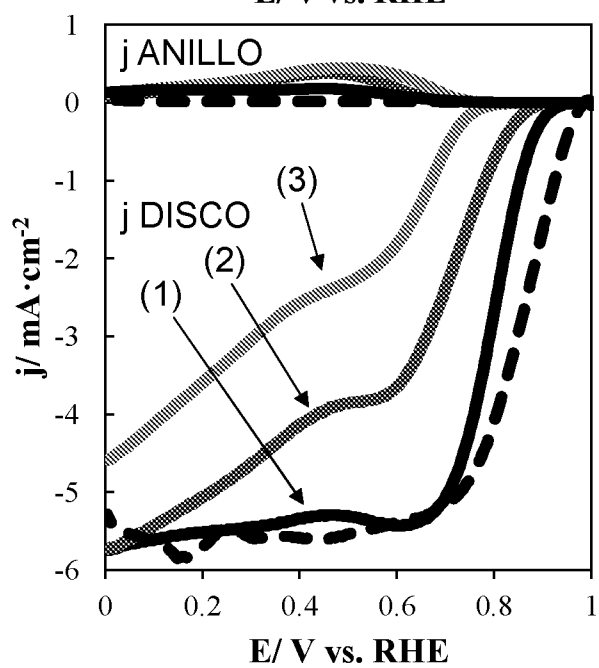
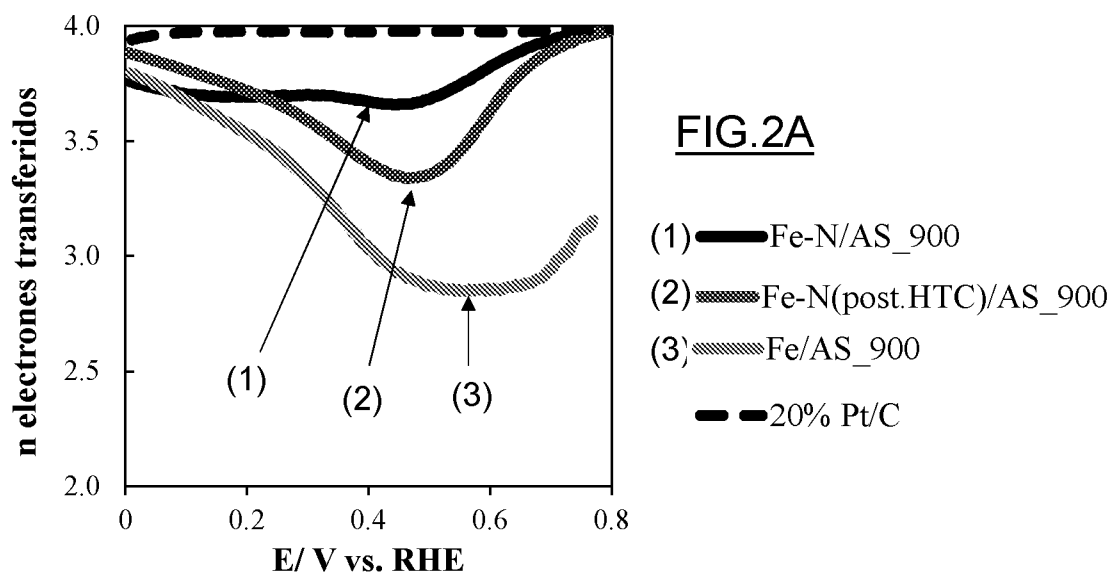


FIG.1B

FIG.1

**FIG.2**

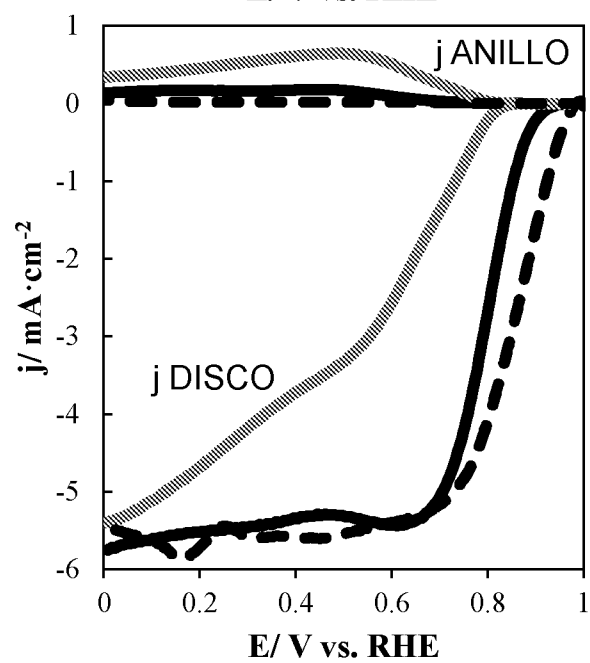
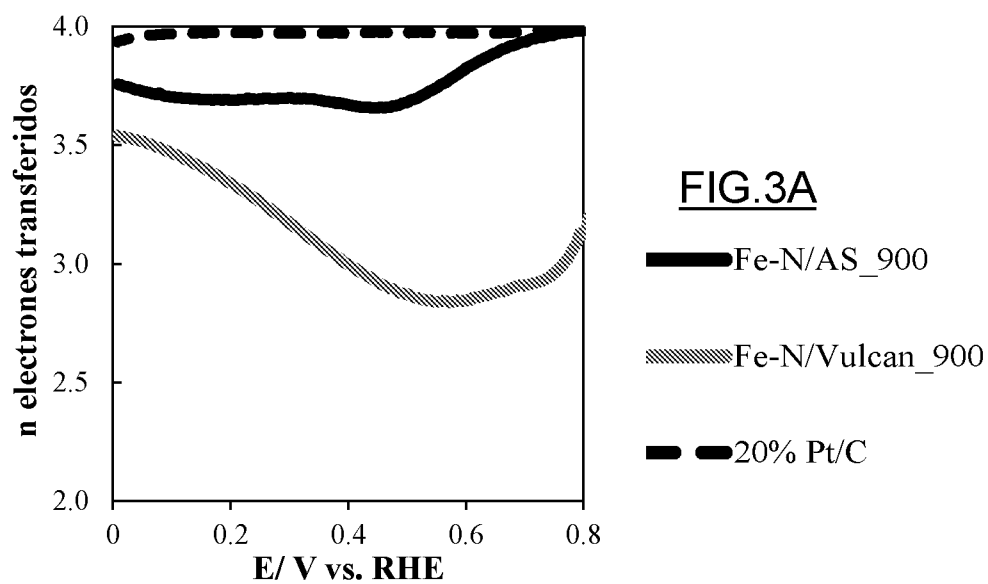
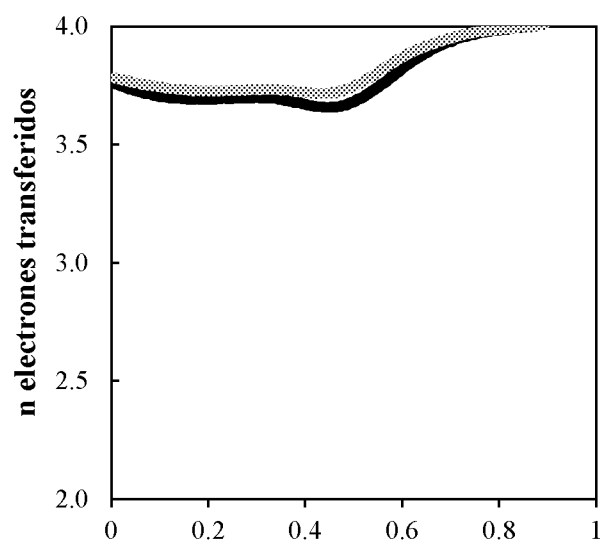
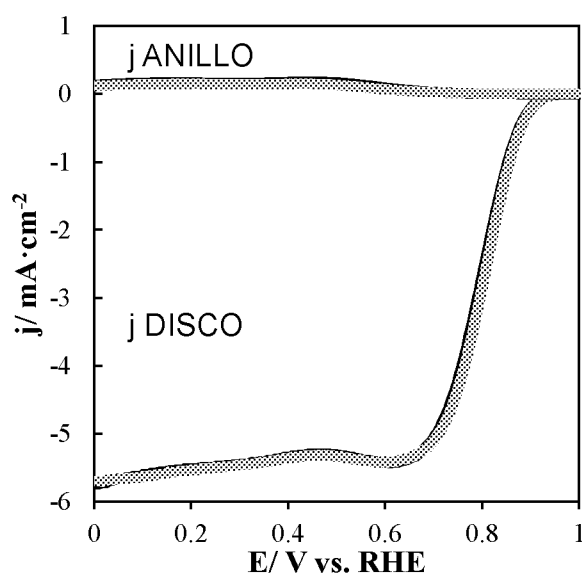


FIG.3

FIG.4A

— Fe-N/AS_900 (fresco)
····· Fe-N/AS_900 (usado)

FIG.4BFIG.4



- ②¹ N.º solicitud: 202330583
②² Fecha de presentación de la solicitud: 12.07.2023
③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	LI ZHENJIANG et al. Porous biomass-derived carbon modified by Cu, N co-doping and Cu nanoparticles as high-efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction and zinc-air battery. Journal of alloys and compounds, 20211209 ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH. Battezzati Livio; Tiberto Paola, 09/12/2021, Vol. 897, ISSN 0925-8388, <DOI: doi: 10.1016/j.jallcom.2021.163175>. Resumen; apartados 2.1., 2.2., 3.1., 4.; esquema 1.	1-20
X	GOTO Y et al. Synthesis of unused-wood-derived C-Fe-N catalysts for oxygen reduction reaction by heteroatom doping during hydrothermal carbonization and subsequent carbonization in nitrogen atmosphere. Philosophical Transactions of the Royal Society A (Mathematical, Physical and Engineering Sciences) 2021 Royal Society UK. , 30/11/2020, Vol. 379, Nº 2209, Páginas 20200348 (15 pp.), ISSN 1364-503X (print), <DOI: doi:10.1098/rsta.2020.0348>. Resumen; apartado 2; figura 1.	1-20
A	KAUR PRABHSHARAN et al. Biomass derived hierarchical porous carbon materials as oxygen reduction reaction electrocatalysts in fuel cells. PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE, 20190501 PERGAMON PRESS, GB. , 01/05/2019, Vol. 102, Páginas 1 - 71, ISSN 0079-6425, <DOI: doi:10.1016/j.pmatsci.2018.12.002>	1-20
A	CN 110304620 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 08/10/2019; resumen; párrafo [0019].	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
04.07.2024

Examinador
S. Sánchez Paradinas

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

H01M4/88 (2006.01)

H01M4/90 (2006.01)

H01M4/96 (2006.01)

C01B32/05 (2017.01)

B01J37/08 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M, C01B, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, INTERNET