

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 949 022**

51 Int. Cl.:

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2019 PCT/EP2019/082243**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2020 WO20104663**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2019 E 19817161 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2023 EP 3867966**

54 Título: **Nanomaterial de carbono para su uso como catalizador**

30 Prioridad:

23.11.2018 GB 201819118

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.09.2023

73 Titular/es:

**UP CATALYST OÜ (100.0%)
Akadeemia tee 23
Harjumaa 12618, Tallinn, EE**

72 Inventor/es:

**KRUUSENBERG, IVAR;
VOLPERTS, ALEKSANDRS;
ZURINS, AIVARS y
DOBELE, GALINA**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 949 022 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nanomaterial de carbono para su uso como catalizador

5 La presente invención se refiere a un método para producir un nanomaterial de carbono para su uso como catalizador y, en particular, a un método que activa una fuente de lignina tal como carbón de madera de aliso.

En las últimas décadas, ha surgido un gran interés por desarrollar electrocatalizadores derivados de biomasa libres de metales y baratos para la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

10 La investigación hacia diferentes dispositivos de conversión y almacenamiento de energía renovable, tales como baterías, celdas de combustible y sistemas fotovoltaicos, tiene una importancia creciente, ya que los niveles de contaminación causados por el consumo a gran escala de combustibles fósiles se incrementa año tras año. Las celdas de combustible se consideran una de las tecnologías más importantes, debido a su alta eficiencia, independencia de la red y largos tiempos de operación en comparación con las tecnologías de baterías convencionales. A pesar de los muchos esfuerzos de investigación realizados para mejorar el rendimiento, la eficiencia y la durabilidad de la tecnología de celdas de combustible, aún no se ha logrado la comercialización a gran escala. Uno de los inconvenientes es el alto precio de los catalizadores a base de platino ampliamente usados. Estos catalizadores también sufren envenenamiento del catalizador debido al monóxido de carbono. Por lo tanto, se ha vuelto crucial encontrar catalizadores más baratos sin platino, que muestren una actividad electroquímica similar y una mayor estabilidad.

Las reacciones de reducción de oxígeno (ORR) en el cátodo de la celda de combustible tienen una cinética muy lenta, debido al enlace O=O fuerte. Por lo tanto, es importante centrarse especialmente en acelerar estas reacciones.

25 Se informó una buena actividad ORR para el carbono dopado con nitrógeno a base de madera en M. Borghei, J. Lehtonen, L. Liu, O.J. Rojas, *Advanced Biomass-Derived Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction*, *Adv. Mater.* (2017) 1703691. Sin embargo, a menudo se puede observar una mala homogeneidad inesperada de los materiales finales y es uno de los inconvenientes asociados con este enfoque.

30 Un método para desarrollar catalizadores de carbono a base de madera para celdas de combustible de baja temperatura se describe en "Design and manufacturing of highly active wood-derived carbon materials for low temperature fuel cells" (Kruusenberg y otros) [<https://www.ise-online.org/ise-conferences/annmeet/folder/22-topical-program-BoA.pdf>, página 129].

35 El documento CN109012590 A (UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY) describe material de carbono dopado con nitrógeno y metales de transición a base de lignina útil para celdas de combustible, que comprende mezclar sal metálica de transición con lignina alcalina a 300 grados C y carbonizar a 600-1000 grados C con una fuente de nitrógeno de dicianidamida.

40 El documento CN106564874 A (UNIVNINGBO TECHNOLOGY) describe la preparación de un nanomaterial de carbono que comprende mezclar lignina y un compuesto que contiene nitrógeno (dicianidamida) después de la pirogenación de la lignina a 300-600 grados C y carbonización a 700-1200 grados C.

45 De acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir un nanomaterial de carbono para su uso como catalizador, que incluye las etapas de:

(a) proporcionar un precursor que sea una fuente de lignina (tal como el carbón de aliso o el licor negro),
 (b) calentar el precursor a una temperatura de activación de 700 °C a 800 °C en presencia de una solución alcalina (tal como una solución de hidróxido) para producir un precursor activado, y
 50 (c) hacer reaccionar el precursor activado con una fuente de átomos de nitrógeno para dopar el precursor activado con átomos de nitrógeno, en donde el precursor se calienta en la etapa (b) a la temperatura de activación a una velocidad de al menos 500 °C por minuto.

55 Se ha descubierto inesperadamente que calentar el precursor en la etapa (b) a la temperatura de activación a una velocidad de calentamiento rápida da como resultado un nanomaterial de carbono que tiene propiedades de electrodo mejoradas, particularmente en términos de conductividad.

60 En una modalidad preferida, la velocidad de calentamiento es de al menos 1000 °C por minuto, con la máxima preferencia de al menos 4000 °C por minuto. Las velocidades ilustrativas son de 5 a 10 segundos (preferentemente de 1 a 3 segundos) para calentar desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

La etapa (c) puede tener lugar a una temperatura de 700-900 °C. La fuente de átomos de nitrógeno puede ser una fuente de amoníaco. Preferentemente, la fuente de átomos de nitrógeno es dicianidamida (DCDA).

65 El método incluye preferentemente una etapa adicional de:

(d) calentar el precursor dopado de la etapa (c) en una atmósfera inerte a una temperatura de 700-900 °C. El precursor dopado de la etapa (c) se tritura para aumentar su área superficial antes o durante la etapa (d).

5 La etapa de calentamiento (d) puede tener lugar a una velocidad similar a la de la etapa (b). La muestra puede eliminarse de la fuente de calor y dejarse enfriar a temperatura ambiente en presencia de gas inerte (en lugar de en el horno). Esto ayuda a reducir el costo total del procedimiento de síntesis al ahorrar tiempo y energía gastados en el calentamiento del horno y en todo el proceso.

10 Puede usarse polivinilpirrolidona como surfactante en la etapa de activación. Ayuda a distribuir partículas de carbono antes de la etapa de calentamiento cuando se mezcla con la fuente de átomos de nitrógeno. Sin embargo, puede usarse cualquier surfactante adecuado.

15 En una modalidad preferida, las astillas de madera de aliso se usan como desechos biológicos para fabricar material catalítico. El carbón activado (AC) de alta área superficial se obtuvo mediante el uso de un método de activación química con NaOH a altas temperaturas, seguido de dopaje con nitrógeno a 800 °C mediante el uso de dicianidamida (DCDA) como precursor de nitrógeno. El carbono dopado con N obtenido muestra una actividad electrocatalítica sorprendentemente alta para la ORR, que es similar a la del Pt/C comercial (20 % en peso de Pt/C) en medios alcalinos. La estrategia de síntesis propuesta proporciona una ruta novedosa, simple y ecológica para preparar carbonos dopados con N de bajo costo y alta eficiencia como catalizadores de próxima generación para las celdas de combustible y las baterías de metal-aire.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un nanomaterial de carbono que puede obtenerse por medio de un método como se definió anteriormente.

25 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una celda de combustible que incluye un catalizador formado a partir de un nanomaterial de carbono como se definió anteriormente.

Un número de las modalidades preferidas de la presente invención se describirán a continuación, con referencia a los dibujos, en los que:

30 La Figura 1 muestra imágenes TEM de material de carbono dopado con nitrógeno derivado de madera;
 La Figura 2 muestra los espectros de estudio de XPS, específicamente (a) espectros C1 deconvolucionados y (b) espectros N1 deconvolucionados;
 La Figura 3 es un espectro Raman de un catalizador a base de carbón de madera de aliso dopado con N con una longitud de onda de excitación de 532 nm;
 La Figura 4 muestra las curvas de polarización RDE para la reducción de oxígeno en electrodos GC modificados con catalizador a base de madera dopado con N en KOH 0,1 M saturado con O₂. $n = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. $w = (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100 \text{ y } (6) 4600 \text{ rpm}$;
 La Figura 5 muestra gráficos K-L para la reducción de oxígeno en un electrodo a base de madera dopado con N en KOH 0,1 M a varios potenciales. La figura del recuadro muestra los cambios de n valores en el intervalo de potencial estudiado;
 La Figura 6 es un injerto que muestra la estabilidad de los electrodos GC modificados con un catalizador a base de madera dopado con N durante 1000 ciclos. $w = 960 \text{ rpm}$;
 La Figura 7 muestra las curvas de voltametría RDE para la reducción de oxígeno en electrodos GC y electrodos GC modificados con diferentes materiales catalíticos en KOH 0,1 M saturado con O₂. $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. $w = 1900 \text{ rpm}$;
 La Figura 8 es un diagrama de flujo que muestra las etapas de un método preferido de acuerdo con la invención;
 y
 La Figura 9 es un gráfico que muestra el efecto de la velocidad de calentamiento a la temperatura de activación sobre las características del electrodo del producto final de la invención.

50 En la presente descripción, presentamos una estrategia sencilla para sintetizar un material de nanocarbono electroquímicamente activo y económico a partir del recurso renovable y biológico, la biomasa de madera. La actividad ORR del catalizador se investigó en una solución de KOH 0,1 M mediante el empleo del método de electrodo de disco giratorio (RDE). RDE es un método voltamétrico en el que se mide la corriente en un electrodo de trabajo mientras que el potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia se barre linealmente en el tiempo. Todos los productos del barrido de potencial se barren continuamente del electrodo a medida que el electrodo gira constantemente durante el experimento. Esto, a su vez, permite investigar con mayor precisión las propiedades catalíticas del catalizador.

60 Se emplearon microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía Raman para obtener más información sobre la morfología y composición del catalizador. El producto contiene un contenido de nitrógeno notablemente bajo (0,8 %) y el material muestra una excelente actividad electrocatalítica con bajo potencial de inicio y alta densidad de corriente, similar a la del catalizador de Pt/C comercial en medio alcalino. Los resultados establecen claramente que la biomasa de madera se puede transformar fácilmente en nuevas nanoestructuras de carbono con una actividad ORR superior y la posibilidad de usarse en celdas de combustible y baterías de metal-aire.

Parte Experimental

Preparación de catalizador a base de madera dopado con N

5 En la Figura 8 se muestra un diagrama de flujo que muestra una modalidad preferida de la presente invención. Para sintetizar este material catalítico, se usó madera de aliso como material precursor. Primero, las astillas de madera de aliso se carbonizaron a 500 °C durante 4 h seguido de trituración hasta partículas más pequeñas (hasta 5 µm). El carbón activado (AC) basado en carbón de madera se obtuvo mediante el uso de un método de activación química con NaOH, relación de activador a precursor $K = 2$ y temperatura de activación de 700 °C en atmósfera de argón. La temperatura de activación de 700 °C se alcanzó en 5-10 segundos. El objetivo de la activación es lograr un área superficial específica (AAS) alta. El procedimiento de activación fue seguido de lavado con ácido HCl al 10 % y agua en el mezclador y filtración del carbón activado. El carbón activado se secó a 105 °C, antes del dopado con nitrógeno.

15 Se introdujo nitrógeno en las muestras activadas mediante el uso de una solución de dicianodiamida (DCDA) en dimetilformamida (DMF) con una relación de masa de material de carbono/DCDA de 1:20. A continuación, se eliminó la DMF en un evaporador rotatorio. El dopaje se realizó a 800 °C durante 1 hora en atmósfera de argón. Área superficial específica (m^2/g), volumen total de poros (mm^3/g), y el ancho de poro promedio (nm) se determinaron a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno mediante el uso del instrumento Quantachrome Nova 4200e. El contenido de nitrógeno se evaluó mediante el uso del dispositivo Vario Macro CHNSO. El área superficial BET (Brunauer Emmet Teller) del material catalítico es bastante alta ($2435 m^2 g^{-1}$) y el diámetro promedio de los poros es de 1,36 nm, lo que demuestra que este material presenta en su mayoría microporos. Posteriormente, la muestra se molió con bolas mediante el uso de perlas de zirconio y se realizó una pirólisis secundaria en el horno tubular a 800 °C en una atmósfera de nitrógeno fluida. El área superficial BET cambió muy poco (después de la segunda pirólisis $2245 m^2 g^{-1}$), pero el volumen total de poros (V_{total}) y los valores promedio del diámetro de poro (L) aumentó. Los resultados de las mediciones de BET se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Los parámetros físicos del carbono derivado de la madera dopado con nitrógeno antes y después de la pirólisis secundaria.

	S, m^2/g	V_{total} , cm^3/g	L, nm
ERT-01	2435	1,27	1,36
ERT-01 (después de la segunda pirólisis)	2245	1,34	1,63

Caracterización física

40 La forma y el tamaño de las partículas de catalizador se examinaron mediante el uso de un microscopio electrónico de transmisión Tecnai G2 F20 X-TWIN equipado con un espectrómetro EDAX y un detector r-TEM. Para los exámenes microscópicos, primero se sonicaron 10 mg de muestra en 1 ml de etanol durante 1 hora y luego se depositaron en una rejilla de Cu recubierta con una película continua de carbono. El espectrómetro Thermo Scientific ESCALAB 250Xi con excitación de radiación Al $K\alpha$ monocromática ($h\nu = 1486,6 eV$) se usó para el análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Los valores de energía de paso de 40 eV y 20 eV de un analizador hemisférico de energía de electrones se usaron para el estudio y la adquisición de espectros de alta resolución, respectivamente. La escala de energía del sistema se calibró con respecto a las posiciones de los picos de Au 4f7/2, Ag 3d5/2 y Cu 2p3/2. Se usó el software ESCALAB 250Xi Advantage para los procedimientos de cálculo de concentración atómica y deconvolución de picos. Todos los procedimientos de ajuste de espectros se realizaron mediante el uso de picos simétricos y una relación de función de Gauss-Lorentz de 70:30, a menos que se declare de cualquier otra manera en el texto.

55 Los espectros Raman se registraron mediante el uso de un espectrómetro inVia Raman (Renishaw, Reino Unido) equipado con una cámara CCD enfriada termoeléctricamente (-70 °C) y un microscopio. Los espectros Raman se excitaron con radiación de 532 nm de un láser de estado sólido bombeado por diodos (DPSS) (Renishaw, Reino Unido). La lente del objetivo 20x/0,40 NA y la rejilla de 1800 líneas/mm se usaron para registrar los espectros Raman. El tiempo de acumulación fue de 40 s. Para evitar dañar la muestra, la energía del láser en la muestra se restringió a 0,6 mW. Las frecuencias Raman se calibraron mediante el uso del estándar de poliestireno. Los parámetros de las bandas se determinaron mediante el ajuste de los espectros experimentales con componentes de forma Gaussiana-Lorentziana mediante el uso del software GRAMS/A1 8.0 (Thermo Scientific).

Preparación de electrodos y caracterización electroquímica

65 Se usaron electrodos de disco de carbono vítreo (GC) con forma geométrica (A) área de $0,2 cm^2$ como material de sustrato para llevar a cabo las mediciones del electrodo de disco giratorio (RDE). Los electrodos se pulieron mediante

el uso de pasta de óxido de aluminio de 1 y 0,3 μm (Al_2O_3 , Buehler). Después del pulido, los electrodos se sonicaron durante 5 minutos en isopropanol (Sigma-Aldrich) y en agua Milli-Q. La tinta catalítica con la concentración de 4 mg mL^{-1} en isopropanol se preparó mediante el uso de 0,25 % de AS-04 OH⁻ ionómero (Tokuyama Corp., Japón), seguido de sonicación durante 1 h. Los electrodos se recubrieron uniformemente con el material catalítico mediante recubrimiento por goteo con 20 μl de tinta catalítica preparada previamente. Después del recubrimiento, los electrodos se secaron en el horno a 60 °C.

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo mediante el uso del método RDE. Para las mediciones de RDE se usó el rotador Pine AFMSRCE (Pine, EE. UU.) y la unidad de control de velocidad. El software usado para el control de los experimentos fue Nova 2.1.2 (Metrohm Autolab P.V., Países Bajos) y el potencial se aplicó con un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N (Metrohm Autolab P.V., Países Bajos).

Todas las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos mediante el uso de una lámina de Pt como contraelectrodo de calomelanos saturados (SCE) como electrodo de referencia. Todos los potenciales en este trabajo se refieren al electrodo SCE.

Las mediciones electroquímicas se realizaron en una solución de KOH 0,1 M a temperatura ambiente (23 ± 1 °C). La solución se saturó con O_2 (6,0) para estudiar ORR y para medir el fondo, la solución se saturó con N_2 (5,0). Se mantuvo un flujo continuo de gases sobre la solución durante la medición.

El método RDE junto con 1000 ciclos potenciales a una velocidad de exploración de 100 mV s^{-1} se aplicó para probar la estabilidad del material catalítico. La velocidad de rotación se fijó en 960 rpm durante las pruebas de estabilidad. Se registraron voltamogramas de barrido lineal (LSV) después de cada 100 ciclos mediante el uso de una velocidad de exploración de 10 mV s^{-1} .

Resultados y discusión

Caracterización física de catalizadores a base de madera dopados con N

La microestructura del material catalítico a base de madera dopado con N preparado se investigó con TEM y se muestra en la Figura 1a y b. Se puede ver en la Figura 1b que el material consiste en franjas de red de grafito y áreas de carbono amorfo que tiene una estructura porosa. El grosor de la partícula de catalizador en capas 10x es de 3,55 nm y, por lo tanto, la separación entre dos capas es de $\sim 0,35$ nm. Por lo general, la separación entre capas de grafeno de pocas capas también es de 0,35 nm, lo que indica claramente la estructura similar al grafeno del material catalítico.

La composición superficial del catalizador se estudió mediante el uso de XPS. A partir de los espectros del estudio de XPS, se pueden detectar picos de Cls, Ols, Nls. Los espectros XPS de alta resolución de Cls y Nls se presentan en la Figura 2a y 2b respectivamente. El pico de Cls consiste principalmente en carbono con hibridación sp^2 . La intensidad máxima de Nls es bastante baja, pero también se puede deconvolucionar. Como se cree ampliamente que la actividad electroquímica está más relacionada con diferentes tipos de superficie de nitrógeno que con el contenido total de nitrógeno, se ajustó el pico de Nls y se pueden identificar cuatro picos: N1 (piridínico-N 398,23 eV), N2 (pirrólico-N 400,26 eV), N3 (grafítico-N 401,76 eV), N4 (óxido-N-piridínico 404,16 eV). El contenido total de nitrógeno en este material catalítico fue solo del 1,84 %, pero la mayor parte del nitrógeno estaba en forma piridínica (43 %). La segunda forma importante de nitrógeno es el N-grafítico, cuyo contenido en la muestra fue del 17 %.

La espectroscopía Raman es valiosa para proporcionar información sobre la estructura y el desorden de la red de carbono en materiales a base de carbono. La Figura 3 muestra el espectro Raman excitado de 532 nm de material catalítico basado en carbón de madera de aliso dopado con N en la región espectral de 400-3200 cm^{-1} . Dos bandas intensas cerca de 1345 y 1594 cm^{-1} pertenecen a los modos característicos D y G de la red de carbono. La banda G de simetría E_{2g} está asociada con el movimiento relativo en el plano de los pares de átomos de carbono en hibridación sp^2 . Este modo siempre está permitido en materiales a base de carbono. El modo D de simetría A_{1g} surge de las vibraciones de expansión de los anillos aromáticos; se requiere la presencia de defectos para la activación de este modo. Los parámetros de estas bandas se estimaron mediante el ajuste del contorno experimental por cuatro componentes de forma Gaussiana-Lorentziana en la región de frecuencia de 900-1800 cm^{-1} . Se encontró que los anchos de las bandas D y G determinados como ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) eran 204 y 79 cm^{-1} , respectivamente. Un ancho tan grande de las bandas y la alta relación de intensidad relativa de las bandas D y G ($I(D)/I(G)=1$) indican un desorden considerable en la red de carbono del material estudiado.

Estudios de electrodo de disco giratorio de reducción de O_2

La actividad ORR del material de carbono a base de madera dopado con N previamente preparado se estudió en electrodos de GC en una solución de KOH 0,1 M mediante el uso del método RDE.

Los resultados del experimento RDE se muestran en la Figura 4. Para evaluar la actividad ORR de un material catalítico, el potencial de inicio (E_{inicio}) es un criterio importante, que para el carbono a base de madera dopado con

nitrógeno es aproximadamente de -0,09 V frente a SCE. También se puede ver en la Figura 4 que, a pesar de aumentar la velocidad de rotación, el potencial de inicio sigue siendo el mismo, lo que indica al menos la estabilidad a corto plazo del catalizador. Hu y otros, quienes estudiaron la hidroxipropilmetilcelulosa dopada con nitrógeno para ORR en medios alcalinos, han observado previamente tendencias similares. C. Hu, Y. Zhou, R. Ma, Q. Liu, J. Wang, Reactive template synthesis of nitrogen-doped graphene-like carbon nanosheets derived from hydroxypropyl methylcellulose and dicyandiamide as efficient oxygen reduction electrocatalysts, J. Power Sources. 345 (2017) 120-130. Aunque la actividad electrocatalítica de su catalizador fue similar al catalizador presentado en el trabajo actual, es importante señalar que la carga de catalizador usado por Hu y otros, fue más alta que la usada en la presente descripción. También Han y otros, han sintetizado nanoesferas mesoporosas de núcleo hueco dopadas con N con un área superficial BET de 770 m² g⁻¹ y contenido de nitrógeno de 4,4-6,7 %, pero en su trabajo, la carga de catalizador también fue mayor. C. Han, S. Wang, J. Wang, M. Li, J. Deng, H. Li, Y. Wang, Controlled synthesis of sustainable N-doped hollow core-mesoporous shell carbonaceous nanospheres from biomass, Nano Res. 7 (2014) 1809-1819. De esta manera, es evidente que la actividad ORR electrocatalítica presentada en el trabajo actual es comparable o incluso mayor que la presentada anteriormente para materiales catalíticos similares.

Los gráficos de Koutecky-Levich (K-L) también se construyeron mediante el uso de los datos de polarización de la reacción de reducción de O₂ que se muestran en la Figura 4. Esto se hizo mediante el uso la ecuación K-L:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = \frac{1}{nFAkc_{O_2}^b} - \frac{1}{0,62 nFAD_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} c_{O_2}^b \omega^{1/2}} \quad (1)$$

donde I es la corriente medida experimentalmente, de la cual se ha restado la corriente de fondo, I_k e I_d son las corrientes limitadas de cinética y de difusión, respectivamente, k es la constante de velocidad electroquímica para la reducción de O₂, $c_{O_2}^b$ es la concentración de oxígeno en el volumen (1,2x10⁻⁶ mol cm⁻³), F es la constante de Faraday (96 485 C mol⁻¹) D_{O_2} es el coeficiente de difusión de O₂ en KOH 0,1 M (1,9x 10⁻⁵ cm² s⁻¹), ν es la viscosidad cinemática de la solución (0,01 cm² s⁻¹) y ω es la velocidad de rotación del electrodo (rad s⁻¹).

La Figura 5 muestra los gráficos K-L recuperados de las curvas de polarización ORR a diferentes velocidades de rotación en KOH 0,1 M. Las líneas son casi lineales y las intersecciones de las líneas K-L extrapoladas son cercanas a cero, lo que indica que el proceso de reducción está limitado por difusión dentro del intervalo potencial estudiado. El número de electrones transferidos por molécula de O₂ (n) también se calculó en varios potenciales mediante el uso de la ecuación K-L (la figura del recuadro de la Figura 5). El valor n está cerca de 4 en todo el intervalo de potencial. Por lo general, el valor n de 4 indica el hecho de que el oxígeno se reduce directamente a agua, pero es imposible determinar a través del análisis K-L si se trata de una reducción directa de oxígeno de 4 electrones o una vía de reducción a través de una trayectoria del ¹¹⁰/₂ intermediario (reducción 2 e⁻ + 2 e⁻).

La estabilidad también es un factor importante para las aplicaciones de celdas de combustible o baterías de metal-air. Los resultados de la prueba de estabilidad para el catalizador a base de madera dopado con N durante 1000 ciclos potenciales entre 0 y -1,2 V frente a SCE se muestran en la Figura 6. Los potenciales de inicio y de media onda no cambiaron mucho durante los 1000 ciclos de potencial en medios alcalinos. Sin embargo, se puede observar un ligero cambio en los valores de la corriente de difusión, lo que significa que presumiblemente cambia la morfología del catalizador en el electrodo, pero no hay efecto en los sitios activos. Otra causa potencial y más probable de esto podría ser que una pequeña cantidad de material catalítico se desprenda del electrodo durante la prueba de estabilidad.

La comparación de las curvas de polarización de reducción de oxígeno en una solución de KOH 0,1 M se muestra en la Figura 7. Las curvas de polarización RDE para GC, Vulcan XC 72R y materiales catalíticos comerciales de 20 % Pt/C se han sumado con fines comparativos. El potencial de inicio y el potencial de media onda para el catalizador a base de madera dopado con N es mucho más positivo en comparación con el GC desnudo y el soporte de catalizador de uso más común, Vulcan XC 72R. El ligero cambio negativo del potencial de inicio es observable en comparación con 20 % Pt/C, pero al mismo tiempo la densidad de corriente limitada por difusión está alcanzando un valor mucho más alto, en comparación con el catalizador de platino comercial.

En otro experimento, se usaron electrodos de disco de carbono vítreo (GC) con un área geométrica (A) de 0,2 cm² como material de sustrato para llevar a cabo las mediciones del electrodo de disco giratorio (RDE). Se fabricaron seis tintas catalíticas diferentes a partir de los catalizadores y se trataron térmicamente a las siguientes velocidades de calentamiento diferentes (ver la Figura 9):

1. Calentamiento de 23 °C a 800 °C en 1-3 s
2. Calentamiento de 23 °C a 800 °C en 5-10 s
3. Calentamiento de 23 °C a 800 °C con una velocidad de rampa de 10 °C/min

4. Calentamiento de 23 °C a 800 °C con una velocidad de rampa de 5 °C/min
5. Calentamiento de 23 °C a 800 °C en 5-10 s (ejemplo adicional al 2)
6. Calentamiento de 23 °C a 800 °C con una velocidad de rampa de 40 °C/min

5 Se preparó tinta catalítica con una concentración de 4 mg mL⁻¹ en isopropanol mediante el uso de 0,25 % de ionómero AS-04 OH⁻ (Tokuyama Corp., Japón) como aglutinante, seguido de sonicación durante 1 h. Los electrodos se recubrieron uniformemente con los materiales catalíticos recubriéndolos por goteo con 20 µl de la tinta catalítica preparada previamente. Después del recubrimiento, los electrodos se secaron en el horno a 60 °C.

10 Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo mediante el uso del método RDE. Para las mediciones de RDE se usó un rotador radiómetro y una unidad de control de velocidad. El potencial se aplicó con un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N (Metrohm Autolab P.V., Países Bajos).

15 Todas las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos mediante el uso de una lámina de Pt como contraelectrodo de calomelanos saturados (SCE) como electrodo de referencia. Todos los potenciales en este trabajo se refieren al electrodo SCE.

20 Las mediciones electroquímicas se realizaron en una solución de KOH 0,1 M a temperatura ambiente (23 ± 1 °C). La solución se saturó con O₂ (6,0) para estudiar la reacción de reducción de oxígeno.

25 Los resultados de RDE presentados en la Figura 9 nos permiten comparar adecuadamente las propiedades catalíticas del material catalítico pirolizado a diferentes velocidades de calentamiento. El gráfico muestra la corriente eléctrica que pasa a través de cada material catalítico en función de la diferencia de potencial. Tenga en cuenta que los ejes están invertidos, de modo que a medida que aumenta la tensión (moviéndose de derecha a izquierda en el eje X) aumenta la corriente (moviéndose de mayor a menor a lo largo del eje Y). Se puede ver que las muestras 1, 2 y 5 pasan una corriente notablemente más alta que las muestras 3, 4 y 6 a la misma tensión, lo que las hace más adecuadas para usar como electrodos.

30 Las propiedades electrocatalíticas descritas anteriormente de los catalizadores de carbono derivados de madera dopados con N sintetizados pueden estar asociadas con el área superficial extremadamente alta y el volumen de poro agrandado del catalizador, que aumentó durante la pirólisis secundaria. También podría estar asociado con un alto porcentaje de nitrógeno piridínico en el material dopado con N y la falta de defectos de apilamiento de las capas de grafeno. Una sinergia de todas estas propiedades debería ser responsable de la notable actividad ORR del novedoso electrocatalizador derivado de la madera. En general, este trabajo abre una vía para el desarrollo de nanomateriales de carbono altamente efectivos, baratos y electroquímicamente activos para aplicaciones de almacenamiento y conversión de energía, mediante el uso de biomasa de madera como recurso renovable y biológico de carbono.

35 En resumen, el catalizador de carbono derivado de madera dopado con nitrógeno se fabricó mediante el uso de astillas de madera de aliso como fuente de carbono. En comparación con el carbono vítreo y el carbono comercial XC 72R más usado, el carbono dopado con N derivado de la madera exhibe una actividad ORR electrocatalítica notablemente mejorada. Un potencial de inicio de -0,09 V frente a SCE y un potencial de media onda de -0,16 V frente a SCE en un medio alcalino, junto con una excelente estabilidad, lo convierten en una alternativa prometedora a los catalizadores basados en metales preciosos de última generación y excelente portador de catalizador para muchas aplicaciones diferentes. La superioridad de los catalizadores derivados de la madera se demuestra incluso con una actividad ORR similar a la del catalizador comercial de Pt/C al 20 % en una solución de KOH 0,1 M. Tal actividad electrocatalítica en medios alcalinos puede explicarse por el efecto sinérgico de la alta área superficial y volumen de poros, alto contenido de nitrógeno piridínico y bajo contenido de defectos de apilamiento en el catalizador de carbono dopado con N. Debido a eso, este trabajo puede proponer una estrategia de síntesis fácil para diseñar materiales basados en biomasa de madera multifuncionales altamente activos para diferentes aplicaciones de conversión y almacenamiento de energía.

40 Además, todas las características y modificaciones opcionales y preferidas de las modalidades descritas y las reivindicaciones dependientes se pueden usar en todos los aspectos de la invención enseñada en la presente descripción. Además, las características individuales de las reivindicaciones dependientes, así como también todas las características y modificaciones opcionales y preferidas de las modalidades descritas son combinables e intercambiables entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un nanomaterial de carbono para su uso como catalizador, que incluye las etapas de:
 - (a) proporcionar un precursor que es una fuente de lignina,
 - (b) calentar el precursor a una temperatura de activación de 700 °C a 800 °C en presencia de una solución alcalina para producir un precursor activado, y
 - (c) hacer reaccionar el precursor activado con una fuente de átomos de nitrógeno para dopar el precursor activado con átomos de nitrógeno,
 en donde el precursor se calienta en la etapa (b) a la temperatura de activación a una velocidad de al menos 500 °C por minuto.
2. Un método como se reivindicó en la reivindicación 1, en donde la velocidad de calentamiento es de al menos 1000 °C por minuto.
3. Un método como se reivindicó en la reivindicación 1, en donde la velocidad de calentamiento es de al menos 4000 °C por minuto.
4. Un método como se reivindicó en cualquier reivindicación anterior, en donde la etapa (c) tiene lugar a una temperatura de 700-900 °C.
5. Un método como se reivindicó en cualquier reivindicación anterior, que incluye una etapa adicional de:
 - (d) calentar el precursor dopado de la etapa (c) en una atmósfera inerte a una temperatura de 700-900 °C.
6. Un método como se reivindicó en la reivindicación 5, en donde el precursor dopado de la etapa (c) se tritura para aumentar su área superficial antes o durante la etapa (d).
7. Un método como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en donde el calentamiento de la etapa (d) tiene lugar a una velocidad de al menos 500 °C por minuto, opcionalmente al menos 1000 °C por minuto o al menos 4000 °C por minuto.
8. Un método como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde el producto de la etapa (d) se elimina de la fuente de calor y se deja enfriar a temperatura ambiente en presencia de gas inerte.
9. Un método como se reivindicó en cualquier reivindicación anterior, en donde la solución alcalina de la etapa (b) es una solución de hidróxido.
10. Un método como se reivindicó en cualquier reivindicación anterior, en donde la fuente de átomos de nitrógeno en la etapa (c) es diciandiamida (DCDA).
11. Un método como se reivindicó en cualquier reivindicación anterior, en donde la fuente de lignina es carbón de aliso o licor negro.
12. Un nanomaterial de carbono obtenible por medio de un método como se reivindicó en cualquier reivindicación anterior.
13. Una celda de combustible que incluye un catalizador formado a partir de un nanomaterial de carbono como se reivindicó en la reivindicación 12.

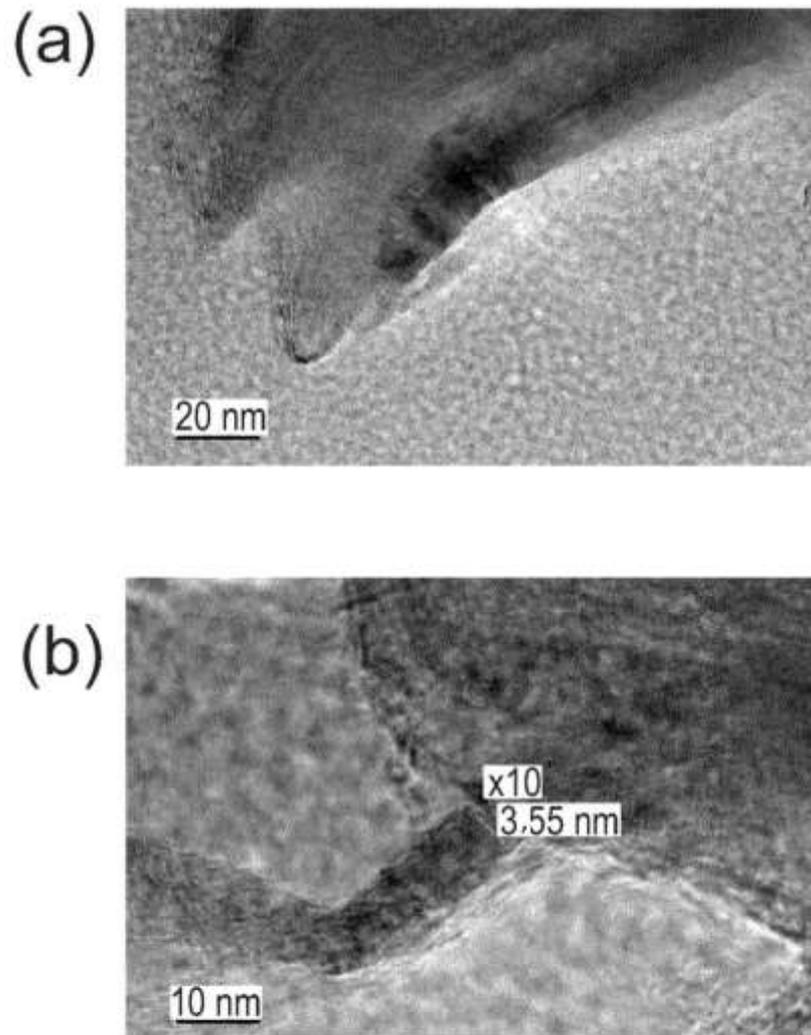


Figura 1

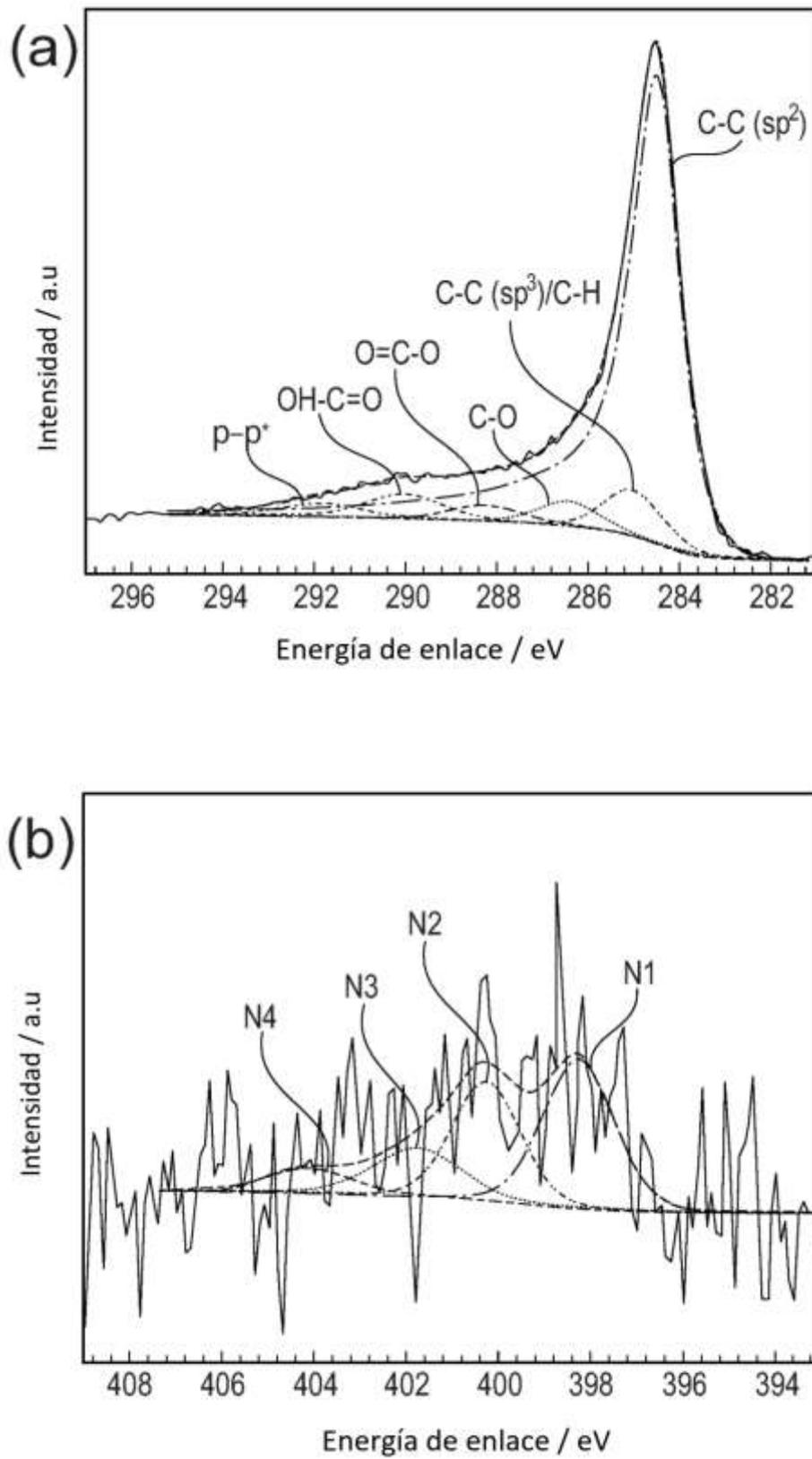


Figura 2

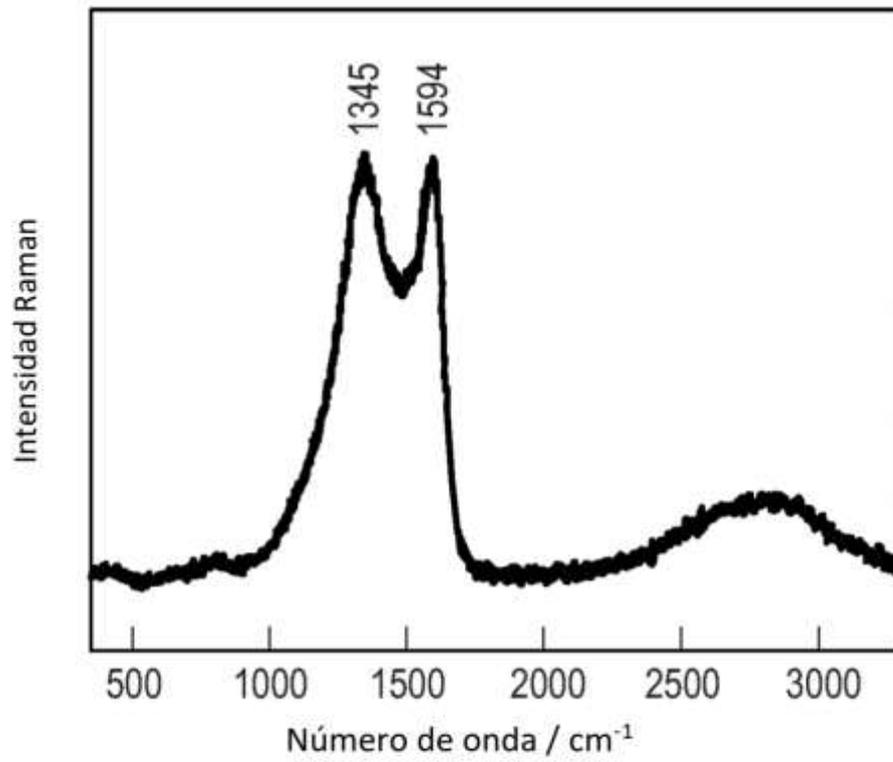


Figura 3

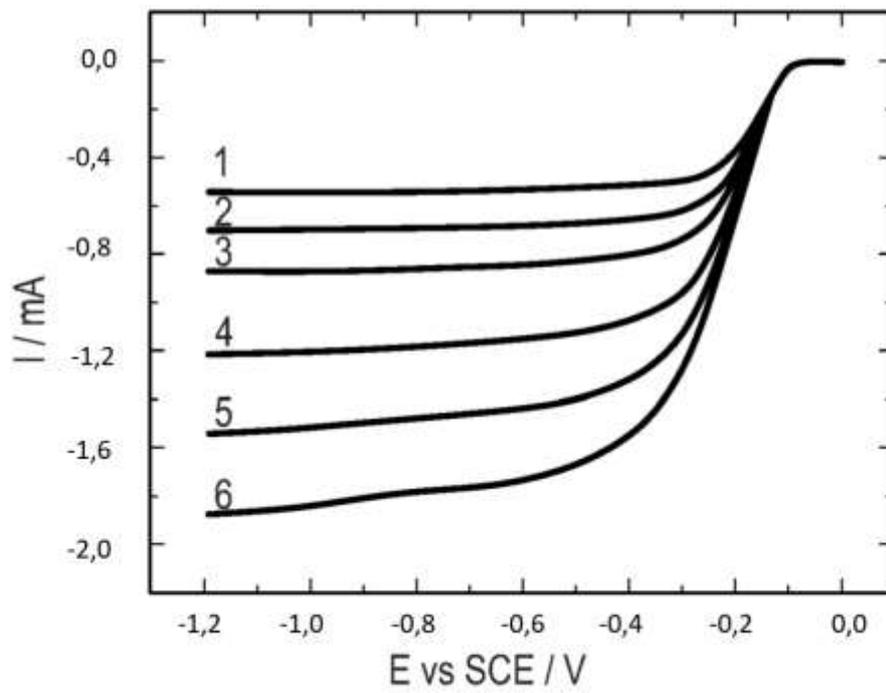


Figura 4

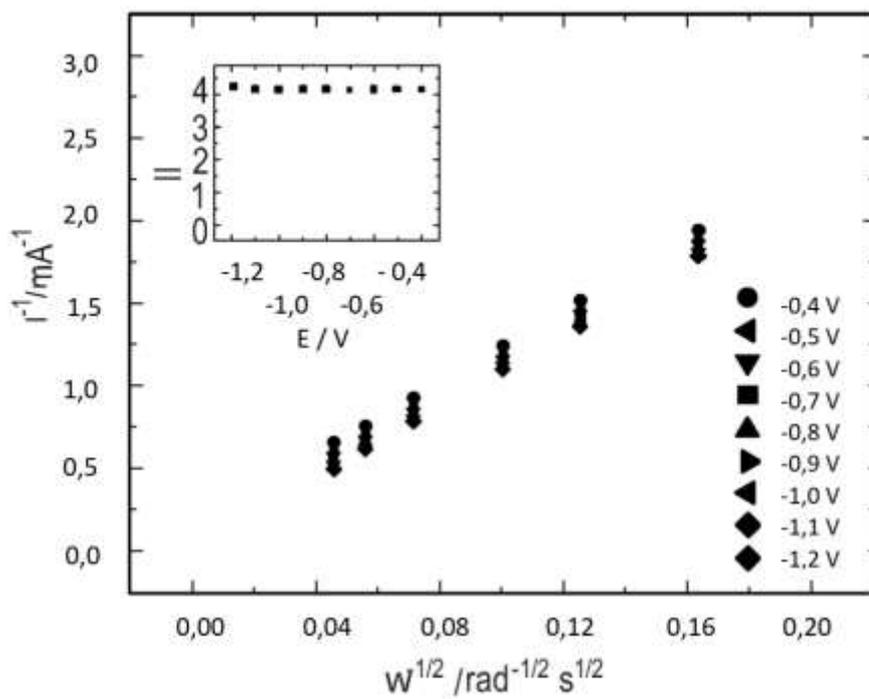


Figura 5

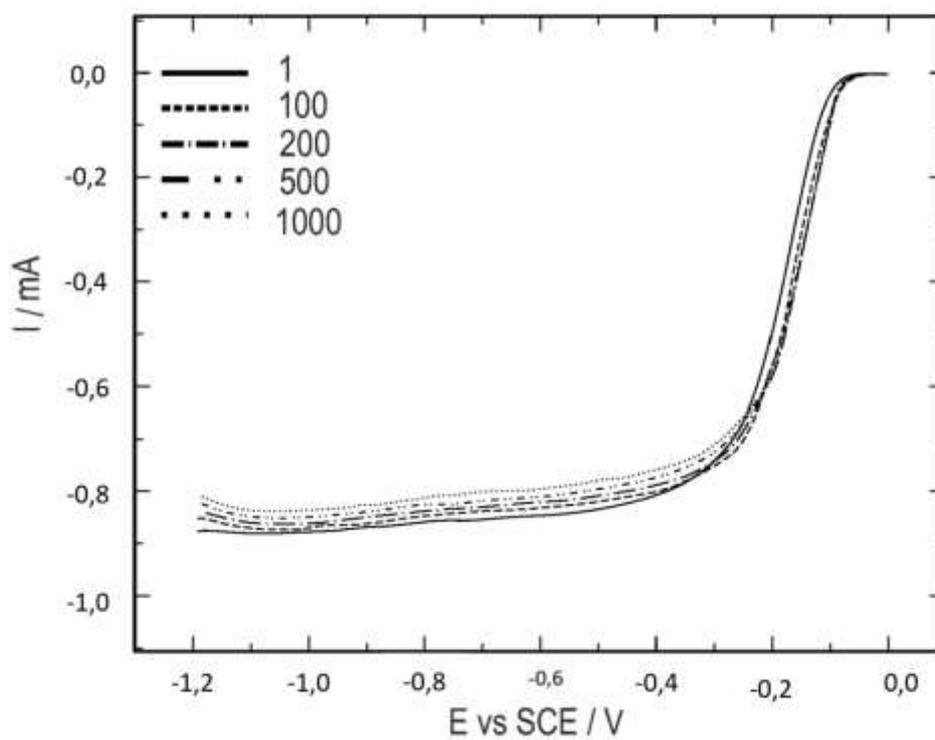


Figura 6

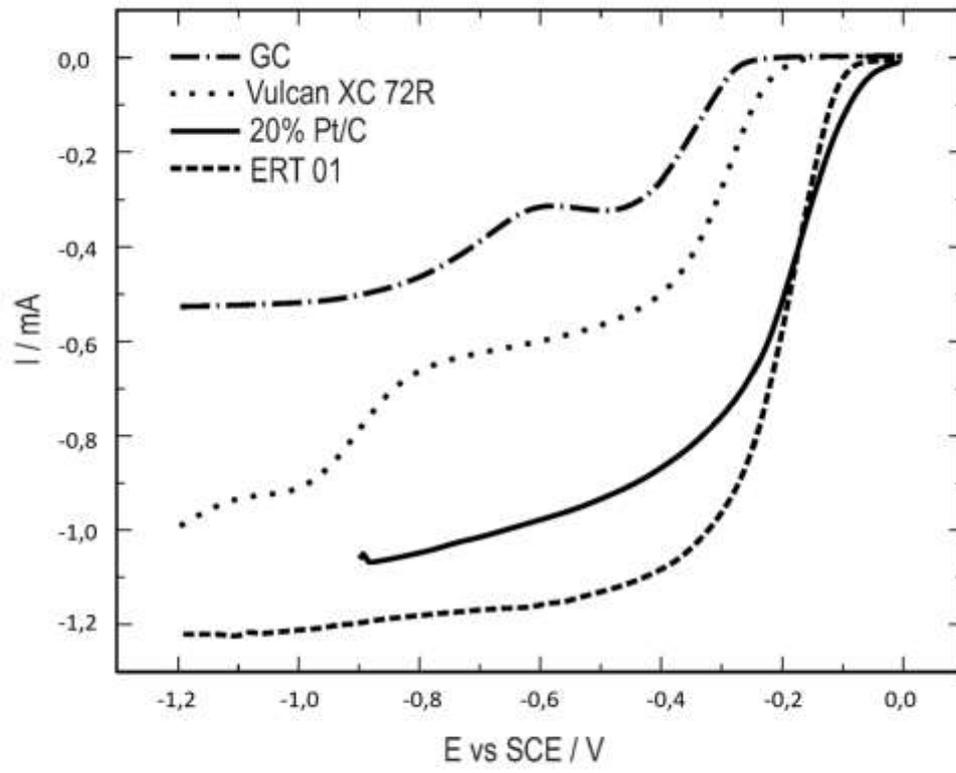


Figura 7

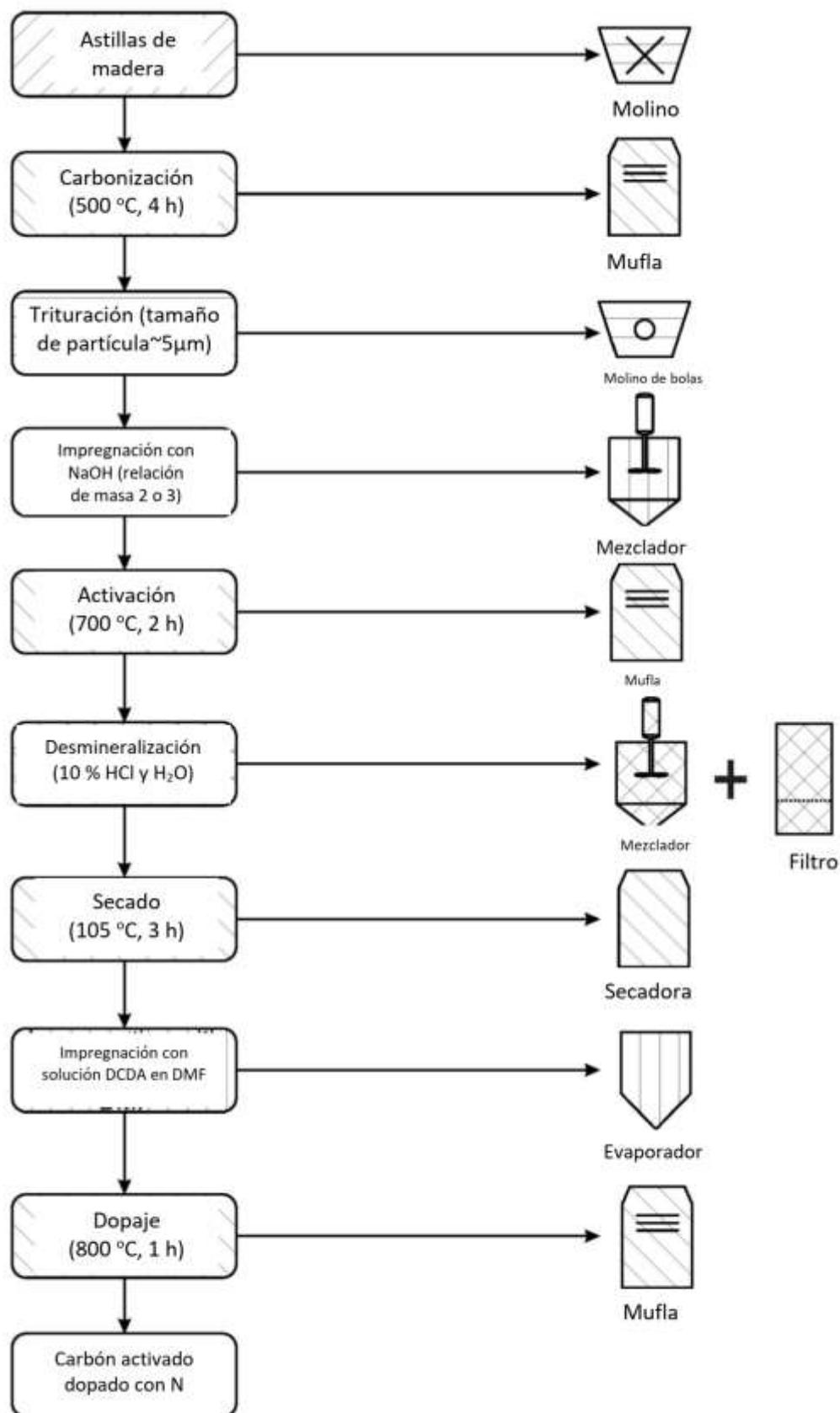


Figura 8

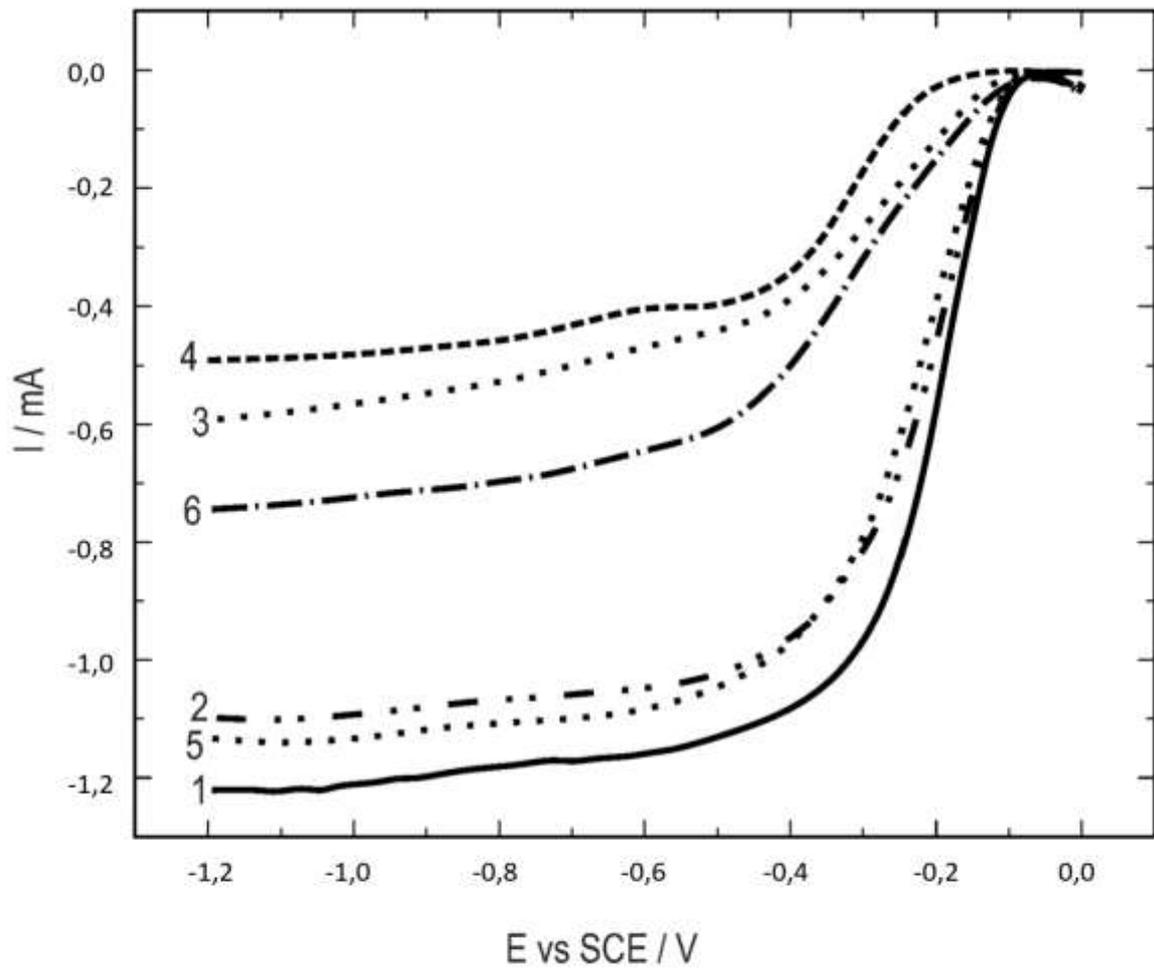


Figura 9