

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 302**

21 Número de solicitud: 201830278

51 Int. Cl.:

H01M 8/0213 (2006.01)

H01M 8/0234 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

21.03.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.09.2019

Fecha de concesión:

22.01.2020

45 Fecha de publicación de la concesión:

29.01.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE
ALICANTE (100.0%)
CARRETERA SAN VICENTE DEL RASPEIG, S/N
03690 SAN VICENTE DEL RASPEIG (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**QUILEZ BERMEJO, Javier;
MORALLON NUÑEZ, Emilia y
CAZORLA AMOROS, Diego**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE MATERIALES CARBONOSOS PARA SU APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADORES Y MATERIAL OBTENIDO POR MEDIO DE DICHO PROCEDIMIENTO**

57 Resumen:

El procedimiento de esta invención comprende el desarrollo de un método de síntesis de materiales carbonosos para su aplicación como electrocatalizadores de la reacción de reducción de oxígeno que sucede en el cátodo de las pilas de combustible. El proceso está basado en el tratamiento térmico a altas temperaturas de polianilina o derivados de ésta que da lugar a materiales carbonosos con un alto contenido en nitrógeno. La selección apropiada del material precursor y de la temperatura del tratamiento térmico permite obtener materiales carbonosos con una actividad electrocatalítica en medio alcalino muy destacable y muy próxima a la de catalizadores comerciales basados en platino. Además, estos catalizadores son resistentes al envenenamiento por monóxido de carbono o metanol y presentan una alta estabilidad. Por lo tanto, con el procedimiento descrito se demuestra la posibilidad de preparar materiales carbonosos con alta actividad electrocatalítica mediante una síntesis rápida, sencilla y de muy bajo coste.

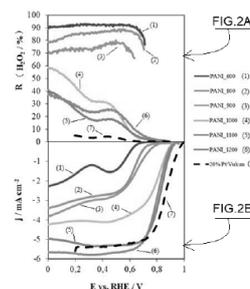


FIG. 2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE MATERIALES CARBONOSOS PARA SU APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADORES Y MATERIAL OBTENIDO POR MEDIO DE DICHO PROCEDIMIENTO

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 está englobada en los trabajos en los que se utilizan electrocatalizadores y donde se producen transformaciones químicas derivadas de la transferencia de electrones.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 La presente invención define un procedimiento para la preparación de materiales carbonosos con excelentes propiedades electrocatalíticas en la reducción de oxígeno, reacción que sucede en el cátodo de las pilas de combustible de baja temperatura. El uso de diferentes materiales carbonosos ya ha sido estudiado para la reacción de reducción de oxígeno; sin embargo, pocos son los que han logrado una actividad catalítica similar a la de los catalizadores comerciales basados en platino y, los que lo han logrado, no han conseguido reducir el coste de los catalizadores comerciales debido al uso de reactivos de alto coste y a procedimientos de síntesis consistentes en muchas etapas de alto valor económico. Mediante la selección apropiada de las distintas variables en la etapa de síntesis y del precursor, este procedimiento puede producir materiales carbonosos con excelente actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno en condiciones alcalinas.

20

25

En este sentido, los combustibles fósiles han sido ampliamente estudiados y empleados durante los últimos siglos con el objetivo de generar energía, cubriendo la mayoría de la demanda energética mundial. Este gran consumo de combustibles fósiles ha generado dos graves problemas. El primero de ellos es que no se trata de recursos ilimitados y, por tanto, tarde o temprano se agotarán y serán necesarias nuevas fuentes de energía que los sustituyan. El segundo problema, y el que presenta actualmente un mayor impacto social, son los graves daños que este tipo de combustibles causan en la salud humana y el medio ambiente. Unas de sus consecuencias más destacadas son las emisiones de dióxido de carbono, responsables del calentamiento global, y las emisiones de óxidos de azufre y de nitrógeno, responsables de la lluvia ácida, smog fotoquímico, u otros.

30

35

Por lo tanto, es fundamental la búsqueda de nuevas formas de generación de energía que disminuyan los efectos dañinos generados por los combustibles fósiles y aumenten la eficiencia energética de los dispositivos empleados.

5

En este sentido, en las últimas décadas, los sistemas de energía basados en el hidrógeno se han propuesto como grandes candidatos para solventar estos problemas. Desde entonces, se han realizado un extenso número de trabajos de investigación que han establecido las bases de los sistemas de energía basados en hidrógeno.

10

El hidrógeno destaca como un excelente portador de energía con propiedades únicas: es el combustible más ligero, eficiente y limpio hasta la actualidad. Además, puede ser empleado para la generación de electricidad mediante procesos electroquímicos con eficiencias superiores a las actuales en centrales termoeléctricas que usan combustibles fósiles y con una contaminación mínima. Gracias a esta propiedad, las pilas de combustible (FCs, por sus siglas en inglés) han surgido como la principal elección de futuro para las industrias automovilísticas y para el almacenamiento y uso de energías renovables.

15

Estos dispositivos son sistemas de generación de energía, en los que la reacción global que ocurre en la pila es consecuencia de las reacciones individuales que suceden en las semi-celdas que la componen: la reacción de oxidación del combustible (generalmente hidrógeno o alcoholes ligeros como el metanol o etanol) en el ánodo y la reducción del comburente en el cátodo (oxígeno o aire). Las semi-celdas se encuentran separadas por una membrana intercambiadora selectiva a iones.

20

25

En las pilas de combustible, a diferencia de otras fuentes de energía como las baterías, el combustible es alimentado continuamente por una fuente externa. En estos dispositivos, que utilizan H_2 , el funcionamiento consiste en alimentar el combustible en el ánodo, donde con la ayuda de un catalizador, se oxida dando lugar a protones y electrones. Estos protones migran a través de la membrana selectiva hacia el cátodo donde se recombinan con las especies reducidas del oxígeno (que actúa como comburente) para crear, como producto final, agua. El agua generada se expulsa de la pila con un exceso de flujo de oxígeno. Por otro lado, los electrones generados en el ánodo migran a través de colectores de corriente hasta el cátodo realizando un trabajo útil. El resultado neto es la corriente de electrones a través del circuito exterior que da lugar a una corriente eléctrica.

30

35

Es un hecho que las FCs no son, todavía, una realidad a escala mundial. Esto se debe a que, a diferencia de los combustibles fósiles, no están totalmente optimizadas, es decir, presentan una serie de limitaciones que perjudican el rendimiento y eficiencia de las pilas. El principal factor limitante de las FCs reside en el uso de platino como catalizador para acelerar las reacciones de los electrodos (oxidación del combustible y reducción del oxígeno). Existen tres razones que explican el problema de utilizar platino como electrocatalizador. En primer lugar, la baja abundancia del metal en la naturaleza deriva en un alto coste del mismo y, consecuentemente, de la pila. De hecho, el valor del platino es tan alto que alcanza una tercera parte del coste total de la pila. Por otro lado, si se implantaran las pilas de combustible en todos los vehículos, no existiría platino suficiente considerando las cantidades que se usan en la actualidad. Además, uno de los principales problemas es que la aglomeración de las nanopartículas de platino durante su uso, genera una importante reducción de su actividad catalítica con el tiempo de trabajo. Por último, es conocido también que pequeñas trazas de monóxido de carbono o metanol pueden envenenar completamente el catalizador, inutilizándolo. Finalmente, cabe destacar que la reacción de reducción de oxígeno es el principal factor limitante de las pilas de combustible debido a que más del 90% del platino se encuentra en el cátodo por ser ésta una reacción lenta. En consecuencia, muchas líneas de investigación están centradas en el avance y mejora del cátodo de las pilas de combustible, lo cual puede generar una diferencia sustancial en el desarrollo y comercialización de estos dispositivos.

La reacción de reducción de oxígeno puede ocurrir por dos mecanismos diferentes:

1. A través de cuatro electrones, que es la reacción deseada en las pilas de combustible ya que además de producir una mayor cantidad de energía, previene la formación de subproductos perjudiciales para los componentes de la pila (H_2O_2).
2. A través de un mecanismo de dos etapas consecutivas de dos electrones, la primera con la formación de peróxido de hidrógeno y la posterior reducción de éste a agua. Sin embargo, la reacción de reducción del H_2O_2 ocurre paralelamente, bloqueando sitios activos para la reducción del oxígeno, reduciendo la velocidad del proceso.

Debido a los graves problemas del uso de platino como electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno, se está realizando un importante esfuerzo investigador en la búsqueda de nuevos materiales capaces de sustituir o eliminar este metal del cátodo. Este trabajo se produce principalmente mediante dos enfoques:

1. Uso de otros metales de mayor abundancia en la naturaleza y, por ende, menor coste.

2. Desarrollo de catalizadores exentos de la presencia de metal, donde al no haber contenido en metales reduce radicalmente el coste del electrodo.

Existen varias líneas de investigación alternativas que buscan sustituir o reducir el contenido en platino por metales alternativos no preciosos, que puedan generar unas características parecidas o superiores, con un coste más bajo y una mayor estabilidad y disponibilidad. Se han producido grandes avances en el desarrollo de catalizadores basados en metales no preciosos de bajo coste para la reacción de reducción de oxígeno, llegando a alcanzar valores similares al del catalizador de platino. La búsqueda de electrocatalizadores más estables y activos tanto en medio ácido como en medio alcalino es de gran importancia. Como consecuencia, el desarrollo de catalizadores de platino, plata, paladio u oro controlando tanto el tamaño como la estructura y distribución de las nanopartículas han dado lugar a mejoras con respecto a nanopartículas esféricas. Por otro lado, numerosos estudios han centrado la atención en catalizadores bimetálicos basados en platino y metales nobles como el paladio y el oro y también con otros metales como el cobalto, níquel, hierro, magnesio, cromo y vanadio con el fin de disminuir el coste y mejorar la actividad electrocatalítica de la reacción de reducción de oxígeno. Las limitaciones de este primer grupo están directamente relacionadas con el uso de metal y los problemas que éstos conllevan:

- El uso de metales sigue resultando en un alto coste del catalizador.
- Las nanopartículas de los metales se aglomeran produciendo una pérdida de actividad catalítica y la consecuente baja durabilidad. Dentro de este grupo son bastantes los materiales que han sido patentados con anterioridad.

Otra alternativa es la utilización de una innovadora clase de catalizadores sin metal, la cual, al no contener metales, debe reducir a gran escala el coste de estos cátodos para la reacción de reducción de oxígeno e, incluso, puede aumentar la eficiencia de las pilas de combustible. Desafortunadamente, los catalizadores libres de metal no cumplen, a día de hoy, el objetivo de reducción de coste, debido al uso de precursores muy caros, como el grafeno, y debido a que el procedimiento de síntesis involucra muchas, largas y costosas etapas que elevan el precio del electrocatalizador hasta valores cercanos a los del platino comercial. Según nuestro conocimiento, no se han conseguido eliminar algunos problemas del catalizador de platino mediante catalizadores libres de metal, bien debido al alto precio del material precursor, a las múltiples y costosas etapas, que terminan elevando el coste del proceso hasta valores similares a los del catalizador comercial o bien porque su actividad es muy lejana a la del platino.

Dentro de este grupo de catalizadores libres de metal destacan los materiales carbonosos, siendo ampliamente estudiados para esta reacción ya que presentan una química superficial que puede ser modificada para introducir nuevos sitios activos. Las propiedades físicas, químicas, ópticas y electrónicas de estos materiales carbonosos varían de acuerdo con la forma alotrópica y dependerán en gran medida de la composición superficial y morfológica de los materiales. Estas propiedades se pueden modificar funcionalizando los materiales carbonosos con la introducción de heteroátomos, aumentando así la utilidad en un mayor número de aplicaciones. El dopado con heteroátomos equivale a la introducción de átomos diferentes al carbono. Los materiales carbonosos dopados con heteroátomos como el nitrógeno presentan un comportamiento muy interesante como catalizadores en diferentes reacciones.

Teniendo en cuenta las posibilidades de introducción de átomos de nitrógeno en los materiales carbonosos, los cambios químico-físicos que generan y la variedad de nanoestructuras de materiales carbonosos que existen, podemos encontrar numerosos estudios sobre la incorporación de estos heteroátomos y su repercusión en las propiedades catalíticas para la reacción de reducción de oxígeno.

Estos materiales pueden ser sintetizados mediante diversos métodos:

1. Carbonización de un material rico en nitrógeno.
2. Reacción entre un compuesto nitrogenado y un material carbonoso poroso.
3. Carbonización hidrotérmica de un precursor adecuado.

De los tres métodos anteriormente mencionados, el primero de ellos se puede realizar empleando polímeros que contienen nitrógeno en su cadena polimérica, con la ventaja de que el compuesto de partida tiene una estructura química definida y que se puede sintetizar mediante diferentes procesos químicos.

De entre estos materiales, unos precursores muy interesantes para la síntesis de materiales carbonosos son los polímeros conductores con alto contenido en nitrógeno (como, por ejemplo, polianilina y polipirrol) puesto que pueden ser obtenidos por métodos químicos y electroquímicos. Además, se conoce que su carbonización conduce a materiales con un alto contenido en nitrógeno y con propiedades interesantes para diferentes aplicaciones. Esto es debido a que el nitrógeno tiene un tamaño atómico similar pero una diferente configuración electrónica a la del carbono. En consecuencia, al dopar un material carbonoso con grupos nitrogenados se modifica las propiedades electrónicas del material haciendo que se puedan

formar sitios activos para diferentes reacciones como, por ejemplo, la reacción de reducción de oxígeno.

La polianilina (PANI) ha sido estudiada como precursor de materiales carbonosos con alto contenido en nitrógeno para su uso como soporte de catalizadores metálicos para la reacción de reducción de oxígeno. No obstante, también es posible encontrar algunos trabajos en los que la PANI se ha usado como precursor de materiales carbonosos ricos en nitrógeno con el fin de ser utilizados como catalizadores libres de metal. Todas estas investigaciones se pueden clasificar en dos grupos diferentes:

1. Materiales carbonosos en una estructura predefinida, donde la PANI es polimerizada en la estructura preliminar (soporte) y, posteriormente, se carboniza.
2. Tratamiento térmico directo de la PANI en atmósfera inerte a bajas temperaturas.

Sin embargo, hay un importante aspecto técnico que no está resuelto y que consiste en que la actividad catalítica y/o el número de electrones de todos estos materiales sigue siendo demasiado baja, lo que indica que la reacción no produce agua como producto final e impide llevar su producción a gran escala. Por tanto, los electrocatalizadores publicados anteriormente no son suficientemente electrocatalíticos debido a la gran generación de productos perjudiciales para el funcionamiento óptimo de la pila como el peróxido de hidrógeno. No obstante, algunos estudios logran cumplir, o están cerca de ello, con el objetivo de la actividad catalítica y el número de electrones. Todos ellos se obtienen a partir de anilina soportada por una estructura preliminar de sacrificio donde se polimeriza y posteriormente se trata térmicamente. La estructura preliminar genera una etapa más en el procedimiento de síntesis, aumenta el número de reactivos e incrementa la duración de la producción del catalizador, por lo que definitivamente se eleva el coste final de manufactura.

Se han buscado métodos alternativos para generar materiales carbonosos procedentes de la PANI con una alta actividad catalítica y una baja producción de H_2O_2 a través de una única etapa, a fin de reducir costes de producción, aunque no se han logrado resultados significativos. Para ello, la etapa de síntesis elegida fue un tratamiento térmico de PANI en polvo. En este procedimiento fue empleada una atmósfera oxidante durante el tratamiento térmico en lugar de una atmósfera inerte. Pese a que se obtuvo mejoras en la actividad catalítica y en el número de electrones y una información muy valiosa sobre la naturaleza de los sitios activos en la reacción de reducción de oxígeno, la actividad catalítica de las muestras obtenidas era aún lejana a la obtenida por el catalizador comercial basado en platino, y por

tanto el problema técnico sigue sin resolverse, ni parece obvio obtener un resultado positivo en base a este desarrollo.

Además, existen antecedentes como el artículo "*Effect of carbonization conditions of polyaniline on its catalytic activity towards ORR. Some insights about the nature of the active sites*" de *Quílez-Bermejo J et al*; donde se hace referencia a la síntesis de electrocatalizadores para pilas de combustible partiendo de PANI. Este documento se diferencia de la presente invención por la utilización de temperaturas inferiores a 800°C. Las bajas temperaturas del tratamiento térmico no permiten alcanzar un grado de orden estructural tan avanzado como el obtenido a temperaturas superiores a 1100°C. Este orden estructural afecta directamente a la conductividad eléctrica y a la composición química y, en consecuencia, a la actividad catalítica de los materiales carbonosos. El parámetro de la temperatura utilizada es el aspecto fundamental de esta invención.

Mientras que existen un gran número de trabajos que realizan tratamientos térmicos de polímeros que contienen anilina en sus unidades monoméricas, son muy escasos los que han aplicado temperaturas superiores a 1100°C. La escasez de estudios a estos valores de temperatura se debe fundamentalmente a que los hornos convencionales trabajan habitualmente a temperaturas inferiores a 1000°C, por lo que estas son las que se utilizan frecuentemente. En los casos en los que se han empleado temperaturas superiores a este valor (por ejemplo, *Catalysts*, 5 1034-1045, 2015; *Carbon*, 102, 346-356, 2016), los resultados encontrados de actividad son más bajos que los de temperaturas inferiores. Sin embargo, existe la posibilidad de que estos resultados estén influenciados por la presencia de impurezas metálicas de alta actividad. En el primer caso, la polimerización de la anilina se realiza con cloruro de hierro (III), por lo que pueden quedar trazas de este metal tras la preparación del material carbonoso que puede explicar la gran actividad catalítica obtenida a temperaturas inferiores a 1100°C. Sin embargo, a temperaturas superiores las especies de hierro pueden reaccionar con el material carbonoso formando sustancias de baja actividad. En el segundo caso, los autores indican que no pueden descartar la presencia de impurezas metálicas generadas durante la preparación del óxido de grafeno empleado como soporte de la polianilina.

También se conoce lo divulgado en el artículo "*Facile Synthesis of Nitrogen and Sulfur Dual-doped Hierarchical Micro/mesoporous Carbon Foams as Efficient Metal-free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction*" de *Jiang Shu et al*; que, aunque no sea objeto de estudio, hace referencia a la preparación de unos materiales compuestos a base de PANI adecuados

para su aplicación como electrocatalizadores en pilas de combustible. Este documento, de nuevo, se diferencia de la presente invención en el uso de temperaturas inferiores a 1000°C en los tratamientos térmicos, mientras que en la presente invención se requieren de temperaturas más altas para alcanzar la actividad catalítica deseada y por tanto con este antecedente no se soluciona el problema objetivo previamente destacado. Además, este trabajo emplea un material de plantilla o de sacrificio donde se deposita la PANI y posteriormente se carboniza. Esta estructura de sacrificio aumenta el coste de manufactura, no sólo por el coste de mayor cantidad de reactivos, sino también por el aumento de tiempo empleado en la síntesis de materiales carbonosos lo que supone que no es una solución factible.

Finalmente, también se conoce lo divulgado en el artículo "*Metal-free nitrogen-doped carbon nanoribbons as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction*" de Huang Jinzhen et al; donde se hace referencia a la preparación de lo que denominan una nanocinta de carbono dopado con nitrógeno (N-doped carbon nanoribbon NCNR) utilizando una fibra de melamina recubierta de PANI a la que denominan PANI@MF empleando tratamientos térmicos con temperaturas inferiores a 1000°C. Este documento se diferencia de la presente invención en el empleo de una estructura de sacrificio como son las fibras de melamina, en las que posteriormente se recubren de PANI. Al igual que en el trabajo de Jiang Shu et al comentado anteriormente, las diferencias con la presente invención son: la utilización de temperaturas inferiores a 1000°C y el empleo de estructuras de sacrificio, que elevan el coste por el aumento de número de reactivos y por la necesidad de otra etapa de síntesis.

En el trabajo presentado por Quílez-Bermejo et al se muestra claramente que las temperaturas inferiores a 800°C no son suficientes para lograr una actividad catalítica cercana a la obtenida por el platino (más de 0.2V de diferencia en el potencial de inicio de reacción) debido al bajo orden estructural y conductividad eléctrica obtenido por las bajas temperaturas.

Por otro lado, el trabajo de Jiang Shu et al y Huang Jinzhen et al además de emplear temperaturas inferiores a 1000°C, utilizan estructuras de sacrificio que elevan el coste de los catalizadores y aumenta el tiempo de síntesis.

Teniendo en cuenta estos aspectos, aunque el tratamiento térmico de polímeros que contengan anilina en sus unidades monoméricas es conocido dentro del estado de la técnica, se adelanta que la presente invención se diferencia de todos ellos en dos aspectos fundamentales:

1. La temperatura del tratamiento térmico de polímeros que contengan anilina en su unidad monomérica es superior a los 1100°C para obtener materiales carbonosos con un orden estructural y una conductividad eléctrica y actividad catalítica mejoradas.
2. No se emplean estructuras de sacrificio que incrementen el número de etapas de síntesis y el coste de manufactura. De este modo, esta invención es capaz de proporcionar un método de síntesis de excelentes electrocatalizadores de forma más sencilla.

Habida cuenta de los antecedentes existentes en el estado de la técnica, se puede observar que ninguna de las metodologías conocidas y señaladas resuelve el problema técnico de obtención de un material carbonoso con una alta actividad catalítica capaz de reemplazar los actuales catalizadores de platino.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Por medio de la presente invención se consigue un procedimiento de síntesis más simple en comparación con los existentes hasta la fecha y con una excelente actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino. Estos materiales, debido a sus excelentes propiedades catalíticas, se presentan como grandes candidatos a reemplazar al catalizador de platino en medio alcalino y, en consecuencia, reducir el coste de la pila de combustible. Además, los materiales sintetizados mediante esta invención muestran una mayor estabilidad que los catalizadores comerciales y resistencia al envenenamiento por metanol, lo cual abre su aplicación a la pila de combustible de oxidación directa de metanol.

La invención se refiere a un método de síntesis de bajo coste de catalizadores libres de metal para la reacción de reducción de oxígeno a partir de un polímero rico en nitrógeno como es la PANI o copolímeros que contengan anilina en sus unidades monoméricas y sin la necesidad de emplear soportes u otros materiales que aumenten el coste del producto. Con el mismo objetivo, la presente invención muestra una nueva ruta de trabajo apenas estudiada previamente para la síntesis en una etapa de materiales carbonosos con excelente actividad catalítica: el tratamiento térmico de la PANI a temperaturas elevadas.

Este procedimiento de síntesis, para el cual no es necesario el uso de materiales de plantilla o de sacrificio, permite obtener materiales carbonosos en polvo con excelente actividad catalítica y mínima generación de peróxido de hidrógeno con lo que son utilizables como electrocatalizadores de la reacción de reducción de oxígeno que sucede en el cátodo de las pilas de combustible en medio alcalino.

Los parámetros cinéticos obtenidos por este catalizador constan de un potencial de inicio de reacción de 0,94V, potencial a mitad de onda de 0,85 V, una densidad de corriente límite igual que la de un electrocatalizador basado en platino, $5,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, y un número de electrones en los potenciales útiles de la pila de combustible (0,6 – 1,0 V vs. RHE) muy cercano a cuatro, correspondiente a una reducción del oxígeno a través de un mecanismo de cuatro electrones, lo que implica la reducción total a agua, evitando así la formación de subproductos perjudiciales para el funcionamiento óptimo de la pila. Estos materiales, como se ha adelantado previamente, debido a sus excelentes propiedades catalíticas, se presentan como grandes candidatos a reemplazar al catalizador de platino en medio alcalino y, en consecuencia, reducir el coste de la pila de combustible

Por tanto, el objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis. Esta síntesis de materiales carbonosos se realiza a partir de un procedimiento que no emplea ningún otro material de plantilla o de sacrificio y que se basa en:

- Un tratamiento previo para evitar cualquier contaminación de la atmósfera para lo cual se realiza una purga.
- Un tratamiento térmico en atmósfera inerte de polianilina o de copolímeros que contenga anilina como monómero a temperaturas superiores a 1100°C , a partir del cual se derivan materiales carbonosos con un alto contenido en nitrógeno. Para ello se emplea un flujo a 100-200 mL/min durante la pirólisis, con una rampa de calentamiento empleada de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura objetivo donde se mantiene durante una hora, con el objetivo de obtener un valor de masa constante que indica la carbonización completa a la temperatura objetivo

Concretamente, el método objeto de la invención comprende los siguientes pasos:

- a) Introducción de un precursor en polvo consistente en un copolímero rico en nitrógeno en el que se mantiene como unidad monomérica la anilina en una navicilla donde se distribuye homogéneamente;
- b) Introducción de la navicilla de en un horno cerrado herméticamente;
- c) Purga del horno con gas inerte;
- d) Calentamiento del horno de forma gradual hasta una temperatura superior a 1100°C ;
- e) Mantenimiento de dicha temperatura constante;
- f) Enfriamiento gradual hasta temperatura ambiente, manteniendo hasta este momento la atmosfera controlada; y
- g) Obtención del material carbonoso sintetizado en polvo.

Concretamente, la navecilla utilizada en el procedimiento es de cuarzo y el horno es tubular.

Además, la temperatura en el horno es controlada por medio de un termopar introducido en un punto cercano al centro de dicha navecilla.

5

La purga se realiza a un flujo de al menos 100mL/min, preferentemente comprendido entre 100-200 mL/min; y el tiempo de purga es variable dependiendo del tamaño del horno, siendo preferentemente en el entorno de unos 60 minutos. Preferentemente el gas inerte utilizado es el argón puro.

10

El calentamiento del horno de forma gradual se realiza con una rampa de 5°C/min hasta la obtención de la temperatura máxima, que es una temperatura superior a 1100°C.

15

El flujo empleado en el calentamiento gradual del tratamiento térmico está comprendido entre 100 y 200 mL/min.

La temperatura obtenida tras el calentamiento gradual se mantiene constante durante un plazo comprendido entre los 20 y 60 minutos.

20

De esta forma, se obtiene un material carbonoso cuya composición en porcentaje atómico es de al menos un 90% en C; entre un 1 y 3% en N; inferior a un 2% en H; y entre un 4 y 6% en O. Estos componentes están combinados de tal manera que de su suma resulta el 100% del porcentaje.

25

Se destaca que para el tratamiento térmico hay dos factores que deben tenerse en cuenta, que son la temperatura del tratamiento y el precursor utilizado.

30

A modo de ilustrar la importancia de la temperatura final del tratamiento térmico se ha realizado un estudio exhaustivo de los materiales carbonosos sintetizados a diferentes temperaturas.

35

En este estudio se observa una tendencia clara en la que el aumento de la temperatura genera cambios importantes en la actividad catalítica, alcanzando valores tan altos en las muestras obtenidas a altas temperaturas como los obtenidos por el catalizador comercial, basado en nanopartículas de platino.

Otro aspecto demostrado mediante esta invención es el papel fundamental que juega el precursor en la obtención de materiales carbonosos con excelentes propiedades en la reacción de reducción de oxígeno.

5 Mientras que la mejora en la actividad catalítica al aumentar la temperatura es apreciable para otros polímeros ricos en nitrógeno, sólo la PANI y derivados de ésta producen una actividad con valores cercanos a los del catalizador de platino comercial.

10 De este modo, controlando estos dos factores fundamentales se consigue sintetizar electrocatalizadores exentos de metal para la reacción de reducción de oxígeno con una excelente actividad hacia la formación de agua (H_2O), sin producción de H_2O_2 y con un coste radicalmente inferior al obtenido por el catalizador comercial basado en platino.

15 Otro aspecto favorable de estos electrocatalizadores radica en su sencilla síntesis, en la cual simplemente tomando como precursor la PANI y realizando un tratamiento térmico a altas temperaturas en atmósfera inerte controlada conseguimos materiales carbonosos con una actividad catalítica equivalente a la obtenida por los catalizadores comerciales, basados en platino. Además, su síntesis sencilla y económica facilita su posible producción a escala industrial.

20 Este método destaca por su sencillez, versatilidad y coste reducido, siendo las siguientes sus principales ventajas:

- Emplea materiales asequibles para cualquier laboratorio o industria y no requiere equipamiento especial.
 - Los materiales carbonosos sintetizados son de muy fácil manejo, dispersándose sin dificultad en medio acuoso y a temperatura ambiente. Hecho que facilita su conformación como electrodos para su aplicación en una pila de combustible.
 - El coste de dichos materiales es radicalmente inferior al compararlos con los catalizadores comerciados actualmente, sin perder la excelente actividad electrocatalítica que éstos presentan.
 - La estabilidad obtenida con el uso de estos materiales es muy ventajosa, lo que aportaría un tiempo de trabajo útil mayor de los electrodos en la pila de combustible o en las baterías metal-aire.
 - Los materiales carbonosos sintetizados presentan resistencia frente al envenenamiento por metanol lo que los hace también candidatos para actuar en pilas de combustible de metanol.
- 35

- Los materiales carbonosos sintetizados presentan la gran ventaja de ser sintetizados en una sola etapa, sin el empleo de materiales tipo plantilla o de sacrificio, mediante la cual, se logra obtener catalizadores con excelente actividad y con un muy bajo coste de manufactura.
- 5 • La reducción de oxígeno, empleando los materiales carbonosos descritos en esta invención como electrocatalizadores, se realiza a través de un mecanismo de cuatro electrones y por tanto como producto de la reacción es agua. Este hecho supone una mínima producción de intermedios de reacción que disminuyen la densidad energética del dispositivo y además pueden dañar la pila de combustible.

10

Por tanto, esta invención supone un salto técnico frente a lo conocido con anterioridad, pues con una etapa de síntesis se logra obtener materiales carbonosos de bajo coste con excelente actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno y una excelente selectividad en esta reacción a la formación de agua, hecho solo logrado anteriormente empleando reactivos caros o con largas y costosas etapas que suponen un aumento del coste final de producto.

15

Además, su resistencia al envenenamiento de metanol o monóxido de carbono y su alta durabilidad hacen de estos materiales unos electrocatalizadores muy atractivos desde un punto de vista industrial y unos grandes candidatos a sustituir el platino de las pilas de combustible de baja temperatura.

20

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Representación de los rendimientos obtenidos en los tratamientos térmicos de PANI a diferentes temperaturas.

25

Figura 2: (a) Rendimiento en H_2O_2 y (b) curvas de voltamperometría de barrido lineal para los materiales carbonosos en disolución de KOH 0,1M saturada en O_2 a 5mV s^{-1} y 1600 rpm.

Figura 3: Estudio de estabilidad y de envenenamiento con metanol de la muestra tratada a 1100°C en atmósfera de nitrógeno (línea azul) y el catalizador comercial basado en platino (línea negra).

30

Figura 4: (a) Rendimiento en H_2O_2 y (b) curvas de voltamperometría de barrido lineal para la PANI tratada térmicamente a 1100°C (línea azul) y un copolímero basado en piperazina y

anilina en relación 5:1 (línea verde), en disolución de KOH 0,1M saturada en O₂ a 5mV·s⁻¹ y 1600rpm.

Figura 5: (a) Rendimiento en H₂O₂ y (b) curvas de voltamperometría de barrido lineal para la PANI tratada térmicamente a 1100°C en nitrógeno (línea azul) y la PANI tratada a 1100°C en atmósfera de argón (línea naranja), en disolución de KOH 0,1M saturada en O₂ a 5mV·s⁻¹ y 1600rpm.

Figura 6: (a) Rendimiento en H₂O₂ y (b) curvas de voltamperometría de barrido lineal para la PANI tratada térmicamente a 1100°C en nitrógeno con un flujo de 100mL/min (línea azul) y la PANI tratada a 1100°C en la misma atmósfera con un flujo de 200mL/min (línea marrón), en disolución de KOH 0,1M saturada en O₂ a 5mV·s⁻¹ y 1600rpm.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

El procedimiento descrito muestra la síntesis de materiales carbonosos dopados con nitrógeno que actúan como electrocatalizadores en la reacción de reducción de oxígeno con alto rendimiento.

Dicho tratamiento se lleva a cabo en un horno tubular horizontal mediante un calentamiento gradual desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada para posteriormente mantener esa temperatura constante en el tiempo. Los tratamientos térmicos se realizaron en presencia de una atmosfera inerte. Previo al tratamiento, se mantuvo una purga durante una hora para todas las corrientes de gases.

En este sentido, a continuación, se describen los elementos comunes a todos los ejemplos aquí presentados para ilustrar la invención.

El precursor empleado en todos los ejemplos, mostrados a continuación, se introduce en una navicilla de cuarzo donde se distribuye homogéneamente. La navicilla de cuarzo tiene una extensión de 10cm de longitud y 1cm de anchura.

Un horno tubular cerrado herméticamente es elegido en este estudio como modelo de aporte y control de temperatura para los tratamientos térmicos. Su diámetro es de 4cm, mientras que abarca 60cm de longitud.

35

La navecilla es introducida en el interior del horno y la temperatura es controlada mediante el uso de un termopar, introducido a 1cm del centro de la navecilla, es decir, en un punto cercano al centro de la navecilla.

5 Previo al tratamiento térmico se realiza previamente una purga de una hora con el gas inerte con el objetivo de controlar con exactitud la atmósfera empleada en los tratamientos térmicos y reducir al mínimo la probabilidad de impurezas en la atmósfera del tratamiento térmico. Para esta purga el flujo empleado es de 100mL/min. El gas inerte empleado fue el argón, aunque podrían utilizarse otros gases inertes.

10

El tratamiento térmico de la PANI o derivados de ésta a temperaturas superiores a 1100°C se llevó a cabo con un calentamiento gradual de 5°C/min hasta la temperatura máxima objetivo donde se mantiene constante durante una hora. El flujo en el calentamiento gradual se encuentra, preferentemente, comprendido entre 100 y 200 mL/min. El tiempo en el que la temperatura se mantiene constante es escogido debido a estudios termogravimétricos que demostraron que tras veinte minutos a dicha temperatura no se producían cambios másicos. A fin de asegurar estos valores constantes se decide emplear un tiempo tres veces mayor, para un total de una hora a temperatura objetivo, es decir, el tiempo se encuentra comprendido entre 20 y 60 minutos.

20

Una vez finalizado el tratamiento térmico el enfriamiento se produce de forma gradual hasta temperatura ambiente, manteniendo hasta este momento la atmosfera controlada. Esto se realiza con el objetivo de evitar cualquier alteración del material debido a factores externos no asociados con la atmósfera y temperatura empleada en el proceso de carbonización.

25

De esta forma, tal como se ha adelantado anteriormente, se obtiene un material carbonoso cuya composición en porcentaje atómico es de al menos un 90% en C; entre un 1 y 3% en N; inferior a un 2% en H; y entre un 4 y 6 % en O. Este material carbonoso obtenido tiene una excelente actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno, en la que el potencial de inicio de reacción, el potencial a mitad de onda y la densidad de corriente límite son similares o superiores a la del catalizador de platino comercial, mostrando además una electrocatálisis selectiva hacia una reducción directa a agua, donde el H₂O₂ queda reducido hasta valores cercanos al 0% en el intervalo útil de las pilas de combustible. Además, presenta alta resistencia al envenenamiento con metanol y su estabilidad supera significativamente a la del catalizador comercial basado en platino.

35

- Con el material carbonoso ya sintetizado y a fin de estudiar su actividad electrocatalítica estos materiales se sometieron a caracterización vía electrodo rotatorio de disco-anillo (RRDE). Como electrodo de trabajo fue empleado un electrodo equipado con un disco de carbón vítreo (5,61mm de diámetro) y un anillo de platino, como contraelectrodo un alambre de platino y como electrodo de referencia un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) sumergido en el electrolito de trabajo. La cantidad de catalizador empleada fue optimizada, alcanzando la densidad de corriente límite más alta para 120µg. Por lo tanto, el disco de carbón vítreo se modificó con las muestras empleando 120µL de una suspensión de 1mg/mL (20% isopropanol, 0,02% Nafion®), obteniendo finalmente, una carga de catalizador de 0,48mg/cm². El electrolito empleado en el estudio consistió en KOH 0,1M. La producción de subproducto (H₂O₂) formado y la actividad catalítica de todos los materiales carbonosos sintetizados en las condiciones previamente mostradas se muestran en la Figura 2a y Figura 2b, respectivamente.
- 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 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- o calculados -ecuación Koutecky-Levich)	Referencia/ Antecedente
PANI_1100	0.94	0.85	5.4	3.9 (RRDE)/ 4.0 (KL)	Presente Invención
PANI_1200	0.93	0.84	5.8	3.9 (RRDE)/ 4.0 (KL)	Presente Invención
Cop_Pip/ani_1100	0.94	0.85	6.5	3.9 (RRDE)/ 4.0 (KL)	Presente Invención
20wt% Pt/Vulcan	0.98	0.84	5.4	4.0 (RRDE) / 4.0 (KL)	Catalizador comercial
PANId_O2_800	0.75	0.66	5.2	3.0 (RRDE)	J. Quílez-Bermejo et al, Carbon, 2017 (119) 62.
NCMK-900	0.91	0.79	5.4	3.9 (RRDE)/ 3.9 (KL)	J. Xu et al, Nanotechnology, 2017 (28) 10
N-RG-O 1000°C	0.96	0.82	5.8	3.9 (KL)	J. Huang et al, Carbon, 2017 (124) 34.

PANI	0.90	0.77	5.0	3.2 (KL)	S. Jiang et al, Electrochim. Acta, 2015 (174) 826
PDMC800	0.85	-	Sin observar ni alcanzar	3.2 (KL)	S. Jiang et al, Electrochim. Acta, 2015 (174) 826.
PDI-900/GC	0.82	0.75	Sin observar ni alcanzar	3.9 (KL)	R. Liu et al, Angew. Chemie, 2010 (49) 2565.
g-C3N4@CMK-3	0.88	-	Sin observar ni alcanzar	4 (KL)	Y. Zheng et al, J. Am. Chem. Soc., 2011 (133) 20116

Tabla 1

5 EJEMPLO 1: TRATAMIENTO TÉRMICO DE POLIANILINA Y SU ESTUDIO ELECTROCATALÍTICO EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO.

La PANI utilizada para ilustrar esta invención fue sintetizada mediante vía química (el procedimiento de síntesis viene explicada en la descripción de esta invención).

10 El tratamiento térmico se realizó a partir de un calentamiento gradual de 5°C/min, típico de los hornos convencionales hasta temperaturas comprendidas entre 600 y 1200°C. La atmósfera empleada en este estudio es de nitrógeno puro. La masa de precursor (PANI) empleada en el tratamiento térmico fue de 150mg.

15 Además, el material carbonoso resultante de la carbonización de la PANI posee una alta capacidad de dispersión en medio acuoso, hecho que facilita la formación de suspensiones para la posterior preparación del catalizador. Estas suspensiones se mantienen estables durante un largo periodo de tiempo, haciendo práctica la conformación de los electrodos.

20 El rendimiento de la pirólisis es un parámetro importante en la síntesis de materiales desde un punto de vista económico-industrial. La Figura 1 recoge los rendimientos de las carbonizaciones realizadas a diferentes temperaturas. Es observable como este rendimiento decrece conforme la temperatura del tratamiento térmico aumenta, hasta alcanzar un valor estable en torno a 1100°C. En ese momento el rendimiento de la pirólisis alcanza un 28%.

25 Este rendimiento se puede considerar alto al compararlo con la pirólisis de otros precursores, los cuales llegan a alcanzar valores inferiores al 10%. Este resultado hace de la síntesis de estos materiales un procedimiento experimental altamente eficiente.

Por otro lado, la Figura 2 muestra los resultados del estudio en electrodo rotatorio de disco-anillo. Cuando se emplea una temperatura superior a 1000°C en el tratamiento térmico, ocurre un cambio significativo en los materiales carbonosos finales. En concreto, por encima de 5 1100°C estos materiales adquieren una actividad catalítica casi idéntica a la del catalizador comercial de platino (Figura 2b) tanto en potencial de inicio de reacción como en densidad de corriente límite, lo que los convierte en unos claros candidatos a sustituir el platino en las pilas de combustible. Otro aspecto a tener en cuenta es el número de electrones, estrechamente relacionado con el rendimiento en peróxido de hidrógeno (Figura 2a), el cual se ha reducido 10 hasta valores menores al 5% en el intervalo útil de las pilas de combustible (0,6-1,0V vs RHE) lo que previene la formación de subproductos perjudiciales para la vida de las pilas de combustible.

De la Figura 2 es también posible observar como el aumento de la temperatura del tratamiento 15 térmico a valores superiores a 1100°C genera una mejora en la actividad catalítica del material sintetizado.

EJEMPLO 2: ESTUDIO DE ESTABILIDAD Y RESISTENCIA AL METANOL.

Otro objetivo de esta invención es que la excelente actividad catalítica que muestran los 20 materiales sintetizados se mantenga estable durante un largo periodo de tiempo. Por esto, a fin de demostrar la mayor estabilidad de los materiales carbonosos, se ha realizado un estudio cronoamperométrico a 0,65 V vs RHE en KOH 0,1M del material PANI_1100 y de un catalizador comercial al 20% Pt/Vulcan a modo comparativo (Figura 3). En el estudio de estabilidad el test cronoamperométrico se ha realizado durante dos horas, donde se observa 25 una clara mejora en la estabilidad del material sintetizado por esta invención (95%) en comparación con el catalizador comercial de platino (87%). A fin de demostrar también su resistencia al metanol, tras las dos horas de estudio de estabilidad, se añadió MeOH hasta una concentración en disolución de trabajo 1M. El catalizador sintetizado continuó trabajando sin pérdida de su actividad catalítica (Figura 3). Sin embargo, cuando este estudio se ha 30 realizado sobre el catalizador de platino, éste rápidamente se envenena y pierde la totalidad de su actividad catalítica en presencia de metanol.

La excelente actividad catalítica obtenida, su alta estabilidad y resistencia al envenenamiento con metanol hacen de ellos una opción muy viable para su uso como electrocatalizadores de 35 la reacción de reducción de oxígeno.

EJEMPLO 3: TRATAMIENTO TÉRMICO DE UN COPOLÍMERO DE PIPERAZINA-ANILINA EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

El ejemplo 3 ilustra la posibilidad de emplear copolímeros que contengan anilina en lugar de PANI. La síntesis del copolímero también fue realizada atendiendo a las etapas explicadas en la descripción de la síntesis de PANI. Para ello, las concentraciones de polimerización empleadas en la síntesis fueron piperazina:anilina 5:1.

El tratamiento térmico de este copolímero se realizó mediante un calentamiento gradual (5°/min) hasta una temperatura de 1100°C en atmósfera de nitrógeno puro a fin de demostrar que la copolimerización de diferentes monómeros, siendo uno de ellos anilina, también puede resultar en materiales carbonosos con excelente electroactividad catalítica.

El rendimiento de la carbonización del copolímero es de un 18%, lo que hace de la PANI un precursor más viable y eficaz en la síntesis de electrocatalizadores en la reacción de reducción de oxígeno.

De nuevo, estos materiales carbonosos ricos en nitrógeno muestran una elevada actividad (Figura 4), próxima a la del catalizador comercial de platino y muy parecida a los obtenidos por el tratamiento térmico a 1100°C de anilina como único monómero de la polimerización.

Estos resultados sugieren que la presencia de anilina en el polímero es determinante para la obtención de una excelente actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno. Sin embargo, el uso de otros monómeros puede conllevar pequeñas variaciones en el rendimiento de la carbonización.

EJEMPLO 4: TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA POLIANILINA A 1100°C EN ATMÓSFERA DE ARGÓN.

En el presente ejemplo, el tratamiento térmico en presencia de un gas noble pesado lleva como objetivo reducir la probabilidad de entrada de aire y comprobar que la alta actividad, de los materiales obtenidos en atmósfera de nitrógeno, no se debe a la atmósfera utilizada durante el tratamiento. De este modo, se realizó un calentamiento gradual a 5°C/min hasta una temperatura de 1100°C en atmósfera de argón. El rendimiento del tratamiento térmico fue idéntico al obtenido por atmósfera de nitrógeno.

En este sentido, el material carbonoso sintetizado fue estudiado mediante electrodo rotatorio de disco-anillo. Es aquí donde se demostró que, efectivamente, no existen diferencias entre

el uso de ambas atmósferas (Figura 5) y que, por ende, mantienen su propiedad inerte durante todo el intervalo de temperaturas estudiado en el tratamiento térmico. La excelente actividad catalítica se sigue obteniendo a partir del tratamiento térmico de PANI y derivados de este en presencia de una atmósfera de argón puro, lo que descarta cualquier posible influencia de la atmósfera en el material resultante y sus propiedades.

EJEMPLO 5: TRATAMIENTO TÉRMICO DE POLIANILINA A 1100°C CON UNA VELOCIDAD DE CAUDAL SUPERIOR.

El objetivo del ejemplo 5 es ilustrar que la relación masa/caudal no influye en la obtención de excelentes catalizadores. Para este ejemplo se ha empleado la misma masa de 150mg de PANI y un flujo de 200mL/min. La nomenclatura utilizada para describir el material sintetizado con un flujo de 200mL/min fue PANI_2N2_1100.

El rendimiento de la carbonización fue de 27% frente al 28% del tratamiento térmico con un flujo de 100mL/min. En otras palabras, la relación masa/caudal no modifica el rendimiento final de pirólisis.

En el estudio de electrodo rotatorio de disco-anillo recogido en la Figura 6, se puede observar como no existen diferencias entre ambas muestras y que, en consecuencia, se puede decir que la modificación de la relación masa/caudal no afecta a la actividad catalítica final de los materiales sintetizados por esta invención.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de síntesis de materiales carbonosos para su aplicación como electrocatalizadores, donde no se requiere del uso de materiales de plantilla o de sacrificio, y donde se obtiene un material utilizable como electrocatalizador de la reacción de reducción de oxígeno que sucede en el cátodo de las pilas de combustible, que comprende los siguientes pasos:
- a) introducción de un precursor en polvo consistente en un copolímero rico en nitrógeno en el que se mantiene como unidad monomérica la anilina en una navecilla donde se distribuye homogéneamente;
 - b) introducción de la navecilla en un horno cerrado herméticamente;
 - c) purga del horno con gas inerte;
 - d) calentamiento del horno de forma gradual hasta una temperatura superior a 1100°C;
 - e) mantenimiento de dicha temperatura constante;
 - f) enfriamiento gradual hasta temperatura ambiente, manteniendo hasta este momento la atmosfera controlada; y
 - g) obtención del material carbonoso sintetizado en polvo.
- 2.- Procedimiento de síntesis de materiales carbonosos para su aplicación como electrocatalizadores, según la reivindicación 1, que se caracteriza por que la navecilla es de cuarzo.
- 3.- Procedimiento de síntesis de materiales carbonosos para su aplicación como electrocatalizadores, según la reivindicación 1, que se caracteriza por que el horno es tubular.
- 4.- Procedimiento de síntesis de materiales carbonosos para su aplicación como electrocatalizadores, según la reivindicación 1, que se caracteriza por que temperatura en el horno es controlada por medio de un termopar introducido en un punto cercano al centro de la navecilla.
- 5.- Procedimiento de síntesis de materiales carbonosos para su aplicación como electrocatalizadores, según la reivindicación 1, que se caracteriza por que la purga se realiza a un flujo de al menos 100mL/min.

- 6.- Procedimiento de síntesis de materiales carbonosos para su aplicación como electrocatalizadores, según la reivindicación 1, que se caracteriza por que el tiempo de la purga es de 60 minutos.
- 5 7.- Procedimiento de síntesis de materiales carbonosos para su aplicación como electrocatalizadores, según la reivindicación 1, que se caracteriza por que el gas inerte es argón puro.
- 8.- Procedimiento de síntesis de materiales carbonosos para su aplicación como electrocatalizadores, según la reivindicación 1, que se caracteriza por que el calentamiento del horno de forma gradual se realiza con una rampa de 5°C/min.
- 10 9.- Procedimiento de síntesis de materiales carbonosos para su aplicación como electrocatalizadores, según la reivindicación 1, que se caracteriza por que el flujo empleado en el calentamiento gradual del tratamiento térmico está comprendido entre 100 y 200 mL/min.
- 15 10.- Procedimiento de síntesis de materiales carbonosos para su aplicación como electrocatalizadores, según la reivindicación 1, que se caracteriza por que la temperatura obtenida tras el calentamiento gradual se mantiene constante durante un tiempo comprendido entre los 20 y 60 minutos.
- 20 11.- Material carbonoso obtenido a partir de un procedimiento según lo definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que su composición en porcentaje atómico comprende al menos un 90% en C; entre un 1 y 3% en N; inferior a un 2% en H; y entre un 4 y 6% en O.
- 25

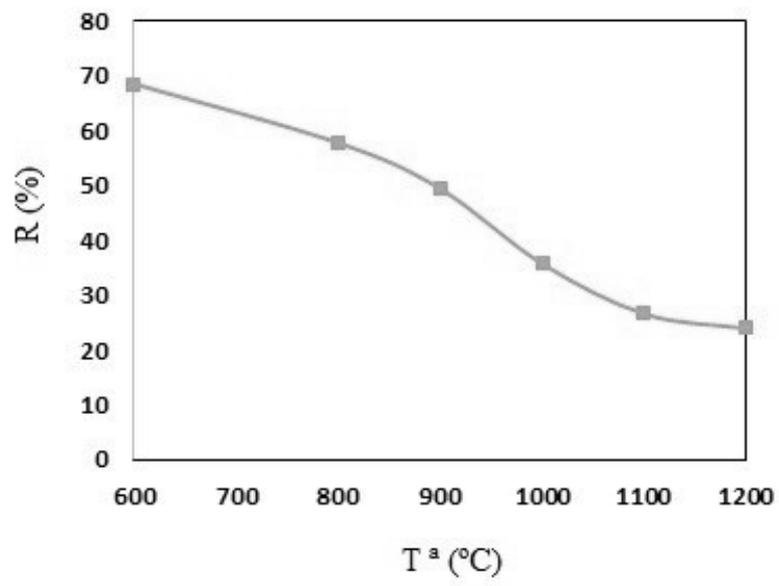


FIG.1

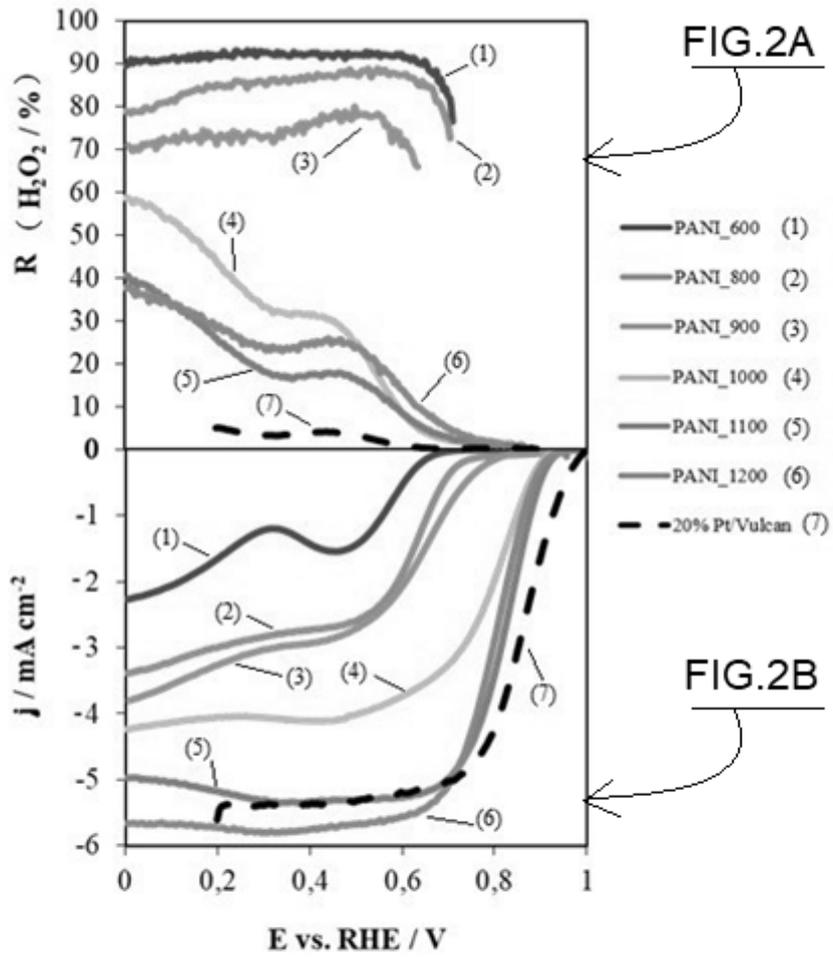


FIG.2

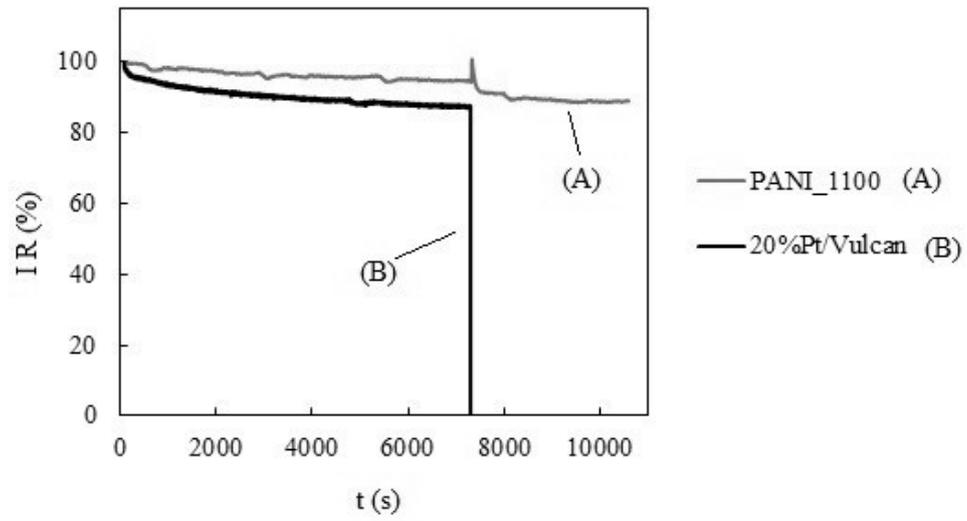
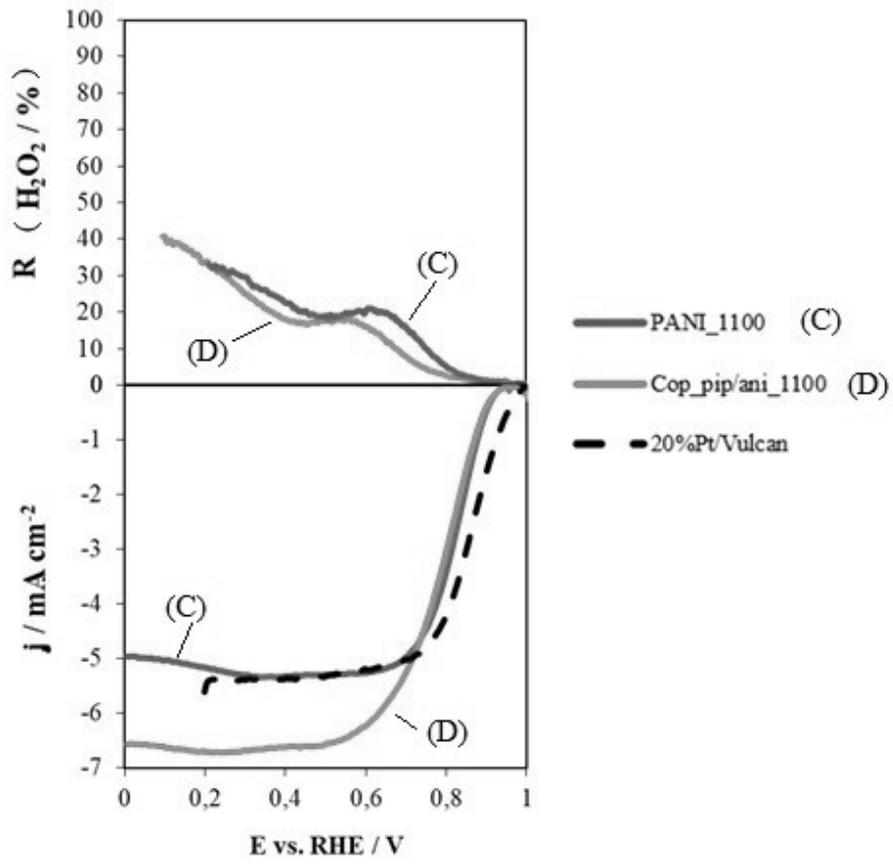
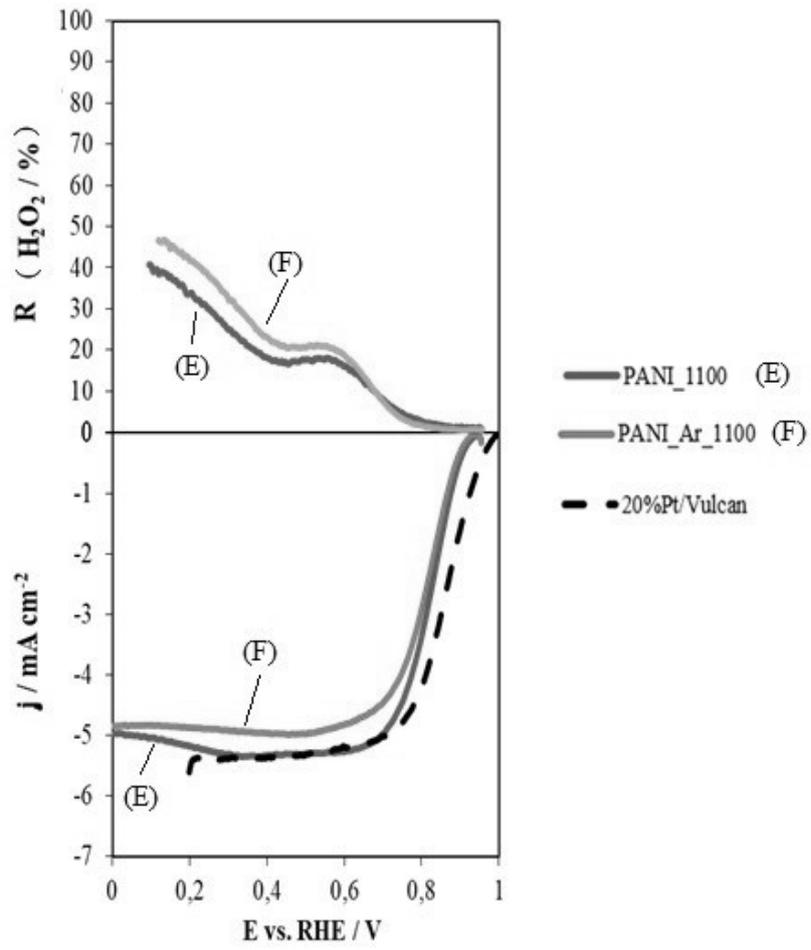


FIG.3

**FIG.4**

**FIG.5**

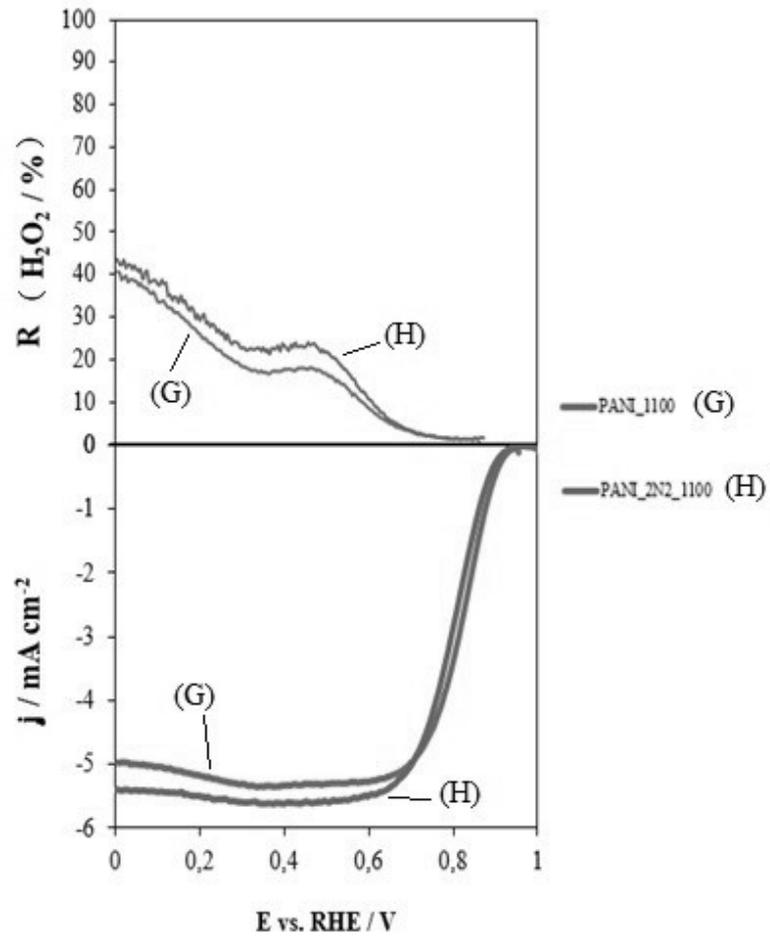


FIG.6