

TRANSFORMACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS EN ENERGÍA LIMPIA Y SOSTENIBLE - CÓMO LA BIOMASA PUEDE REVOLUCIONAR LA INDUSTRIA DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

CONTACT DETAILS:

Relaciones con la Empresa
Oficina de Transferencia de Resultados de la Investigación-OTRI
Universidad de Alicante
Tel.: +34 96 590 99 59
Email: areaempresas@ua.es
<http://innoua.ua.es>

ABSTRACT

El grupo de investigación de *Materiales Carbonosos y Medio Ambiente* (MCMA) de la Universidad de Alicante ha desarrollado un nuevo método para obtener materiales electrocatalíticos en polvo de alta calidad a partir de residuos agrícolas.

El procedimiento es muy sencillo, es fácil de escalar a nivel industrial, tiene un bajo coste de fabricación y los materiales obtenidos se caracterizan porque tienen una gran durabilidad y selectividad hacia la reacción de reducción de oxígeno, razones por las que se pueden convertir en candidatos muy prometedores para reemplazar a los actuales catalizadores comerciales basados en platino para utilizarlos en las pilas de combustible.

Se buscan empresas interesadas en adquirir esta tecnología para su explotación comercial.



INTRODUCTION

El uso masivo de combustibles fósiles ha dado lugar a una crisis energética que demanda la evolución hacia una economía basada en energías renovables. Pese a que se han dado importantes pasos hacia la descarbonización del sistema energético, existen importantes limitaciones para su implementación en sectores como el transporte, que es el segundo mayor causante de emisiones de CO₂ y el mayor responsable del aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero en los últimos años.

El uso de baterías en algunos sectores del transporte no es tecnológicamente viable, por lo que el desarrollo de tecnología para la generación y consumo de energía renovable mediante hidrógeno verde es fundamental. Además, el hidrógeno es un potencial vector energético porque puede ser producido a partir de energías renovables, almacenado durante largos periodos de tiempo y, posteriormente, consumido para producir electricidad. En esta aplicación, las pilas de combustible juegan un papel muy relevante.

El consumo de hidrógeno verde vía electroquímica mediante pilas de combustible tiene una elevada eficiencia respecto a la combustión. No obstante, actualmente no es una realidad debido a la gran cantidad de platino (metal noble escaso y caro) necesario en el catalizador (0,2-0,4 mgPt·cm⁻²) para la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo. Además, la aglomeración de las nanopartículas metálicas durante su uso provoca una importante reducción de la actividad catalítica de la pila de combustible con el tiempo de trabajo, lo que acorta su vida útil.

Las pilas de combustible más desarrolladas son las de membrana polimérica de intercambio protónico de baja temperatura, aunque últimamente se están desarrollando pilas de combustible en medio básico, ya que la actividad de los materiales basados en metales no nobles es superior en medio alcalino que en medio ácido.

Los materiales carbonosos dopados con nitrógeno y sitios metálicos tienen un gran potencial en electrocatálisis, mejorando la actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno. Además, las especies bimetalicas son de gran interés, ya que pueden presentar actividades superiores a lo metales de los que se compone debido a efectos sinérgicos.

A día de hoy, la preparación de materiales carbonosos para aplicaciones electrocatalíticas que utilizan como precursor residuos de biomasa tienen una importante limitación, ya que todos estos procedimientos necesitan procesos de lavado del catalizador en medio ácido, en agua o en disolventes orgánicos. Estos procesos de lavado tienen un importante coste económico y ambiental, lo que dificulta su escalado industrial. Además, normalmente durante su preparación se aplica más de un tratamiento térmico a elevada temperatura, lo que supone un importante gasto energético y económico.

Por tanto, ninguna de las estrategias conocidas hasta la fecha ha resuelto el problema de conseguir catalizadores de bajo coste basados en residuos agrícolas (biomasa) con una actividad catalítica y durabilidad suficiente como para remplazar los actuales catalizadores de platino en la reacción de reducción del oxígeno y cuya síntesis pueda ser extendida de forma simple a escala industrial.

TECHNICAL DESCRIPTION

Con la finalidad de resolver los problemas descritos anteriormente, se ha desarrollado un **nuevo método de síntesis de materiales carbonosos de bajo coste y con excelentes propiedades electrocatalíticas utilizando residuos agrícolas** (biomasa) para su uso en pilas de combustible en medio alcalino.

El procedimiento comprende las siguientes **etapas**:

- 1) Introducir en un autoclave los siguientes compuestos (en una determinada proporción):
 - El precursor de biomasa (molido a un tamaño de partícula específico).
 - Un precursor de nitrógeno.
 - Un precursor de un metal de transición (distinto a los metales del grupo del platino).
 - Agua como disolvente (para conseguir una distribución homogénea entre todos los compuestos anteriores).
- 2) Introducir el autoclave en una estufa a una determinada temperatura durante un tiempo concreto.
- 3) Enfriar hasta temperatura ambiente.
- 4) Introducir el producto obtenido en la etapa anterior, distribuido de forma homogénea, en un horno cerrado herméticamente.
- 5) Calentar el horno de forma gradual hasta una determinada temperatura con un flujo de gas inerte.
- 6) Mantener la temperatura alcanzada en el punto 5) constante durante un determinado tiempo.
- 7) Enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo la atmósfera inerte.
- 8) Tras este proceso se obtiene el material carbonoso en forma de polvo fino (electrocatalizadores).

La **biomasa de partida** puede ser **cualquier residuo agrícola**, por ejemplo: cáscaras de almendras, huesos de aceitunas, huesos de melocotones, madera, serrín, cascarilla de cacao, residuos de la industria marisquera, etc.

El **precursor de nitrógeno** puede ser un **compuesto de nitrógeno**, tal como: urea, melamina, dicianodiamida, etc.

Los **precursores de metales de transición** son abundantes en la corteza terrestre, y pueden ser **compuestos metálicos**, por ejemplo: una sal inorgánica o una sal orgánica del metal, tal como un oxalato de hierro, cobalto, níquel, etc. En ningún caso, se utilizan metales del grupo del platino, entre ellos: iridio, osmio, paladio, platino, rodio y rutenio.

Como **gas inerte** se puede usar nitrógeno o argón.

Los electrocatalizadores obtenidos presentan áreas superficiales específicas superiores a $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La temperatura de síntesis tiene un impacto muy significativo en la actividad catalítica y en la selectividad de los compuestos carbonosos obtenidos, de modo que, controlando esta variable, se pueden conseguir valores de actividad catalítica comparables a los electrocatalizadores comerciales basados en nanopartículas de platino.

Del mismo modo, resulta clave utilizar un determinado precursor de nitrógeno para alcanzar altas prestaciones, obteniendo compuestos carbonosos con una actividad y selectividad similar a la de los catalizadores comerciales de platino.

Por lo tanto, controlar todos estos factores resulta esencial para obtener materiales carbonosos con excelentes propiedades electrocatalíticas, y el grupo de investigación es experto en ello.

A continuación, se muestran los **resultados obtenidos** en algunos ensayos para estos novedosos electrocatalizadores (véase Figuras 1, 2, 3 y 4):

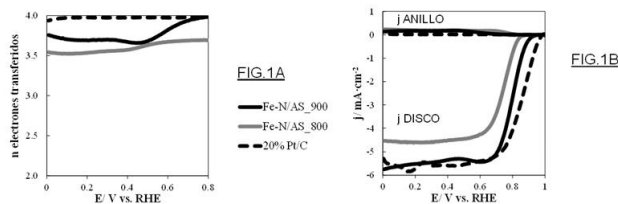


Figura 1: (A) Número de electrones transferidos, y (B) Curvas de voltamperometría de barrido lineal, a diferentes temperaturas.

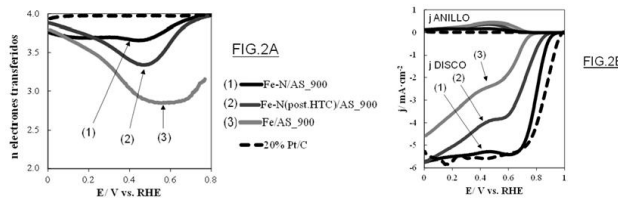


Figura 2: (A) Número de electrones transferidos, y (B) Curvas de voltamperometría de barrido lineal, modificando el precursor de nitrógeno.

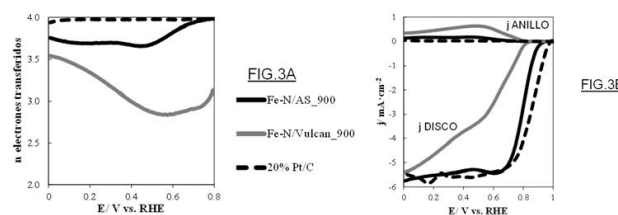


Figura 3: (A) Número de electrones transferidos, y (B) Curvas de voltamperometría de barrido lineal, utilizando biomasa o negro de carbón Vulcan.

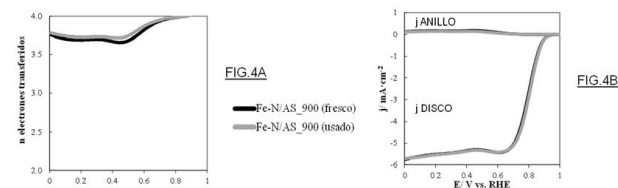


Figura 4: Estudio de durabilidad donde se muestra: (A) Número de electrones transferidos, y (B) Curvas de voltamperometría de barrido lineal, para el catalizador fresco y usado tras 200 ciclos de trabajo.

TECHNOLOGY ADVANTAGES AND INNOVATIVE ASPECTS

VENTAJAS DE LA TECNOLOGÍA

A continuación, se enumeran las principales ventajas de este novedoso procedimiento:

- 1) Es más **sencillo** y tiene **menos etapas** que los procedimientos utilizados actualmente.
- 2) El desarrollo de **porosidad** y la **funcionalización superficial** se lleva a cabo en un único paso.
- 3) **No** requiere **equipamiento especial**: los equipos utilizados están disponibles en el mercado y son asequibles económicamente para cualquier laboratorio o industria.
- 4) Se obtienen catalizadores **en polvo fino**, por lo que son fáciles de manejar y de dispersar en medio acuoso a temperatura ambiente, lo que facilita su conformación como electrodos. Además, las suspensiones preparadas se mantienen **estables** en el tiempo.
- 5) Los precursores utilizados son muy **económicos y abundantes**, entre ellos:
 - Residuos agrícolas o cualquier tipo de biomasa vegetal (cáscaras de almendras, de coco, de cacao, huesos de aceitunas, de melocotones, de dátiles, de ciruelas, etc.).
 - Metales de transición, tales como: hierro, cobalto, níquel, etc.
- 6) **No** se utilizan metales del grupo del **platino**, entre ellos: iridio, osmio, paladio, platino, rodio y rutenio.
- 7) El **coste final** de los materiales preparados es muy **inferior** al de los catalizadores comerciales basados en platino.
- 8) El procedimiento puede ser **fácilmente escalado** a nivel industrial.
- 9) Los materiales carbonosos obtenidos presentan elevadas **prestaciones físico-químicas y mecánicas**:
 - Son muy estables (como los catalizadores comerciales).

- Se alcanzan actividades electrocatalíticas similares a los electrocatalizadores comerciales de platino en la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino.
- Presentan una excelente durabilidad tras numerosos ciclos de reacción (200 ciclos).
- Son muy robustos, ya que no se desactivan tras los exigentes ensayos de durabilidad a los que han sido sometidos.
- Se caracterizan por su elevada selectividad para formar agua mediante el mecanismo de transferencia de cuatro electrones por molécula de oxígeno.
- Se evita la formación de subproductos como el peróxido de hidrógeno, que limita el rendimiento energético y es perjudicial para el funcionamiento de las pilas de combustible.
- Presentan áreas superficiales específicas superiores a $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

10) No se utilizan **agentes activantes convencionales**.

11) Los materiales carbonosos obtenidos **no** contienen **residuos** (formados generalmente en el proceso de activación convencional).

12) Sólo se requiere una **única etapa a elevada temperatura**.

13) **No** precisan subsecuentes etapas de **lavado** del catalizador.

14) El procedimiento tiene un bajo impacto ambiental, es **sostenible** y respetuoso con el medioambiente.

15) Permite reducir de la dependencia de combustibles fósiles y disminuir la huella de carbono, lo que contribuye a la transición hacia una economía basada en **energías renovables**.

16) El método de síntesis es **versátil**, pudiendo ser aplicado a otras reacciones electroquímicas de interés mediante la modificación del precursor metálico, o mediante la introducción de otros metales en forma de aleaciones.

17) El método de síntesis tiene un **alto rendimiento**.

18) Estos materiales son muy adecuados para **reemplazar** a los electrocatalizadores de **platino** en las pilas de combustible de baja temperatura en medio alcalino.

ASPECTOS INNOVADORES DE LA TECNOLOGÍA

La principal innovación radica en la **utilización de residuos agrícolas** (biomasa) para obtener materiales carbonosos de bajo coste y excelentes propiedades electrocatalíticas para reemplazar a los actuales catalizadores comerciales basados en platino en la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino en las pilas de combustible.

Además, la presente invención se diferencia de los actuales métodos de síntesis en dos aspectos fundamentales:

- 1) No se emplean agentes activantes convencionales que impliquen posteriores etapas de lavado. De este modo, esta invención proporciona un método de síntesis más sencillo.
- 2) La activación química del precursor carbonoso y la incorporación de los sitios activos se realiza durante el mismo tratamiento térmico, utilizando la cantidad justa de los precursores metálicos y de nitrógeno.

Por otra parte, a diferencia de esta invención, los actuales métodos de síntesis requieren varias etapas de lavado, lo que encarece el precio de los catalizadores y contribuye al deterioro del medioambiente.

Mediante la selección adecuada de los precursores metálicos (por ejemplo, metales como el hierro), de nitrógeno y con los residuos apropiados de biomasa, se pueden conseguir catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino con **prestaciones similares a los catalizadores comerciales de platino**.

Además, es importante destacar que en este novedoso procedimiento de síntesis:

- No se precisan etapas de lavado (con agua, disoluciones ácidas o disolventes orgánicos) tras el tratamiento térmico, lo que reduce el impacto medioambiental y el coste de fabricación.
- Sólo se requiere un único tratamiento térmico a elevada temperatura.

CURRENT STATE OF DEVELOPMENT

Estos novedosos electrocatalizadores (*véase Imagen 1*) se han sintetizado con **éxito a nivel laboratorio**. Esta tecnología se encuentra en un **TRL = 4** (*Technological Readiness Level*).



Imagen 1: Electrocatalizadores sintetizados en forma de polvo fino y soportes sobre los que se depositan, respectivamente.

A continuación, se relacionan los **parámetros cinéticos** obtenidos para estos nuevos electrocatalizadores para la reacción de **reducción de oxígeno en medio alcalino** obtenidos a partir de cáscara de almendra, cuyos valores son similares a los obtenidos por los electrocatalizadores de platino comerciales:

- Potencial de inicio de reacción = 0.92 V vs. RHE.
- Potencial a mitad de onda = 0.79 V vs. RHE.
- Densidad de corriente límite similar a la de un electrocatalizador basado en platino.
- Número de electrones en potenciales útiles de la pila de combustible (0,6-1,0 V vs. RHE) entre 3,8-4,0 RRDE (correspondiente a la formación de prácticamente agua como único producto, evitando la formación de subproductos como el peróxido de hidrógeno (inferior al 5%), que limitan el rendimiento energético y es perjudicial para el funcionamiento de las pilas de combustible).

Como se puede observar en los ensayos realizados, se han obtenido resultados muy prometedores en la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino, lo que indica que los materiales carbonosos obtenidos a partir de residuos de biomasa presentan una **excelente actividad catalítica** y una **durabilidad comparable a la de los catalizadores comerciales basados en platino**, lo que los hace muy adecuados para su uso en pilas de combustible.

Por otra parte, los materiales obtenidos se han caracterizado mediante diversas técnicas, como microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de rayos X y espectroscopía Raman, lo que ha permitido conocer su estructura y su composición.

MARKET APPLICATIONS

La presente invención se enmarca en los sectores **energético** y de **economía circular**. Concretamente, se centra en la utilización de residuos agrícolas (biomasa) para obtener **materiales carbonosos de altas prestaciones** (electrocatalizadores) para las **industrias que fabrican o utilizan pilas de combustible**.

Esta tecnología permite obtener materiales carbonosos exentos de metales del grupo del platino, entre ellos: iridio, osmio, paladio, platino, rodio y rutenio, para su aplicación como **excelentes electrocatalizadores en la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo de la pila de combustible de membrana polimérica alcalina**.

Estos novedosos electrocatalizadores se presentan como **potenciales candidatos para reemplazar a los electrocatalizadores comerciales de platino** en la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino, disminuyendo así el coste total de las pilas de combustible de baja temperatura.

Sectores de interés:

1. **Energía:** esta tecnología puede ser utilizada para la producción y almacenamiento de energía renovable (distribuida y estacionaria) mediante hidrógeno verde, lo que contribuye a la descarbonización del sistema energético y a la reducción de emisiones de efecto invernadero.
2. **Transporte:** la tecnología puede ser utilizada en la fabricación de pilas de combustible para vehículos eléctricos, lo que contribuye a la transición hacia un transporte más sostenible y respetuoso con el medio ambiente.
3. **Industria Química:** la tecnología puede ser utilizada en la síntesis de productos químicos de interés comercial.
4. **Industria Farmacéutica:** la tecnología puede ser utilizada en la síntesis de moléculas farmacológicas de interés sanitario.
5. **Gestión de residuos:** la tecnología puede ser utilizada en la valorización de residuos de biomasa, lo que contribuye a la reducción de la cantidad de residuos que se envían a vertederos y a la disminución de la huella de carbono.

COLLABORATION SOUGHT

Se buscan empresas interesadas en adquirir esta tecnología para su **explotación comercial** mediante:

- Acuerdos de licencia de la patente.
- Desarrollo de nuevas aplicaciones.
- Acuerdos en materia de transferencia de tecnología y de conocimiento.

Perfil de empresa buscado:

- Fabricantes de catalizadores y electrocatalizadores para pilas de combustible.

INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS

La presente invención se encuentra protegida mediante **solicitud de patente**:

- *Título de la patente: "Procedimiento de síntesis de un material carbonoso y su uso como electrocatalizador, especialmente para la reducción de oxígeno".*
- *Número de solicitud: P202330583.*

• Fecha de solicitud: 12 de julio de 2023.

MARKET APPLICATION (4)

Agroalimentación y Pesca
Contaminación e Impacto Ambiental
Tecnología Química
Transporte y Automoción

TECHNICAL IMAGES (1)



Financiado por
la Unión Europea