

## Procesos sostenibles para la preparación de carbones activados dopados con nitrógeno con alta estabilidad

Jessica Chaparro-Garnica<sup>1</sup>, Jorge Sánchez-Carrasco<sup>1</sup>, Emilia Morallón<sup>2</sup>, Diego Cazorla-Amorós<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080, Alicante, España.

<sup>2</sup>Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080, Alicante, España.

jessica.chaparro@ua.es

Palabras clave: supercondensadores, residuos de biomasa, grupos funcionales nitrogenados, carbón activado, alta estabilidad.

### Introducción

El desarrollo de condensadores de doble capa eléctrica (EDLC) mejorando su densidad de energía presenta desafíos importantes. La durabilidad del EDLC está determinada principalmente por la estabilidad del electrolito. Sin embargo, la estabilidad del material del electrodo también es importante para la carga de alto voltaje [1], por lo que es necesario aplicar postratamientos costosos para acondicionar los materiales carbonosos a esta aplicación. Por lo tanto, es necesario implementar metodologías para la síntesis de materiales con alta estabilidad para su uso como electrodos de supercondensadores, con menores costos y mayor sostenibilidad. En cuanto a los costos, es importante modificar los procesos de postratamiento actuales, que generalmente aumentan el costo de estos materiales y tienen un alto impacto ambiental y utilizar otros métodos de estabilización en condiciones más suaves, como la funcionalización con nitrógeno de los materiales carbonosos [1,2]. Un estudio previo aplicó la metodología LCA para determinar los impactos ambientales de las diferentes etapas de un proceso para obtener carbones activados funcionalizados con nitrógeno utilizando residuos de biomasa como precursor [3]. Este estudio reveló que las principales fuentes de impactos ambientales a lo largo de la cadena de proceso provienen de las etapas de funcionalización y lavado, causados principalmente por el uso de compuestos orgánicos [2]. En este trabajo hemos estudiado la funcionalización de carbones activados preparados a partir de residuos de biomasa con grupos funcionales nitrogenados mediante una metodología en base acuosa que reduce los impactos ambientales del proceso.

### Experimental

El carbón activado se sintetizó por activación química con  $H_3PO_4$  utilizando residuos de cáscara de almendra (AS) como precursor. El tratamiento de activación se realizó a 550 °C en atmósfera de  $N_2$  (AS). Posteriormente, AS fue funcionalizado mediante una reacción orgánica en condiciones suaves para introducir grupos funcionales nitrogenados (N-AS DMF/PIRIDINA) [4]. Además, se realizaron modificaciones del proceso para evitar el uso de DMF, piridina y etanol y minimizar los impactos ambientales generados en la preparación de estos carbones activados (N-AS  $H_2O/KOH$ ). También se estudió la funcionalización de un carbón activado comercial que se emplea para fabricar electrodos de supercondensadores (YP50F). Los carbones activados se utilizaron como electrodos de EDLC en electrolito orgánico. La estabilidad de los supercondensadores se evaluó mediante 10000 ciclos galvanostáticos de carga-descarga a 1 A/g.

### Resultados y discusión

El carbón activado preparado tiene un área BET alta ( $>1800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) y una distribución de tamaños de poro con presencia de microporos y mesoporos. Después de la reacción de funcionalización, se alcanzan contenidos de nitrógeno entre ~2,0 % at. y ~1,0 % at., según el carbón activado y la ruta química empleada. La incorporación de N se produce en diferentes grupos funcionales y no modifica significativamente la porosidad de los carbones activados. Los carbones activados mostraron un buen comportamiento electroquímico como electrodos supercondensadores, mostrando los carbones activados funcionalizados mayor retención de capacidad. Es importante mencionar que la densidad de potencia y energía suministrada por el supercondensador basado en el carbón activado (N-AS  $H_2O/KOH$ ) son comparables con las del supercondensador basado en YP50F, aunque la temperatura de activación para N-AS  $H_2O/KOH$  fue 550°C.

### Conclusiones

Se ha desarrollado con éxito un proceso de funcionalización con grupos nitrogenados de carbones activados que evita el uso de compuestos orgánicos, permitiendo reducir los problemas ambientales generados en la preparación de estos materiales. La incorporación de nitrógeno por este método de funcionalización mejora la estabilidad electroquímica de los carbones activados derivados de residuos de biomasa. Es importante resaltar que la metodología de síntesis utilizada en este trabajo permite la conversión de residuos de biomasa en materiales carbonosos con gran potencial para su uso como electrodos en supercondensadores y utilizando un proceso con impacto ambiental reducido. Esta metodología se puede aplicar a cualquier

material carbonoso útil para aplicaciones en supercondensadores, lo que puede ser de gran relevancia desde un punto de vista tecnológico.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Proyecto MFA/2022/001 ("Este estudio forma parte del programa Materiales Avanzados y fue apoyado por MCIN con financiación de la Unión Europea NextGenerationEU (PRTR-C17.11) y de la Generalitat Valenciana").

### Referencias

- [1] Tagaya, T.; Hatakeyama, Y.; Shiraishi, S.; Tsukada, H.; Mostazo-López, M.J.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D., Nitrogen-Doped Seamless Activated Carbon Electrode with Excellent Durability for Electric Double Layer Capacitor. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020 167 060523
- [2] Chaparro-Garnica, J.; Salinas-Torres, D.; Mostazo-López, M. J.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. Biomass waste conversion into low-cost carbon-based materials for supercapacitors: A sustainable approach for the energy scenario. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2021, 880, 114899.
- [3] Chaparro-Garnica, J.; Guiton, M.; Salinas-Torres, D.; Morallón, E.; Benetto, E.; Cazorla-Amorós, D. Life Cycle assessment of biorefinery technology producing activated carbon and levulinic acid. *Journal of Cleaner Production* 2022, 380, 135098.
- [4] Mostazo-López, M. J.; Ruiz-Rosas, R.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. Nitrogen Doped Superporous Carbon Prepared by a Mild Method. Enhancement of Supercapacitor Performance. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016, 41 (43), 19691–19701.