

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 482**

21 Número de solicitud: 202330270

51 Int. Cl.:

H01M 4/52 (2010.01)
B01J 23/847 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C25B 11/091 (2011.01)
C25B 1/04 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

31.03.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.11.2024

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (55.0%)
Avda. Blasco Ibáñez, 13
46010 Valencia (Valencia) ES y
UNIVERSITAT JAUME I (45.0%)

72 Inventor/es:

ABARGUES LOPEZ, Rafael;
SAURA AVILÉS, Alejandro y
SIXTO GIMÉNEZ, Juliá

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

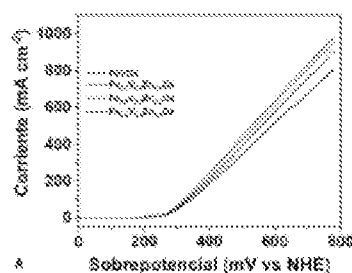
54 Título: **ELECTRODO ELECTROCATALÍTICO DE ÓXIDO MIXTO DE HIERRO-VANADIO, PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCIÓN Y SUS USOS EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

57 Resumen:

Se describe un electrodo electrocatalítico que comprende un film de recubrimiento sobre un sustrato base conductor de la electricidad que incluye dispersado en el film un óxido mixto, no-estequiométrico, que incluye una mezcla de hierro y vanadio, en una matriz metal-orgánica, cuya parte orgánica incluye el óxido mixto dispersado en ella. El electrodo electrocatalítico tiene aplicación para la producción de hidrógeno molecular.

También se describe un procedimiento para obtener el electrodo electrocatalítico y el uso del electrodo electrocatalítico para la producción mejorada de hidrógeno molecular mediante al menos hidrólisis del agua, electrólisis alcalina del agua, electrólisis alcalina por intercambio iónico, como electrodo selectivo y como electrodo para la oxidación compuestos orgánicos en disolución acuosa.

FIG 14



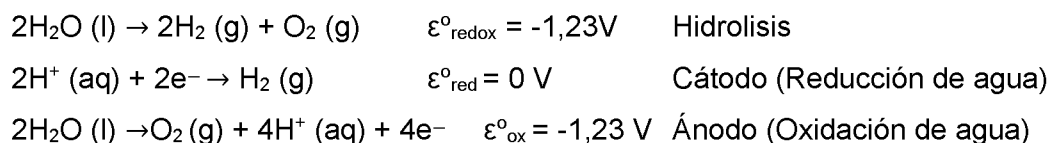
DESCRIPCIÓN**ELECTRODO ELECTROCATALÍTICO DE ÓXIDO MIXTO DE HIERRO-VANADIO,
PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCIÓN Y SUS USOS EN LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO****Campo de la invención**

5 La presente invención se enmarca en el campo de los electrodos electrocatalíticos o electrocatalizadores y sus recubrimientos electrocatalíticos. En particular, la invención proporciona un electrodo electrocatalítico de un óxido mixto que incluye hierro y vanadio para la producción de hidrógeno molecular.

10 Antecedentes de la invención

En la actualidad, cada vez es mayor la necesidad de generar energía limpia a partir de energías renovables.

15 Una de las fuentes es la generación H_2 a partir de la hidrólisis del agua. La hidrólisis del agua se realiza a temperatura ambiente por métodos electroquímicos con las siguientes reacciones:



20

La hidrólisis del agua por medios electroquímicos, denominada electrólisis, se desarrolla al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos, ánodo y cátodo. En el cátodo se produce la reducción de agua para generar H_2 (en inglés *Hydrogen Evolution Reaction*, HER) y en el ánodo se lleva a cabo la oxidación del agua para producir O_2 (en inglés *Oxygen Evolution Reaction*, OER). Sin embargo, la electrólisis del agua requiere una gran cantidad de energía extra en forma de sobrepotencial, con respecto al termodinámicamente necesario para llevarla a cabo que es de 1,23 V, debido a que es necesario superar la energía de activación de la reacción para que ésta ocurra. Para disminuir el sobrepotencial, habitualmente se utilizan electrocatalizadores cuya función es reducir la energía de activación y, en consecuencia, disminuyen el consumo energético para obtener H_2 y, por tanto, mejoran el rendimiento de la reacción.

30

La electrólisis alcalina (*Alkaline electrolysis*, AE) es adecuada tanto para la producción de oxígeno como para la producción de hidrógeno. Sin embargo, la electrólisis alcalina utiliza pHs altamente básicos tal como el KOH. Estos compuestos básicos son altamente corrosivos y generan problemas de mantenimiento del sistema porque el KOH es muy

35

sensible al CO_2 del aire del ambiente y forma K_2CO_3 el cual disminuye el pH, bloquea los canales de transferencia de iones y limita las densidades de corriente.

La electrólisis con membrana polimérica protónica (*Polymer electrolyte membrane*, PEM) requiere condiciones ácidas impuestas por la membrana de intercambio de protones (H^+), limitando el tipo de catalizadores a materiales de metales nobles y a componentes como los colectores de corriente de Ti recubiertos de Pt que son de coste elevado.

Una alternativa, aún en etapa pre-industrial, es la electrólisis con membranas de intercambio aniónicas (AEM). [I. Vincent, D. Bessarabov, *Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. Renew. Sust. Energy Rev.* 2018, 81, 1690–1704]. Estas membranas pueden transportar OH^- en lugar de H^+ . Sin embargo, los electrocatalizadores de membrana de intercambio aniónico (AEM) están todavía en desarrollo y necesitan mejoras significativas en varios aspectos como la eficiencia energética, estabilidad de la membrana y catalizador, facilidad de manejo y disminución de costes en la fabricación de celdas con catalizadores de membrana de intercambio aniónico que sean escalables a nivel industrial. También es deseable que los electrocatalizadores de membrana de intercambio aniónico sean capaces de trabajar a densidades de corriente significativamente mejoradas para ser una alternativa viable para la producción de hidrógeno.

Recientemente, se ha investigado en la obtención de electrodos anódicos para la oxidación de H_2O porque es el ánodo quien limita el rendimiento de la electrolisis del agua. En la reacción de oxidación del agua (ánodo) interviene mayor número de especies (4 electrones y 4 H^+) comparada con la reacción de reducción del agua (cátodo) (2 electrones y 2 H^+). En el cátodo existen sobrepotenciales muy bajos comparativamente con respecto a los del ánodo. Es el ánodo el que limita cinéticamente la reacción electroquímica para obtener oxígeno y, por tanto, también el que limita el rendimiento de la electrólisis del agua por electrocatálisis.

Los electrocatalizadores selectivos para la oxidación del agua con mejores rendimientos hasta la fecha incluyen óxidos de iridio (IrO_2) y óxidos de rutenio (RuO_2). Aunque estos óxidos sean también útiles para la reducción del agua, el elevado coste del rutenio e iridio, es una de las principales limitaciones para su implementación a escala industrial.

Por otro lado, existen catalizadores basados en óxidos de metales en estado sólido de menor coste a los de iridio y rutenio tales como CoPi, Co-Bi, CoOx, MnOx y NiOx. Sin embargo, la mayoría de estos óxidos alternativos al iridio y rutenio se depositan sobre el sustrato para obtener el electrocatalizador mediante técnicas químicas, electroquímicas, métodos físicos tal como *sputtering*, y métodos de deposición fotoquímica que son difícilmente escalables a nivel industrial y, por tanto, no viables para obtener hidrógeno molecular a escala industrial mediante estas técnicas químicas.

La patente CN103974769 divulga una técnica para la obtención de óxidos metálicos con fines catalíticos. Sin embargo, la técnica de deposición fotoquímica de compuestos metal-orgánicos (*photochemical metal-organic deposition* (PMOD)) empleada utiliza radiación ultravioleta (UV) y, por tanto, no viable para escalar a escala industrial. La técnica incluye depositar un precursor y después irradiarlo con luz UV hasta descomponer todo el material orgánico y formar metales en estado metálico que luego oxidan a elevadas temperaturas. El proceso de obtención elimina cualquier residuo orgánico de los óxidos formados, requiere de varias etapas, uso de luz UV y temperaturas elevadas, no siendo adecuado a escala industrial.

La patente EP0014596 divulga un método para obtener electrodos con recubrimientos catalíticos de óxidos metálicos mixtos. En particular, divulga óxidos de al menos dos metales obtenidos por descomposición térmica de compuestos organometálicos y un método para obtener electrodos con fines electrolíticos con un revestimiento que incluye dichos óxidos. El método tiene limitaciones para ser escalable a escala industrial. Además, la descomposición térmica tiene por objetivo oxidar los componentes metálicos a su forma de óxido. Por lo tanto, tampoco divulga una matriz metal-orgánica con presencia de parte orgánica.

La patente EP2220000 se refiere a óxidos de vanadio (V) dopados con hierro de fórmula $\text{Fe}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_5$, un proceso de obtención y sus usos, especialmente en microbaterías. El proceso requiere de una cámara de pulverización en la que los componentes de partida se pulverizan junto con una mezcla de gases a una determinada presión, también requiere de la aplicación de un potencial eléctrico entre el objetivo “V” y el sustrato y un potencial entre el objetivo “Fe” y el sustrato para la deposición. Cuando utiliza óxidos, los objetivos de V_2O_5 y Fe_2O_3 se someten a presión y se sinterizan a una temperatura de a 400°C durante 12 horas y luego a 600°C durante 10 horas hasta obtener un blanco denso con resistencia mecánica. Así pues, el tratamiento térmico también elimina cualquier presencia de material orgánico en el óxido obtenido.

Por tanto, hasta la fecha no se ha descrito, ni sugerido, la fabricación de nuevos óxidos metálicos en una matriz metal-orgánica capaces de producir hidrógeno, ni tampoco se ha descrito, ni sugerido la producción de hidrógeno mejorada con respecto al reformado de metano, el cual además tiene el inconveniente de dejar una importante huella de carbono.

Es deseable proporcionar energías limpias para combatir el cambio climático mediante la generación de H_2 capaces de producir hidrógeno con menor energía de activación de la reacción y al mismo tiempo no dejen huella de carbono. El H_2 tiene aplicación, por ejemplo, como combustible para la generación de electricidad en una pila de combustible, una solución muy prometedora por ser una energía completamente limpia y reciclable, pues su combustión genera H_2O como producto de la reacción, lo que evita la huella de carbono.

Por tanto, existe la necesidad de proporcionar un electrodo electrocatalítico o electrocatalizador mejorado para la producción de hidrógeno que supere al menos uno de los inconvenientes del estado de la técnica.

Descripción de la invención

A la vista del estado de la técnica, un objetivo de la presente invención es proporcionar electrocatalizadores mejorados basados en óxidos metálicos que sean de bajo coste, que puedan fabricarse mediante técnicas escalables a nivel industrial y cuyas técnicas sean también de bajo coste.

Así mismo, también es objetivo de la presente invención proporcionar nuevos electrocatalizadores que posean actividad catalítica mejorada, rendimientos de reacción adecuado y bajo consumo energético para producir hidrógeno molecular.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un electrocatalizador adecuado para la electrólisis del agua y electrólisis alcalina del agua (AE).

La presente invención también tiene el objetivo de proporcionar un electrocatalizador adecuado para la electrólisis en membrana de intercambio aniónico (AEM) que es de bajo coste y proporciona buenos rendimientos en la obtención de hidrógeno molecular.

Otro objetivo de la invención es proporcionar al menos un procedimiento para la obtención del electrodo electrocatalítico capaz de ser escalable a nivel industrial, cuyo electrodo electrocatalítico o electrocatalizador tenga aplicación en al menos en electrólisis del agua, en electrólisis alcalina (AE), en electrólisis con membrana de intercambio aniónica (AEM), o en fotocátalisis.

Con el electrodo electrocatalítico o electrocatalizador de la invención se consiguen resolver al menos uno de los inconvenientes citados, presentando otras ventajas que se describirán a continuación.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un electrodo electrocatalítico de óxido mixto que incluye hierro y vanadio para la producción de hidrógeno.

El electrodo electrocatalítico de óxido mixto de hierro-vanadio comprende:

- un sustrato base conductor de la electricidad; y
- un film de recubrimiento sobre el sustrato base, que comprende un recubrimiento,

y se caracteriza por el hecho de que el óxido mixto es no-estequiométrico e incluye una mezcla de hierro en estado de oxidación (II) y/o (III) y vanadio en estado de oxidación (IV) y/o (V), y por el hecho de que el recubrimiento comprende una matriz metal-orgánica cuya parte orgánica incluye el óxido mixto dispersado en ella.

Ventajosamente, la presencia de V(IV) y/o V(V) con Fe(II) y/o Fe(III) mejora sorprendentemente las propiedades electrocatalíticas del electrodo.

La estructura del óxido mixto aquí descrito incluye una mezcla de hierro y vanadio. El hierro y el vanadio pueden estar en distintos porcentajes expresados en tanto por uno. El óxido mixto puede representarse con la fórmula general $\text{Fe}_a\text{V}_b\text{O}_x$, donde x indica los átomos de oxígeno y tiene valores comprendidos entre 1 y 2,5. Los superíndices a y b indican el porcentaje atómico expresado en tanto por uno de hierro y de vanadio, respectivamente, y, por tanto, la suma de $a+b$ es igual a 1.

Sorprendentemente, el electrodo electrocatalítico del primer aspecto de la invención es capaz de generar óxido de vanadio en estado de oxidación (V) en combinación con óxido de hierro en estado de oxidación (III) en uso, es decir, bajo un voltaje o potencial aplicado.

Inesperadamente, la superficie del electrodo electrocatalítico, es decir, el film de recubrimiento o film catalítico cambia cuando se aplica voltaje o una diferencia de potencial: los metales Fe y V se oxidan completamente y el film de recubrimiento se convierte en activo, actuando como catalizador.

5

Ventajosamente, el electrodo electrocatalítico del primer aspecto de la invención no es activo sin el paso de la corriente (e^-), aplicación de voltaje o diferencia de potencial.

El electrodo electrocatalítico presenta estabilidad química adecuada. Se cree que ello es debido al hecho de que el electrodo electrocatalítico sólo es electrocatalíticamente activo en uso, bajo voltaje o diferencia de potencial aplicado.

Ventajosamente, el film de recubrimiento presenta propiedades catalíticas mejoradas.

15 El film de recubrimiento puede incluir una o varias capas.

Estas capas pueden ser iguales o diferentes. Iguales o diferentes se entiende en la presente invención de igual o distinta composición, entendiéndose por composición la variación de concentración de óxido de vanadio (IV y V) y/u la variación de concentración de óxido de hierro (II y III) y/o del material orgánico que forma la parte orgánica, e incluso la variación en porcentaje del material orgánico presente en la parte orgánica del film de recubrimiento.

El primer aspecto de la invención proporciona un electrodo electrocatalítico cuyo film de recubrimiento o film catalítico es de espesor reducido, incluso con presencia de parte orgánica en el film.

El film de recubrimiento tiene espesor inferior a $1\mu\text{m}$. En particular, el film de recubrimiento es de espesor nanométrico. El espesor puede estar comprendido entre 20 nm y 600 nm, preferiblemente entre 50 nm y 200 nm.

El film de recubrimiento incluye al menos 10% en peso de parte orgánica con respecto al peso total del film de recubrimiento. Se prefiere entre el 15% y el 30% en peso de parte orgánica con respecto al peso total del film de recubrimiento. El resto hasta el 100% es parte inorgánica, que normalmente incluye O^{2-} y OH^- entre los más habituales.

La parte orgánica actúa de soporte del óxido mixto que está dispersado en la misma.

La parte orgánica proviene de los aniones de las sales de hierro o vanadio empleados para la formación del óxido mixto de hierro-vanadio.

- 5 La composición de la parte orgánica en la matriz metal-orgánica comprende al menos un compuesto orgánico seleccionado entre el grupo que incluye un alcóxido, un carboxilato como, por ejemplo, acetato, formato, oxalato, citrato, acetilacetato, tartrato, una amina, un fosfonato, un sulfonato como, por ejemplo, triflato o tosilato, o puede ser una mezcla de uno o más de los mismos.

10

Los autores de la invención han encontrado que la presencia de la parte orgánica en el film de recubrimiento mejora inesperadamente las propiedades catalíticas del electrodo electrocatalítico en uso, es decir, bajo voltaje o diferencia de potencial aplicado.

- 15 Inesperadamente, la existencia de esta parte orgánica en el film de recubrimiento que comprende el recubrimiento resulta en una disminución del sobrepotencial (mV) necesario para la reacción de oxidación para una misma densidad de corriente (mA cm^{-2}) aplicada.

- Además, sorprendentemente, cuando se aplica voltaje o diferencia de potencial se forman poros en dicha parte orgánica, generando porosidad al film de recubrimiento. Dicha porosidad aumenta la superficie catalíticamente activa del film de recubrimiento y a su vez la del electrodo electrocatalítico según el primer aspecto. Los poros son una vía de entrada y circulación del fluido (medio acuoso) a través de los mismos que aumenta el contacto del fluido con el catalizador, es decir, con el óxido mixto dispersado en dicha parte orgánica.
- 20
- 25

El óxido mixto presenta estructura amorfa.

- En un ensayo de difracción por rayos X se observó que el óxido mixto ($\text{Fe}_a\text{V}_b\text{O}_x$) no mostró picos de difracción, ni de FeO , Fe_2O_3 o Fe_3O_4 , ni de V_2O_3 o V_2O_5 . La no presencia de picos característicos de los óxidos de hierro (FeO_x) ni de los óxidos de vanadio (VO_x) confirmó que los films de recubrimiento o films catalíticos incluyen óxido mixto que incluye una mezcla de óxidos de hierro y de vanadio de estructura amorfa (FIG 3).
- 30

- 35 En una realización, el óxido mixto consiste en una mezcla de hierro en estado de oxidación (II) y/o (III) y vanadio en estado de oxidación (IV) y/o (V). En el óxido mixto, la

mezcla de hierro y vanadio está en una relación molar Fe:V comprendida entre 9:1 y 1:9, preferiblemente entre 5:1 y 1:2.

En una realización opcional, el óxido mixto que incluye una mezcla de hierro y vanadio además incluye en la mezcla, formando parte de la estructura del óxido mixto, al menos un metal M seleccionado entre el grupo que consiste en Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, W, Re Os, Ir, Pt, Au y Ce.

En esta realización opcional, el óxido mixto, no-estequiométrico, que incluye hierro, vanadio y además al menos un metal M puede representarse con la fórmula general: $\text{Fe}_a\text{V}_b\text{M}_c\text{O}_x$, donde x indica los átomos de oxígeno y tiene valores comprendidos entre 1 y 3. Los superíndices $\underline{a}$, $\underline{b}$ y $\underline{c}$ indican el porcentaje atómico expresado en tanto por uno de cada metal en la estructura del óxido mixto y, por tanto, la suma de $\underline{a}+\underline{b}+\underline{c}$ es igual a 1.

En una mezcla ternaria, el hierro, vanadio y metal M están en una relación molar Fe:V:M comprendida entre 9:0,5:0,5 y 2:5:3, preferiblemente entre 4:3:0,5 y 6:5:1,5, más preferiblemente alrededor de 5:4:1.

En otra realización diferente y también opcional, combinable con o independiente de la realización opcional anterior, el film de recubrimiento además puede incluir nanopartículas de metales y/o nanopartículas de óxidos de metales distintos del hierro y del vanadio, opcionalmente también distintas del metal M que puede incluir la estructura del óxido mixto de acuerdo con la realización anterior.

Es deseable que las nanopartículas no incluyan los metales que forman parte de la estructura del óxido mixto. Las nanopartículas se encuentran dispersadas en la parte orgánica de la matriz metal-orgánica. Las nanopartículas están dispersadas de manera independiente al óxido mixto también dispersado en la parte orgánica.

Las nanopartículas están formadas a partir de sales y/u óxidos de un metal seleccionado entre el grupo que consiste en: Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag In, Sn, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, y Ce, con la condición de que el metal seleccionado no incluya ninguno de los metales que forman parte de la estructura del óxido mixto: Fe, V y, opcionalmente, al menos un metal M adicional según se ha definido más arriba.

Se prefieren nanopartículas formadas a partir de sales y/u óxidos de un metal seleccionado entre Ni, Au, Ag, Pd, Ru e Ir, preferiblemente Ni, Ru, Pd e Ir.

Ventajosamente, la presencia de dichas nanopartículas metálicas y/o de óxidos metálicos proporciona un electrodo electrocatalítico de mayor versatilidad de aplicación. Así, de acuerdo con el primer aspecto de la invención también se proporciona un electrodo electrocatalítico que comprende un film de recubrimiento multifuncional. Pueden optimizarse las propiedades catalíticas a través de la incorporación de, por ejemplo, co-catalizadores.

El sustrato base conductor de la electricidad puede ser de un material que cumple con al menos uno de los siguientes requisitos: inorgánico, orgánico, flexible, rígido, semirrígido, transparente, opaco, sólido o poroso.

Ventajosamente, la estructura y morfología del film de recubrimiento que comprende un recubrimiento puede emplear una variabilidad de sustratos base conductores de la electricidad.

Entre los materiales del sustrato base adecuados se incluyen como ejemplo no limitativo de la invención: rígidos o semirrígidos como láminas finas de níquel, aluminio, acero u otros soportes metálicos porosos como la espuma de metales como níquel, acero o cobre, papel de fibra de níquel, acero o cobre y otros tipos de sustratos rígidos como carbón vítreo, transparentes como ITO y FTO sobre vidrio; flexibles como ITO, FTO, y metales como Au, Pt depositados sobre materiales poliméricos polietilentereftalato (PET), polietilenaftaleno (PEN), polipropileno (PP), polietileno (PE), polimida (Kapton Tape); u orgánicos como de celulosa.

La invención también se refiere a un electrodo electrocatalítico obtenible mediante un método de deposición por vía húmeda. En particular, el film de recubrimiento se obtiene sobre el sustrato base conductor de la electricidad mediante un método de deposición por vía húmeda.

Forma parte del conocimiento general de un conocedor en la materia los diversos métodos de deposición por vía húmeda sobre sustratos base. Entre las técnicas convencionales puede citarse *spin-coating*, *spray-coating*, *dip-coating* o Dr. Blade.

Alternativamente, el film de recubrimiento puede obtenerse sobre el sustrato base mediante técnicas de impresión “rollo-a-rollo” como *slot-die coating*, serigrafía (*screen-printing*) y flexografía.

- 5 En otra variante alternativa, el film de recubrimiento puede obtenerse sobre el sustrato base mediante técnicas de impresión digital tipo impresión por chorro de tinta (*ink-jet printing*).

10 Como se ha descrito más arriba, es preferible el electrodo electrocatalítico obtenible mediante un método de deposición por vía húmeda.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para obtener un electrodo electrocatalítico según se ha definido en el primer aspecto de la invención que se lleva a cabo por vía húmeda en un sustrato base conductor de la electricidad.

15 El procedimiento comprende las etapas de:

i-1) preparar una disolución precursora de óxido de vanadio que incluye seleccionar una sal de vanadio (II) (III) (IV) y/o (V) de contraíón orgánico u orgánico y disolver la sal de vanadio en un disolvente no acuoso;

20 i-2) preparar una disolución precursora de óxido de hierro que incluye seleccionar una sal de hierro (II) y/o (III) y disolver la sal de hierro en un disolvente no acuoso;

ii) mezclar las disoluciones preparadas en las etapas i-1) – i-2) y, depositar la mezcla de disoluciones sobre el sustrato base mediante un método de deposición por vía húmeda para obtener el film de recubrimiento; y

25 iii) realizar un curado o primer curado térmico a una temperatura comprendida entre 20°C y 250°C para secar el film de recubrimiento, que comprende el óxido mixto dispersado en la parte orgánica de la matriz metal-orgánica.

30 El segundo aspecto de la invención también se refiere a la preparación del óxido mixto incluyendo una mezcla de hierro, vanadio y además al menos un metal M seleccionado entre el grupo que consiste en Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, W, Re Os, Ir, Pt, Au y Ce.

Para cada metal M adicional añadido a la mezcla de hierro y vanadio, el procedimiento además comprende repetir la etapa i-3) [i-3n)] que sigue:

35 - i-3), preparar una disolución precursora de un óxido metálico a partir de una o más sales y/o uno o más óxidos del metal M en un disolvente no acuoso para obtener la disolución de una o más sales y/o uno o más óxidos del metal M y, a continuación, en

la etapa ii), la disolución preparada en la etapa i-3) se mezcla con las disoluciones preparadas de vanadio i-1) y hierro i-2), y se prosigue con la etapa iii), es decir, con un primer curado térmico.

- 5 El segundo aspecto de la invención también se refiere a la preparación de nanopartículas de metales y/o de óxidos de metales, distintos del hierro y del vanadio, a partir de un metal seleccionado entre el grupo que consiste en: Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, y Ce.
- 10 Para formar las nanopartículas, el procedimiento además comprende la etapa i-4) que sigue:
 - i-4) preparar una disolución de una o más sales metálicas y/o uno o más óxidos metálicos a partir de una o más sales y/o uno o más óxidos de al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Mo,
 - 15 Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, W, Re, Os, Ir, Pt, Au y Ce en un disolvente no acuoso; en la etapa ii), se mezcla la disolución o disoluciones preparadas en la etapa i-4) con las disoluciones preparadas en las etapas i-1) e i-2), y opcionalmente con la o las disoluciones preparadas en la etapa i-3) [i-3n)].
- 20 Para la formación de las nanopartículas, en la etapa iii), se requiere de un segundo curado térmico después de realizar el primer curado térmico.

El segundo curado se realiza a una temperatura superior a la del primer curado e inferior a 350°C.

25

Se prefiere que el primer curado se realice a una temperatura inferior a 100°C y el segundo curado a una temperatura superior a 100°C e inferior a 350°C, preferiblemente superior a 200°C e inferior a 350°C.

- 30 El film de recubrimiento puede incluir nanopartículas de metales y/o nanopartículas de óxidos de metales distintos del hierro y del vanadio dispersadas, de forma independiente al óxido mixto, en la parte orgánica de la matriz metal-orgánica.

Etapas i)

- 35 En la etapa i) se preparan las disoluciones precursoras de los óxidos de los metales que forman parte de la estructura del óxido mixto a partir de una sal del metal.

Así pues, en la etapa i), se preparan disoluciones precursoras de óxidos de vanadio i-1) y de hierro i-2) y, opcionalmente, de otros óxidos i-3), i-31), i-32), i-3n) distintos del hierro y del vanadio definidos más arriba en el primer aspecto, a partir de una sal del óxido.

5 Las disoluciones se preparan en un disolvente no acuoso que se selecciona de manera independiente entre éteres glicólicos, acetatos de éteres glicólicos y derivados o mezclas de los mismos. De manera independiente indica que cada disolución puede prepararse, si se desea, con un disolvente no acuoso distinto.

10 El disolvente no acuoso preferible se selecciona entre uno de los siguientes: 2-Metoxietanol, 2-Etoxietanol, 2-Butoxietanol, 2-(2-Etoxi-etoxi) etanol, 2-Propoxietanol, 2-Isopropoxietanol, 2-Beziloxietanol, 2-(2-Metoxietoxi)etanol y 2-(2-Butoxietoxi)etanol.

La disolución de la sal de vanadio (II) (III) (IV) y/o (V) puede prepararse a una
15 concentración igual o superior a 0,05M, preferiblemente a una concentración comprendida entre 0,1M y 3M.

Preferiblemente, la sal de vanadio es una sal de vanadio (V).

La sal de vanadio (V) de contraión orgánico puede seleccionarse entre el óxido de
20 vanadio tripropóxido óxido de vanadio triisopropóxido y el óxido de vanadio trietóxido. Preferiblemente, la sal de vanadio (V) de contraión orgánico está a una concentración comprendida entre 0,1M y 3M.

La sal de vanadio (V) de contraión inorgánico puede seleccionarse entre el óxido de
25 vanadio tricloruro, ortovanadato de sodio, metavanadato de sodio, metavanadato de potasio, metavanadato de cesio.

La sal de vanadio (IV) de contraión inorgánico como óxido de vanadio sulfato

30 La sal de vanadio (III) de contraión orgánico como acetilacetato de vanadio.

La sal de vanadio (III) de contraión inorgánico como tricloruro de vanadio.

La sal de vanadio (II) de contraión inorgánico como cloruro de vanadio.

35

La sal de hierro (II) y/o (III) puede seleccionarse entre cloruro, perclorato, p-toluensulfonato, acetato, formato, oxalato, acetilacetato, tartrato, o citrato.

La disolución de la sal de hierro (II) y/o (III) puede prepararse a una concentración igual o superior a 0,05M, preferiblemente a una concentración comprendida entre 0,1M y 3M.

- 5 La disolución de la sal de otro metal M distinto del hierro y del vanadio puede prepararse siguiendo la misma metodología y rango de concentraciones definidos para el vanadio y el hierro.

La concentración de cada metal en disolución determina el porcentaje en tanto por uno
10 de la fórmula general del óxido mixto: $\text{Fe}_a\text{V}_b\text{Ox}$ o $\text{Fe}_a\text{V}_b\text{M}_c\text{Ox}$.

Tal y como se ha descrito más arriba, el hierro y el vanadio pueden estar en distintos porcentajes o relaciones molares.

- 15 En una realización, el óxido mixto consiste en una mezcla de hierro y vanadio ($\text{Fe}_a\text{V}_b\text{Ox}$). El porcentaje de vanadio puede estar comprendido entre el 5% y el 95%, preferiblemente entre 30% y 40%, siendo el resto hasta el 100% de hierro. En esta realización, el hierro y el vanadio pueden estar en una relación molar Fe:V comprendida entre 9:1 y 1:9, preferiblemente entre 5:1 y 1:2.

20

Para la electrólisis del agua, se prefiere que el hierro esté en exceso respecto al vanadio. Preferiblemente, el vanadio está en una concentración comprendida entre el 30% y el 40%, siendo el resto hasta el 100% de hierro. Este rango de porcentajes en la fórmula general se representa como sigue: $\text{Fe}_{0,7}\text{V}_{0,3}\text{Ox}$ a $\text{Fe}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{Ox}$.

25

- En otra realización, el óxido mixto incluye una mezcla de hierro, vanadio y otro metal M en la estructura con fórmula general: $\text{Fe}_a\text{V}_b\text{M}_c\text{Ox}$. La FIG 14 muestra una realización donde el otro metal M es Zn, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 4. Los óxidos mixtos: $\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,4}\text{Zn}_{0,1}\text{Ox}$, $\text{Fe}_{0,5}\text{V}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Ox}$ y $\text{Fe}_{0,4}\text{V}_{0,4}\text{Zn}_{0,2}\text{Ox}$, mostrados en la FIG 14, se
30 obtuvieron variando la concentración de cada metal en la disolución precursora del óxido del metal correspondiente.

En otra realización, el film de recubrimiento puede incluir nanopartículas.

- 35 Para la preparación de las nanopartículas, en esta etapa i), se prepara una disolución de una o más sales metálicas y/o uno o más óxidos metálicos a partir de una o más sales y/o uno o más óxidos de al menos un metal seleccionado entre el grupo de metales

para nanopartículas descrito más arriba en el primer aspecto. La disolución se prepara en un disolvente no acuoso seleccionado entre los descritos aquí.

Etapas ii)

- 5 En la etapa ii) se mezclan las disoluciones preparadas en la etapa i).

La mezcla de disoluciones se vierte o deposita sobre el sustrato base conductor de la electricidad para obtener el film de recubrimiento.

- 10 Se prefiere un método de deposición por vía húmeda para depositar la mezcla de disoluciones sobre el sustrato base.

Ventajosamente, el método de deposición por vía húmeda es escalable a nivel industrial y de bajo coste la fabricación, y permite depositar una o varias capas de manera fácil.

15

En una realización opcional, la mezcla de disoluciones se calienta para formar una mezcla de disoluciones envejecida. Se prefieren temperaturas de calentamiento comprendidas entre 30 y 80°C.

- 20 Etapas iii)

En la etapa iii) se realiza al menos un curado térmico del film de recubrimiento de la etapa ii).

- 25 Se realiza un curado o primer curado térmico a una temperatura comprendida entre 20°C y 250°C.

- 30 Se prefiere un curado o primer curado térmico a una temperatura comprendida entre 20°C y 200°C. El rango superior de temperaturas está limitado por la temperatura de calcinación del material orgánico al objeto de que el film de recubrimiento contenga una parte orgánica. El tiempo de curado es función de la temperatura del curado térmico, que puede ir desde unos minutos a unas horas.

- 35 La parte orgánica proviene de los aniones de las sales de hierro y/o vanadio seleccionadas en las etapas de preparación de las disoluciones [i-1) y/o i-2)]. Así pues, la naturaleza de la parte orgánica determina la temperatura de calcinación, aunque una temperatura inferior a 250°C, preferiblemente inferior a 200°C asegura la presencia de una parte orgánica en la matriz metal-orgánica.

Ventajosamente, las temperaturas del curado o primer curado aseguran la existencia de parte orgánica en el film de recubrimiento y, por tanto, asegura la formación de poros en el film de recubrimiento.

5

En contra de lo que podría esperarse, temperaturas de curado relativamente bajas, comparadas con las temperaturas del estado de la técnica, proporcionan un electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento con propiedades catalíticas mejoradas y adecuada estabilidad del film de recubrimiento.

10

En el estado de la técnica se prefiere eliminar cualquier resto de material orgánico utilizando temperaturas elevadas durante la fabricación del electrodo. A pesar de que se han descrito catalizadores que incluyen poros, los films deben ser de espesores del orden de micras porque a espesores menores, no hay espacio suficiente para el hueco del poro y se compacta muy rápido, lo cual en el estado de la técnica es preferible por creer que la compactación mejora las propiedades catalíticas y aumenta la estabilidad del catalizador.

15

Ventajosamente, con el procedimiento definido en el segundo aspecto de la invención se proporciona el electrodo electrocatalítico comprendiendo el film de recubrimiento, que comprende el recubrimiento, con una matriz metal-orgánica cuya parte orgánica representa al menos 10% en peso con respecto al peso total del film de recubrimiento y con el óxido mixto que incluye una mezcla de hierro y vanadio dispersado en dicha parte orgánica.

25

En un tercer aspecto, la invención se refiere a la utilización del electrodo electrocatalítico o electrocatalizador definido en el primer aspecto como electrodo electrocatalítico para la producción de hidrógeno molecular.

30

Así, el electrodo electrocatalítico comprende el film de recubrimiento con el óxido mixto que incluye una mezcla de hierro y vanadio, y opcionalmente al menos un metal M adicional, como electrodo electrocatalítico para la electrólisis del agua por oxidación del agua.

35

En una realización, el electrodo electrocatalítico comprende el film de recubrimiento con el óxido mixto que consiste en una mezcla de hierro y vanadio. Ventajosamente, el

electrodo presenta un sobrepotencial de aproximadamente [0,47 V (sobrepotencial 0,24V)] a 10 mA/cm² mediante la oxidación de agua.

En otra realización diferente, el electrodo electrocatalítico comprende el film de recubrimiento con el óxido mixto que incluye una mezcla de hierro y vanadio, y opcionalmente al menos un metal M adicional, tal y como se ha descrito aquí. Esta realización es especialmente adecuada para aplicación del electrodo electrocatalítico en electrolisis alcalina del agua (AE).

10 Ventajosamente, el electrodo electrocatalítico o electrocatalizador es capaz de catalizar la electrolisis alcalina de agua en celda de 3 electrodos a un potencial de aproximadamente 1,47 V a 10 mA cm⁻² (sobrepotencial 0,24V) y una densidad de corriente de 1 A/cm² a 2 V.

15 En otra realización, el electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento con el óxido mixto que incluye una mezcla de hierro y vanadio, y opcionalmente al menos un metal M adicional, tiene aplicación como electrodo electrocatalítico en electrolisis alcalina por intercambio aniónico (AEM). Ventajosamente, con el electrodo electrocatalítico del primer aspecto se obtienen densidades de corriente
20 significativamente mejoradas para la producción de hidrógeno.

Ventajosamente, el electrodo electrocatalítico o electrocatalizador es capaz de catalizar la electrolisis alcalina de agua en celda de AEM a un potencial de aproximadamente 1,4 V a 10 mA cm⁻² (sobrepotencial 0,11 V) y una corriente de 4 A a 2 V.

25

En todavía otra realización, el electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento con el óxido mixto que incluye una mezcla de hierro y vanadio, y opcionalmente al menos un metal M adicional, tiene aplicación como electrodo electrocatalítico selectivo. Por tanto, el electrodo electrocatalítico del primer aspecto
30 puede sustituir a los electrocatalizadores conocidos hasta la fecha basados en óxidos de iridio (IrO₂) y de rutenio (RuO₂). No se ha descrito en el estado de la técnica un electrodo electrocatalítico capaz de oxidar selectivamente el agua con rendimientos de producción de hidrógeno mejorados comparados con los obtenidos con los electrodos selectivos de óxidos de iridio (IrO₂) o de rutenio (RuO₂) conocidos hasta la fecha.

35

En otra realización diferente, el electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento con el óxido mixto que incluye una mezcla de hierro y vanadio, y

opcionalmente al menos un metal M adicional, tiene aplicación como electrodo electrocatalítico en la oxidación electrolítica de compuestos orgánicos. No se ha descrito en el estado de la técnica un electrodo electrocatalítico capaz de oxidar selectivamente alcoholes en medio acuoso con rendimientos de producción de hidrógeno superiores comparados con los obtenidos en la oxidación selectiva del agua para la producción de hidrógeno molecular.

El electrodo electrocatalítico definido en el primer aspecto de la invención tiene además aplicación como ánodo para llevar a cabo en dicho ánodo reacciones de oxidación diferentes a la oxidación de agua.

El electrodo electrocatalítico tiene aplicación para la oxidación de alcoholes, por ejemplo, el glicerol. En el ánodo, la reacción de oxidación del alcohol es energéticamente más favorable que la oxidación del agua. Esto se debe al hecho de que los alcoholes se oxidan a un potencial menor que el del agua y, por tanto, a un menor consumo de energía eléctrica. Por ello, la generación de H₂ asistida por glicerol, puede darse a un bajo coste energético y convertir además residuos de bajo valor añadido como el glicerol en productos de alto valor añadido en el ánodo con producción de H₂ en el cátodo. El glicerol es un subproducto en la fabricación de biodiesel, donde 1 tonelada de producción de biodiesel produce aproximadamente 100 kg de glicerol. El rápido desarrollo de la industria del biodiesel durante las últimas décadas ha dado lugar a un importante exceso de oferta de glicerol en el mercado mundial. Afortunadamente, el glicerol es una molécula altamente funcionalizada con tres grupos hidroxilo, lo que facilita su valorización en productos químicos más rentables. La mayoría de los compuestos obtenidos de la oxidación del glicerol son comercialmente relevantes, especialmente los productos que contienen tres átomos de carbono, como la dihidroxiacetona, el ácido hidroxipirúvico, el gliceraldehído, ácido glicérico y ácido tartrónico de evado coste.

Ventajosamente, el electrodo electrocatalítico presenta un potencial de aproximadamente 1,33 V a 10 mA/cm² mediante electrólisis del agua por oxidación de glicerol.

Por tanto, el electrodo electrocatalítico definido aquí también soluciona el problema adicional de reconvertir subproductos alcohólicos de la fabricación de biodiesel de bajo valor añadido, como el glicerol, a productos de elevado valor añadido.

Así pues, el electrodo electrocatalítico según el primer aspecto de la invención es un buen sustituto del platino, actualmente uno de los catalizadores más eficientes para la oxidación de alcoholes, que es además un metal de transición del grupo de los metales nobles muy escaso en la corteza terrestre y extremadamente caro.

5

El electrodo electrocatalítico según el primer aspecto de la invención tiene aplicación como electrodo electrocatalítico para la oxidación de compuestos orgánicos que incluyan derivados de glicerol y/o lignocelulosa.

10 En otra realización, el electrodo electrocatalítico tiene aplicación en fotocátalisis.

Así pues, el electrodo electrocatalítico según el primer aspecto es una alternativa viable para la oxidación del agua a O_2 con bajos sobrepotenciales para la electrolisis alcalina de agua obteniendo buenos rendimientos de reacción, bajo coste del material para la obtención del electrocatalizador y facilidad de fabricación empleando técnicas de bajo coste. Además, el electrodo electrocatalítico es también adecuado como ánodo tanto para electrolisis alcalina convencional como para electrolisis alcalina por intercambio aniónico.

15

20 La electrólisis con membranas de intercambio aniónico tiene claros beneficios en comparación con otros procesos electrolíticos como la electrólisis alcalina convencional (AE) o el método más reciente de electrólisis con membrana de intercambio de protones (PEM) que depende en gran medida de materias primas como los metales preciosos.

25 Como se ha descrito más arriba, el electrodo electrocatalítico del primer aspecto también es adecuado para la oxidación de alcoholes como el glicerol en disolución acuosa a potenciales menores que para la oxidación de H_2O a O_2 .

Definiciones

30 En la presente invención, el término “electrocatalizador” y “electrodo electrocatalítico” se ha utilizado indistintamente y con el mismo significado.

En la presente invención, el término “film de recubrimiento” y “film catalítico” se ha utilizado indistintamente y con el mismo significado.

35

Breve descripción de las Figuras

Para mejor comprensión de cuanto se ha expuesto se acompañan unos dibujos en los que, esquemáticamente y tan sólo a título de ejemplo no limitativo, se representa un caso práctico de realización.

- 5 La **Figura 1** muestra una gráfica del espectro de absorción de UV-Visible-IR del electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 *versus* distintas temperaturas de curado.

- 10 La **Figura 2** muestra una gráfica con la resistencia eléctrica del electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 *versus* distintas temperaturas de curado.

- 15 La **Figura 3** muestra una gráfica del espectro de difracción de rayos X del film de recubrimiento del electrodo electrocatalítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 *versus* distintas temperaturas de curado, de 150°C a 500°C. Se observa que el óxido mixto, no-estequiométrico, presenta estructura amorfa.

- 20 La **Figura 4** muestra una imagen obtenida con microscopio electrónico de barrido (SEM) de la sección transversal del electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento, mostrando un espesor del film de 130 nm, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 y temperatura de curado de 200°C.

- 25 La **Figura 5** muestra dos imágenes (A, C) obtenidas con microscopio electrónico de barrido de la superficie del film de recubrimiento y dos gráficas (B, D), respectivas a las imágenes, obtenidas mediante microanálisis de rayos x acoplado al SEM. La imagen -A- muestra la superficie del film de recubrimiento que comprende dispersado el óxido mixto consistente en una mezcla de hierro y vanadio, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 empleando temperaturas de primer curado de 200°C y sin aplicar ciclos voltamperométricos (CV) *versus* la imagen -C- que muestra la superficie del film de recubrimiento que comprende dispersado el óxido mixto incluyendo una mezcla de hierro, vanadio y además Zn, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 4 empleando temperaturas de primer curado de 200°C y después de haber aplicado CV (*post-mortem*). Las gráficas -B- y -D- muestran respectivamente los espectros de rayos x del film de recubrimiento -A- sin aplicar ciclos voltamperométricos (CV) *versus* del film de recubrimiento -C- después de haber aplicado CV (*post-mortem*).
- 35

La **Figura 6** muestra dos gráficas (**A**, **B**): la gráfica **-A-** muestra las densidades de corriente en la electrólisis alcalina del agua, en celda de tres electrodos, empleando el electrodo electrocatalítico que incluye el film de recubrimiento obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1, con variaciones del porcentaje en peso de vanadio en la mezcla de hierro y vanadio en la estructura del óxido mixto, y con una temperatura de curado de 250°C, primer curado; la gráfica **-B-** muestra los sobrepotenciales del electrodo electrocatalítico de **-A-** para diferentes densidades de corrientes de 10, 100 y 500 mA cm⁻² y diferentes porcentajes en peso de vanadio (% V) con respecto al peso del óxido mixto.

La **Figura 7** muestra dos gráficas (**A**, **B**): la gráfica **-A-** muestra las densidades de corriente (mA cm⁻²) en la electrólisis alcalina del agua, en celda de tres electrodos, empleando el electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1, para distintas temperaturas de curado, primer curado, de 100°C, 150°C, 200°C y 250°C; la gráfica **-B-** muestra los sobrepotenciales del electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento electrocatalítico según las diferentes temperaturas de curado, primer curado, para diferentes densidades corrientes de 10, 100 y 500 mA cm⁻².

La **Figura 8** muestra una cronopotenciometría, con una intensidad de corriente constante a 10 mA cm⁻², de la electrólisis alcalina del agua, en celda de tres electrodos, empleando el electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento electrocatalítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 de la invención, con un 40% en peso de vanadio y con una temperatura de curado de 250°C.

La **Figura 9** muestra imágenes obtenidas con microscopio electrónico de barrido donde la imagen **A** se corresponde a la superficie de un sustrato de esponja de níquel sin depositar el recubrimiento electrocatalítico y sin etapa de curado; y la imagen **B** se corresponde a la superficie del film de recubrimiento electrocatalítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 con un 40% en peso de vanadio y con una temperatura de curado de 200°C.

La **Figura 10** muestra en **A** una gráfica de la electrólisis alcalina del agua en celda de tres electrodos empleando el electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 con un 40% en peso de vanadio y con una temperatura de curado de 200°C *versus* un sustrato de esponja de níquel sin depositar y sin curado térmico; y en **B** un diagrama de barras que muestra los sobrepotenciales para diferentes densidades de corrientes de 10, 600 y 1000 mA cm⁻²

en el electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento *versus* el sustrato de esponja de níquel sin tratar.

La **Figura 11** muestra una gráfica de la electrólisis alcalina del agua en celda de dos electrodos con configuración tipo “sándwich” con membrana de intercambio aniónico entre ambos electrodos, empleando el electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 con un 40% en peso de vanadio y con diferentes temperaturas de curado de 200°C y 250°C, *versus* un sustrato de esponja de níquel sin depositar y sin curado térmico.

La **Figura 12** muestra imágenes obtenidas con microscopio electrónico de barrido que muestra en **A** la superficie de un sustrato de papel de fibra de níquel sin depositar y sin curado térmico *versus* **B** que muestra la superficie del film de recubrimiento electrocatalítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3 con un 40% en peso de vanadio y con temperatura de curado de 250°C.

La **Figura 13** muestra en **A** una gráfica de la electrólisis alcalina del agua en celda de tres electrodos empleando el electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3 con un 40% en peso de vanadio y con temperatura de curado de 250°C, *versus* un sustrato de papel de fibra de níquel sin depositar y sin curado térmico; y en **B** muestra un diagrama de barras con los sobrepotenciales para diferentes corrientes de 10, 600 y 1000 mA cm⁻² en el electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento *versus* el sustrato de papel de fibra de níquel sin tratar.

La **Figura 14** muestra en **A** una gráfica de la hidrólisis del agua empleando el electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento obtenido de acuerdo con el Ejemplo 4 que incluye diferentes concentraciones de Zn; y en **B** muestra una gráfica con los sobrepotenciales del electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento para diferentes corrientes de 10, 100 y 500 mA cm⁻² en los diferentes óxidos mixtos que incluyen una mezcla de hierro y vanadio y además Zn en la estructura del óxido mixto.

La **Figura 15** muestra en **A** una gráfica de la electrólisis alcalina del agua en celda de tres electrodos empleando el electrodo electrocatalítico que comprende el film de recubrimiento obtenido de acuerdo con el Ejemplo 5 con un 40% en peso de vanadio y con una temperatura de curado de 250°C con un electrolito de KOH a 1M con presencia

de glicerol 0,1M *versus* utilizar el mismo electrolito y concentración pero sin glicerol; y en **B** muestra un diagrama de barras con los sobrepotenciales comparativos para diferentes densidades de corrientes de 10, 50, 100, 300 y 500 mA cm⁻² con y sin presencia de glicerol.

5

La **Figura 16** muestra un diagrama de barras del sobrepotencial (V) de los óxidos del estado de la técnica en NaOH, 1M, a 10 mA cm⁻² descritos por McCrory et al en “*Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction*” en J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 16977-16987, además incluye el sobrepotencial de los

10 óxidos mixtos dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas (dos primeras barras) al efecto de comparativa con los sobrepotenciales de los óxidos del estado de la técnica.

A continuación, se describen realizaciones preferidas para llevar a cabo la presente invención.

15

Ejemplos

Ejemplo 1 – Electrodo electrocatalítico con óxido mixto Fe-V en sustrato no-poroso -

Inicialmente, se procedió a preparar las disoluciones precursoras de hierro y de vanadio. Por un lado, se preparó una disolución 1M de Óxido de vanadio(V) triisopropóxido (1,22 g) en metoxietanol (V=5 mL). Por otro lado, se preparó una disolución 1M de cloruro de

20 hierro (III) (0.811 g) en metoxietanol (V=5 mL). Las disoluciones se mezclaron.

Se prosiguió depositando una película delgada de FeVOx sobre un sustrato de vidrio mediante *spincoating* a una velocidad de 2.000 rpm durante 30 s. La FIG 1 muestra el

25 espectro de absorción para distintas temperaturas de curado realizado durante un periodo de tiempo de 30 min a esa temperatura.

La FIG 1 muestra que el material presenta dos rangos de absorción, uno en el IR (900 a 1.800 nm) y otro en el visible en la zona de 400-500nm (de ahí su color amarillento)

30 que solapa con la absorción del vidrio a partir de 350nm. A partir de los 200°C, el material presenta absorción a lo largo del visible tornándose en un color grisáceo.

Se midió la resistencia eléctrica que presenta el film catalítico para las distintas temperaturas de curado (véase FIG 2). Se observó que hay un punto de inflexión a

35 200°C donde el material comienza a tornarse grisáceo, como se ha comentado anteriormente, y la resistencia disminuye considerablemente, cerca de tres órdenes de magnitud, desde 5 GΩ hasta aproximadamente 5MΩ para una temperatura de curado

de 250°C. También se vio que, al seguir aumentando la temperatura, la resistencia del material vuelve a subir por encima de los 150 MΩ.

Con el objeto de determinar la cristalinidad del óxido mixto de hierro-vanadio no estequiométrico formado en el film catalítico se realizó un ensayo de difracción por rayos X para distintas temperaturas de curado (véase FIG 3).

Se observó que, a las distintas temperaturas de curado de 150°C a 500°C, el FeVO_x no mostraba picos de difracción, ni de FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ni de V_2O_3 , V_2O_5 . La no presencia de picos característicos de FeO_x o VO_x confirmó que los films de FeVO_x estaban formados por una estructura amorfa que comprende una mezcla de óxidos de hierro y de vanadio.

Determinación del espesor del film de recubrimiento

Para determinar el espesor de las capas depositadas mediante *spincoating* se tomaron imágenes con un microscopio electrónico de barrido (SEM) (véase FIG 4). En la FIG 4 se observó que el material presenta un espesor de menos de 150 nm con una temperatura de curado de 200°C, confirmando así la obtención de una capa muy delgada de material.

Porosidad

Por otro lado, se hicieron fotos de la superficie de un film de recubrimiento sin utilizar y de un film de recubrimiento después de haber realizado la electrolisis alcalina del agua y sus respectivos microanálisis con rayos x acoplado a SEM (véase FIG 5). Se vio que después de realizar las pruebas de electrolisis se generan huecos en la capa, originando una porosidad que aumenta la superficie catalíticamente activa. Además, por microanálisis se observa que parte del vanadio se disuelve durante la electrolisis alcalina del agua (Tabla 1).

Tabla 1. Composición de Fe y V (en % de átomos) del film catalítico antes y después de aplicarle una voltamperometría cíclica para la electrolisis alcalina de agua.

Elemento	<i>Pre-mortem</i> Atom. C (at%)	<i>Post-mortem</i> Atom. C (at%)
Fe	61,10	89,44
V	38,90	10,56

Se prosiguió con un ensayo de las propiedades catalíticas del film catalítico obtenido en celda electroquímica de 3 electrodos con electrolito KOH 1 M. Se tomó como medida más representativa de la actividad catalítica el sobrepotencial necesario para alcanzar densidades de corrientes de 10 mA/cm² (aunque también se muestran los sobrepotenciales a 100 y 500 mAcm⁻² para ver mejor las diferencias entre materiales). El sobrepotencial se define como el exceso de energía que se tiene que aplicar para que ocurra la reacción, es decir, la energía de activación. En general, todas las reacciones químicas tienen una energía de activación. Los catalizadores reducen dicha energía de activación. En términos electroquímicos, la energía de activación puede en cierta manera equipararse al sobrepotencial.

Por tanto, se procedió a comprobar el sobrepotencial necesario para realizar la electrolisis de agua empleando un electrodo electrocatalítico con un sustrato base formado por una lámina de níquel con el film de recubrimiento o film catalítico. Los sobrepotenciales obtenidos fueron del orden de 0,24-0,25 V (240-250 mV) (véanse FIGS 6, 7, 8 y 9) que demostraron mejorar los sobrepotenciales medidos con materiales de referencia tales como óxidos de Ir y de Ru (véase FIG 10), donde concretamente el IrOx (óxido de iridio no estequiométrico) muestra un sobrepotencial de 0,33 V. Además, hay que fijarse también en la corriente que alcanza a sobrepotenciales más elevados, ya que cuanto mayor sea la corriente alcanzada mayor será la hidrólisis del agua y, en consecuencia, se producirá más oxígeno e hidrógeno. Como puede verse en las FIGS 6 y 7, el sobrepotencial y la corriente máxima que presenta el film catalítico pueden variar en función del porcentaje en peso de los componentes y/o de la temperatura de curado a la que haya sido sometido.

Estabilidad del film de recubrimiento

También, se estudió la estabilidad del film catalítico a lo largo de 48h de trabajo continuo mediante una cronopotenciometría, manteniendo una corriente de 10 mAcm⁻². En la FIG 8 se observa que la medida se mantiene prácticamente constante (apenas hay una subida del 1% en el potencial) por lo que el film catalítico se mantiene estable y está trabajando sin disminuir su actividad catalítica a lo largo del tiempo.

Ejemplo 2 - Electrodo electrocatalítico con óxido mixto Fe-V en sustrato poroso- Electrólisis del agua alcalina - Ensayo de propiedades catalíticas

Inicialmente, se procedió a preparar las disoluciones precursoras de hierro y de vanadio. Por un lado, se preparó una disolución 1M de Óxido de vanadio(V) triisopropóxido (1,22

g) en metoxietanol (V=5 mL). Por otro lado, se preparó una disolución 1M de cloruro de hierro (III) (0,811 g) en metoxietanol (V=5 mL). Las disoluciones se mezclaron.

Se prosiguió depositando FeVOx en un sustrato poroso de esponja de níquel mediante *dip coating* dejándolo sumergido 1 minuto, después se secó por capilaridad y, finalmente, por *spin coating* a 2.000 rpm durante 30 segundos. La figura 9 muestra dos imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido: una de un sustrato de esponja de níquel sin material depositado (FIG 9A) y otra de un sustrato de esponja de níquel en el que se ha depositado FeVOx mediante *dip coating*, se ha secado por capilaridad y por *spin coating* y, finalmente, se ha sometido a un curado térmico de 200 grados durante 30 minutos (FIG 9B).

En la FIG 9, se observa claramente la estructura porosa de la esponja de níquel y, en consecuencia, su mayor superficie catalíticamente activa. Además, se ve que el material deposita por todo el sustrato llegando, incluso, a taponar algunos de esos poros. Por tanto, la cantidad de material depositado sobre la esponja de níquel de un determinado tamaño será mayor que el material depositado sobre una lámina de níquel de ese mismo tamaño y, por ende, su actividad catalítica para la electrólisis del agua será superior.

Para comprobarlo, se realizó un ensayo de las propiedades catalíticas del film catalítico obtenido en celda electroquímica de 3 electrodos con electrolito KOH 1 M. Como en el ejemplo 1, se tomó como medida más representativa de la actividad catalítica el sobrepotencial necesario para alcanzar densidades de corrientes de 10 mA/cm². Para ello, se empleó un electrodo formado por una esponja de níquel con el film catalítico para la electrólisis del agua alcalina en celda de tres electrodos. Los sobrepotenciales obtenidos fueron del orden de 0,2 V (véase FIG 10), es decir, alrededor de 50 mV menos que los obtenidos en el ejemplo 1 con el electrodo de lámina de níquel con el film catalítico. Además, se alcanzan corrientes de 1,4 A cm⁻² a potenciales de 2 V vs NHE (FIG 10), mucho mayores que con la lámina de níquel (FIGS 6 y 7). Por tanto, utilizando la esponja de níquel con el film catalítico se obtienen menores sobrepotenciales y mejores corrientes, es decir, se produce mayor cantidad de hidrógeno.

Electrólisis en celda de intercambio aniónico (AEM)

Se probó la electrólisis alcalina del agua en una celda de intercambio aniónico (AEM), de dos electrodos con configuración tipo “sándwich”, en la que entre los electrodos va una membrana de intercambio aniónico. Este tipo de montaje recibe el nombre de celda AEM. En la FIG 11, se observa que la esponja de níquel con el film catalítico, curado

térmicamente a 200°C, alcanza corrientes de 4,5 A/cm², esto son corrientes más de 4 veces mayores que las alcanzadas por la esponja de níquel sin catalizador. Es decir, al alcanzar corrientes tan altas la generación de hidrógeno por electrólisis del agua es mayor.

5

**Ejemplo 3 - Electrodo electrocatalítico con óxido mixto Fe-V en sustrato poroso –
Electrólisis del agua alcalina - Ensayo de propiedades catalíticas**

Inicialmente, se procedió a preparar las disoluciones precursoras de hierro y de vanadio. Por un lado, se preparó una disolución 1M de Óxido de vanadio(V) triisopropóxido (1,22 g) en metoxietanol (V=5 mL). Por otro lado, se preparó una disolución 1M de cloruro de hierro(III) (0,811 g) en metoxietanol (V=5 mL). Las disoluciones se mezclaron.

10

Se prosiguió depositando FeVOx en un sustrato poroso de papel de fibra de níquel mediante *dip coating* dejándolo sumergido 1 minuto, después se secó por capilaridad y, finalmente, por *spin coating* a 2.000 rpm durante 30 segundos. La FIG 12 muestra dos imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido: una de un sustrato de papel de fibra de níquel sin material depositado (FIG 12A) y otra de un sustrato de papel de fibra de níquel en el que se ha depositado FeVOx mediante *dip coating*, se ha secado por capilaridad y por *spin coating* y, finalmente, se ha sometido a un curado térmico de 250°C durante 30 minutos (FIG 12B).

15

20

En la FIG 12, se observa claramente la estructura del sustrato, donde las fibras de níquel se entrelazan entre sí. Esto confiere una cierta porosidad y permeabilidad al papel de fibra de níquel que va a permitir el paso del electrolito o de los gases. Además, se ve que el material (FeVOx) deposita como una capa que recubre las hebras de níquel, sin taponar los huecos entre los filamentos y, por tanto, no afecta a la porosidad y/o permeabilidad del sustrato.

25

Se realizó un ensayo de las propiedades catalíticas del film catalítico obtenido en celda electroquímica de 3 electrodos con electrolito KOH 1 M. Como en el ejemplo 1 y 2, se tomó como medida más representativa de la actividad catalítica el sobrepotencial necesario para alcanzar densidades de corrientes de 10 mA/cm². Para ello, se empleó un electrodo formado por un papel de fibra de níquel con el film catalítico para la electrólisis del agua alcalina en celda de tres electrodos. Los sobrepotenciales obtenidos fueron del orden de 0,23 V para densidades de corriente de 10 mA/cm² y las corrientes alcanzadas de 1,1 A cm⁻² a 2V vs NHE. (véase FIG 13), estos son datos muy semejantes

30

35

a los obtenidos en el ejemplo 1 utilizando como electrodo una lámina de níquel con el film catalítico.

Las ventajas que presenta este sustrato frente a la lámina de níquel son:

- 5 - que se puede calentar a temperaturas mayores sin que se oxide el sustrato en el proceso y
 - que se puede utilizar como una capa de difusión de gases (GDL según sus siglas en inglés).
- 10 Respecto a la esponja de níquel sólo presenta la primera ventaja, ya que la esponja de níquel también puede utilizarse como GDL y, además, alcanza mejores sobrepotenciales y corrientes.

Ejemplo 4 -Electrodo electrocatalítico con óxido mixto Fe-V-Zn en sustrato no-poroso –

15 **Electrólisis del agua alcalina**

Inicialmente, se procedió a preparar las disoluciones precursoras de hierro, de vanadio y de cinc. Por un lado, se preparó una disolución 1M de Óxido de vanadio(V) trisopropóxido (1,22 g) en metoxietanol (V=5 mL). Por otro lado, se preparó una disolución 1M de cloruro de hierro (III) (0,811 g) en metoxietanol (V=5 mL). Por último,

20 se preparó una disolución 1M de nitrato de cinc (II) (0,947g) en metoxietanol (V=5 mL). Las disoluciones se mezclaron.

Se prosiguió depositando una película delgada de ZnFeVOx sobre un sustrato de lámina de níquel mediante *spincoating* a una velocidad de 2.000 rpm durante 30 segundos.

25

Se comprobó las propiedades catalíticas del film catalítico obtenido en celda electroquímica de 3 electrodos con electrolito KOH 1 M. Se tomó como medida más representativa de la actividad catalítica el sobrepotencial necesario para alcanzar densidades de corrientes de 10 mA/cm². Para ello, se empleó un electrodo formado por

30 una lámina de níquel con el film catalítico (ZnFeVOx) para la electrólisis del agua alcalina en celda de tres electrodos. En la FIG 14, se observa que añadiendo Zn a la mezcla de reacción pueden obtenerse muy buenas propiedades catalíticas con sobrepotenciales de hasta 240 mV del film, alcanzando corrientes de 1Acm⁻² a 2V vs NHE.

35

Ejemplo 5 - Electrodo electrocatalítico con óxido mixto Fe-V en sustrato no-poroso – Oxidación de alcoholes

Inicialmente, se procedió a preparar las disoluciones precursoras de hierro y de vanadio. Por un lado, se preparó una disolución 1M de Óxido de vanadio(V) triisopropóxido (1,22 g) en metoxietanol (V=5 mL). Por otro lado, se preparó una disolución 1M de cloruro de hierro (III) (0,811 g) en metoxietanol (V=5 mL). Las disoluciones se mezclaron.

Se prosiguió depositando una película delgada de FeVOx sobre un sustrato de lámina de níquel mediante *spincoating* a una velocidad de 2.000 rpm durante 30 segundos.

La presencia de un alcohol, como el glicerol, en el electrolito puede hacer más favorable energéticamente la producción de H₂. Esto se debe a que la oxidación de los alcoholes se produce a potenciales más bajos que la oxidación del agua y, en consecuencia, la electrólisis requiere un menor consumo de energía eléctrica. Además, convierte residuos de bajo valor como el glicerol en productos de alto valor añadido en el ánodo con producción de H₂. Para comprobarlo, se realizaron dos ensayos de propiedades catalíticas en celda electroquímica de 3 electrodos utilizando un mismo electrodo de lámina de níquel con el film catalítico (FeVOx). En uno de los ensayos, se utilizó como electrolito agua alcalina (KOH 1M) y, en el otro ensayo, se usó como electrolito agua alcalina (KOH 1M) en el que estaba disuelto el glicerol a una concentración de 0,1M.

En la FIG 15, se comprobó que la presencia de glicerol reduce significativamente el potencial necesario para llevar a cabo la oxidación en el ánodo (1,35 V en presencia de glicerol, frente a 1,5 V sin glicerol para una corriente de 10 mA/cm²). Por tanto, el uso de un alcohol reduce significativamente el consumo energético que requiere la generación de H₂ y, además, convierte un residuo en productos de interés industrial.

A pesar de que se ha hecho referencia a una realización concreta de la invención, es evidente para un experto en la materia que las características opcionales son susceptibles de numerosas variaciones y modificaciones, y que todos los detalles mencionados pueden ser substituidos por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo electrocatalítico de óxido mixto de hierro-vanadio que comprende:

-un sustrato base conductor de la electricidad; y

-un film de recubrimiento sobre el sustrato base, que comprende un
5 recubrimiento,

caracterizado por el hecho de que el óxido mixto es no-estequiométrico e incluye una mezcla de hierro en estado de oxidación (II) y/o (III) y vanadio en estado de oxidación (IV) y/o (V), **y por el hecho de que** el recubrimiento comprende una matriz metal-orgánica cuya parte orgánica incluye el óxido mixto dispersado en ella.

10 2. Electrodo electrocatalítico según la reivindicación 1, donde el film de recubrimiento incluye una o varias capas.

3. Electrodo electrocatalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el film de recubrimiento es de espesor nanométrico.

15 4. Electrodo electrocatalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el film de recubrimiento tiene un espesor comprendido entre 20 nm y 600 nm, preferiblemente entre 50 nm y 200 nm.

5. Electrodo electrocatalítico según la reivindicación 1, donde el film de recubrimiento incluye al menos 10% en peso de parte orgánica con respecto al peso total del film de recubrimiento.

20 6. Electrodo electrocatalítico según la reivindicación 5, donde el film de recubrimiento incluye entre el 15% y el 30% en peso de parte orgánica con respecto al peso total del film de recubrimiento.

25 7. Electrodo electrocatalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5-6, donde la parte orgánica comprende al menos un compuesto orgánico seleccionado entre el grupo que incluye un alcóxido, carboxilato, amina, fosfonato, sulfonato o mezclas de estos.

8. Electrodo electrocatalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el óxido mixto es de estructura amorfa.

30 9. Electrodo electrocatalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde el óxido mixto consiste en una mezcla de hierro en estado de oxidación (II) y/o (III) y vanadio en estado de oxidación (IV) y/o (V).

10. Electrodo electrocatalítico según la reivindicación 9, donde la mezcla de hierro y vanadio está en una relación molar Fe:V comprendida entre 9:1 y 1:9, preferiblemente entre 5:1 y 1:2.
- 5 11. Electrodo electrocatalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde el óxido mixto que incluye una mezcla de hierro y vanadio además incluye en la mezcla al menos un metal M seleccionado entre el grupo que consiste en: Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, W, Re Os, Ir, Pt, Au y Ce.
- 10 12. Electrodo electrocatalítico según la reivindicación 11, donde la mezcla es ternaria y donde el hierro, vanadio y metal M están en una relación molar Fe:V:M comprendida entre 9:0,5:0,5 y 2:5:3, preferiblemente entre 4:3:0,5 y 6:5:1,5, más preferiblemente alrededor de 5:4:1.
- 15 13. Electrodo electrocatalítico según la reivindicación 1, donde el film de recubrimiento además incluye nanopartículas de metales y/o nanopartículas de óxidos metálicos distintas de los metales que forman parte de la estructura del óxido mixto, estando dichas nanopartículas dispersadas en la parte orgánica de la matriz metal-orgánica.
14. Electrodo electrocatalítico según la reivindicación 13, donde las nanopartículas están formadas a partir de sales y/u óxidos de un metal seleccionado entre el grupo que consiste en: Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag In, Sn, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, y Ce.
- 20 15. Electrodo electrocatalítico según la reivindicación 14, donde las nanopartículas están formadas a partir de sales y/u óxidos de un metal seleccionado entre Ni, Au, Ag, Pd, Ru e Ir, preferiblemente Ni, Ru, Pd e Ir.
16. Electrodo electrocatalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde, en uso, es electro-catalíticamente activo.
- 25 17. Electrodo electrocatalítico según la reivindicación 1, donde el sustrato base conductor de la electricidad es de un material que cumple con al menos uno de los siguientes requisitos: inorgánico, orgánico, flexible, rígido, semirrígido, transparente, opaco, sólido o poroso.
18. Electrodo electrocatalítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 obtenible mediante un método de deposición por vía húmeda.
- 30 19. Procedimiento para obtener un electrodo electrocatalítico según se ha definido en las reivindicaciones 1 a 18 que comprende un sustrato base conductor de la electricidad y un film de recubrimiento sobre el sustrato base, que comprende un recubrimiento, **caracterizado por el hecho de que** el procedimiento comprende las etapas de:

i-1) preparar una disolución precursora de óxido de vanadio que incluye seleccionar una sal de vanadio (II) (III) (IV) y/o (V) de contraíón orgánico u inorgánico y disolver la sal de vanadio en un disolvente no acuoso;

i-2) preparar una disolución precursora de óxido de hierro que incluye seleccionar una sal de hierro (II) y/o (III) y disolver la sal de hierro en un disolvente no acuoso;

ii) mezclar las disoluciones preparadas en las etapas i-1) – i-2) y, depositar la mezcla de disoluciones sobre el sustrato mediante un método de deposición por vía húmeda para obtener el film de recubrimiento; y

iii) realizar un curado o primer curado térmico a una temperatura comprendida entre 20°C y 250°C para secar el film de recubrimiento, comprendiendo dispersado en la parte orgánica el óxido mixto, no-estequiométrico, que incluye la mezcla de hierro en estado de oxidación (II) y/o (III) y vanadio en estado de oxidación (IV) y/o (V).

20. Procedimiento según la reivindicación 19, donde en la etapa iii) el curado o primer curado térmico se realiza a una temperatura comprendida entre 20°C y 200°C o inferior a la temperatura de calcinación del material orgánico que es proveniente de los aniones de las sales de hierro y/o vanadio de la etapa i).

21. Procedimiento según la reivindicación 19, donde en la etapa i-1) la sal de vanadio es vanadio (V) y de contraíón orgánico seleccionado entre óxido triisopropóxido, óxido tripropóxido y óxido trietóxido.

22. Procedimiento según la reivindicación 19, donde en la etapa i-1) la disolución comprende sal de vanadio (II) (III) (IV) y/o (V) a una concentración igual o superior a 0,05M, preferiblemente una concentración superior a 0,1M e inferior a 3M.

23. Procedimiento según la reivindicación 19, donde en la etapa i-2) la sal de hierro (II) y/o (III) se selecciona entre cloruro, perclorato, p-toluensulfonato, acetato, formato, oxalato, acetilacetato, tartrato, o citrato.

24. Procedimiento según la reivindicación 19, donde en la etapa i-2) la disolución comprende sal de hierro (II) y/o (III) a una concentración igual o superior a 0,05M, preferiblemente superior a 0,1M e inferior a 3M.

25. Procedimiento según la reivindicación 19, que además comprende preparar el óxido mixto incluyendo una mezcla de hierro, vanadio y además al menos un metal M, distinto del hierro y el vanadio, seleccionado entre el grupo que consiste en Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, W, Re Os, Ir, Pt, Au y Ce, donde el procedimiento además comprende, para cada metal M adicional añadido a la mezcla de hierro y vanadio, repetir:

- i-3), preparar una disolución precursora de un óxido metálico a partir de una o más sales y/o uno o más óxidos del metal M en un disolvente no acuoso para obtener la disolución de una o más sales y/o uno o más óxidos del metal M, y

- en la etapa ii), además mezclar la disolución preparada en la etapa i-3).

26. Procedimiento según la reivindicación 25, donde en la etapa i-3) la disolución comprende la una o más sales y/o el uno o más óxidos del metal M a una concentración igual o superior a 0,05M, preferiblemente superior a 0,1M e inferior a 3 M.

5 27. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 19, 25-26, donde el disolvente no acuoso se selecciona de manera independiente entre éteres glicólicos, acetatos de éteres glicólicos y derivados o mezclas de los mismos.

28. Procedimiento según la reivindicación 19, 25-27, donde el disolvente no acuoso se selecciona de manera independiente entre 2-Metoxietanol, 2-Etoxietanol, 2-Butoxietanol, 2-(2-Etoxi-etoxi) etanol, 2-Propoxietanol, 2-Isopropoxietanol, 2-Beziloxietanol, 2-(2-Metoxietoxi)etanol y 2-(2-Butoxietoxi)etanol.

29. Procedimiento según la reivindicación 19 y/o 25 que además comprende preparar nanopartículas de metales y/o de óxidos de metales distintos del hierro y del vanadio a partir de un metal seleccionado entre el grupo que consiste en: Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag In, Sn, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, y Ce, donde el
15 procedimiento además comprende las etapas de:

- i-4) preparar una disolución de una o más sales metálicas y/o uno o más óxidos metálicos a partir de una o más sales y/o uno o más óxidos de al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, W, Re, Os, Ir, Pt, Au y Ce en un disolvente no acuoso;
20

y además, en la etapa ii), mezclar la disolución o disoluciones preparadas en la etapa i-4) con las disoluciones preparadas en las etapas i-1) e i-2), y opcionalmente con la o las disoluciones preparadas en la etapa i-3); y

en la etapa iii), después de realizar el primer curado, además realizar un segundo curado a una temperatura superior a la temperatura del primer curado e inferior a 350°C para obtener nanopartículas de metales y/o de óxidos de metales distintos del hierro y del vanadio.

30. Procedimiento según la reivindicación 29, donde la temperatura del segundo curado es superior a la temperatura del primer curado y está comprendida entre un valor superior a 100°C e inferior a 350°C, preferiblemente superior a 200°C e inferior a 350°C.

31. Utilización del electrodo electrocatalítico definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-18 como electrodo electrocatalítico para la producción de hidrógeno molecular.

32. Utilización según la reivindicación 31, donde el electrodo electrocatalítico comprende el film de recubrimiento con el óxido mixto que incluye una mezcla de hierro y vanadio, y opcionalmente al menos un metal M adicional, para aplicación como electrodo electrocatalítico en electrolisis alcalina del agua (AE).
35

33. Utilización según la reivindicación 31, donde el electrodo electrocatalítico comprende el film de recubrimiento con el óxido mixto que incluye una mezcla de hierro y vanadio, y opcionalmente al menos un metal M adicional, para aplicación como electrodo electrocatalítico en electrolisis alcalina por intercambio aniónico (AEM).
- 5 34. Utilización según la reivindicación 31, donde el electrodo electrocatalítico comprende el film de recubrimiento con el óxido mixto que incluye una mezcla de hierro y vanadio, y opcionalmente al menos un metal M adicional, para aplicación como electrodo electrocatalítico selectivo.
35. Utilización según la reivindicación 31, donde el electrodo electrocatalítico comprende
10 el film de recubrimiento con el óxido mixto que incluye una mezcla de hierro y vanadio, y opcionalmente al menos un metal M adicional, para la aplicación como electrodo electrocatalítico en la oxidación electrolítica de compuestos orgánicos.
36. Utilización según la reivindicación 35, donde los compuestos orgánicos incluyen derivados de glicerol y/o lignocelulosa.
- 15 37. Utilización del electrodo electrocatalítico según la reivindicación 31 en fotocátalisis.

-.-

FIG 1

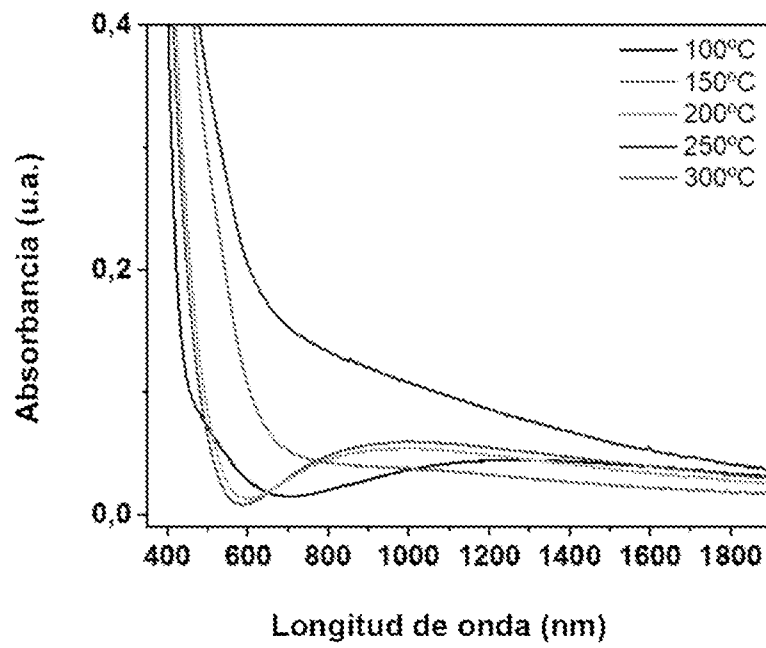


FIG 2

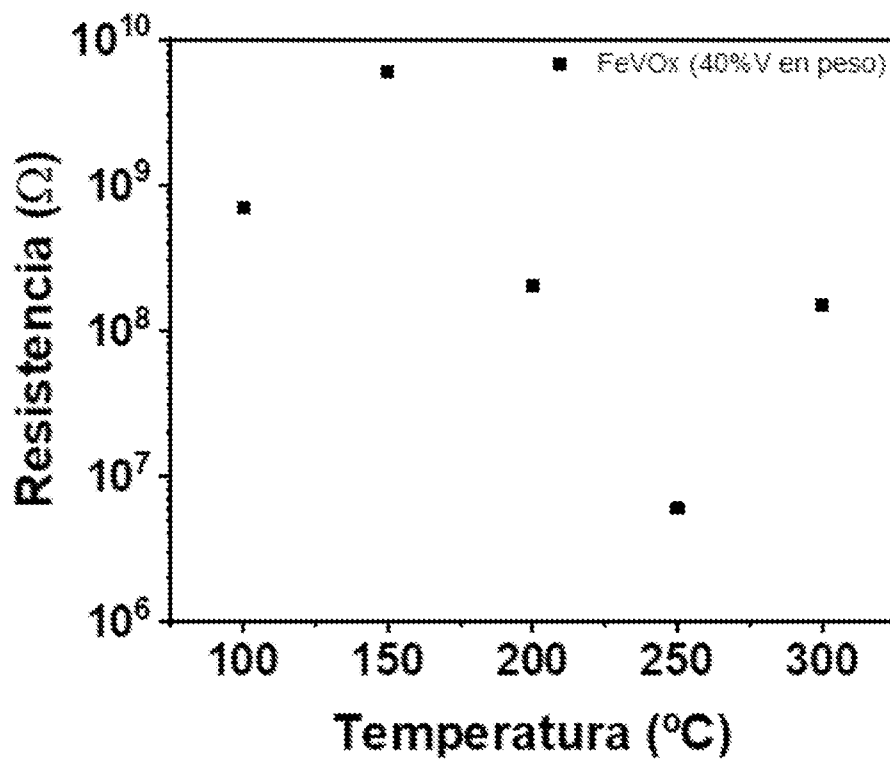


FIG 3

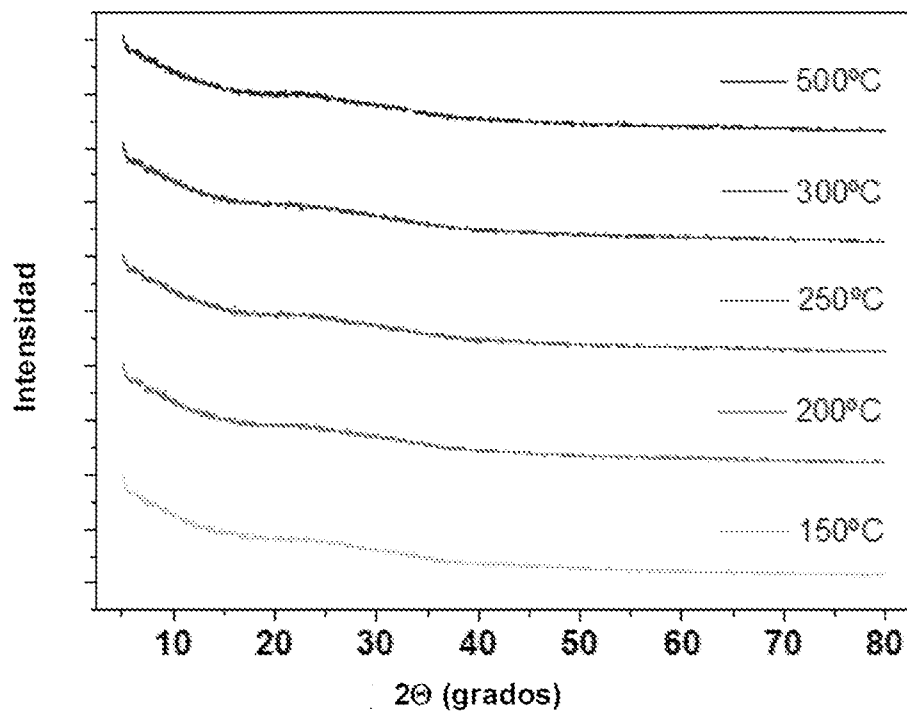


FIG 4

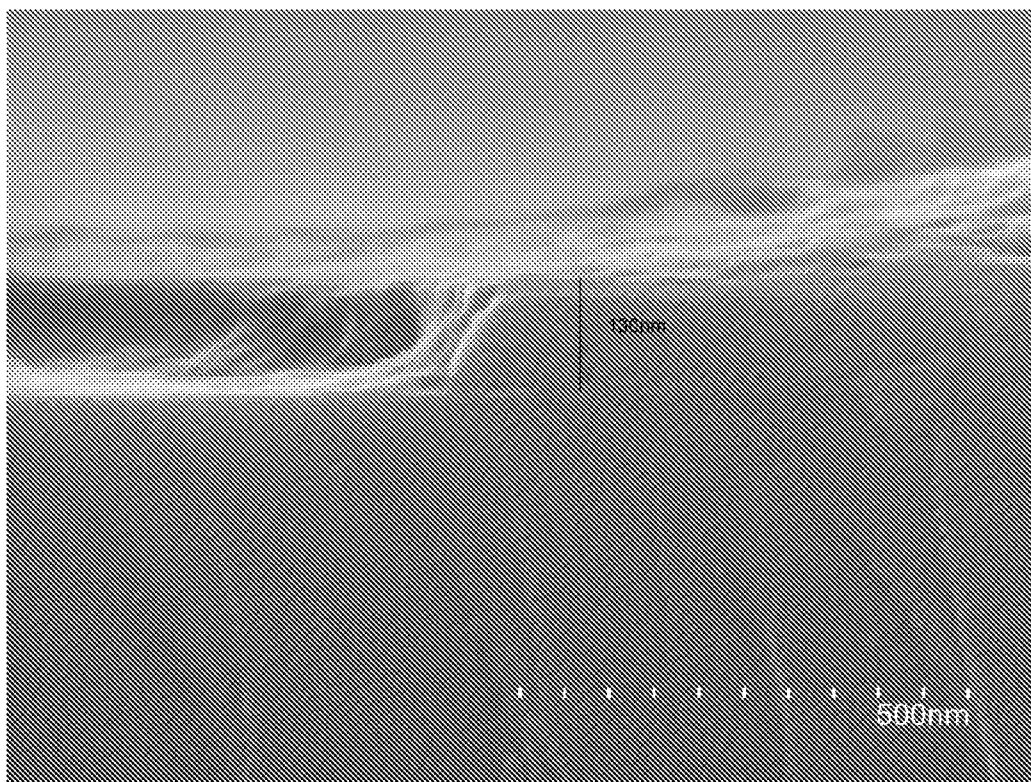


FIG 5

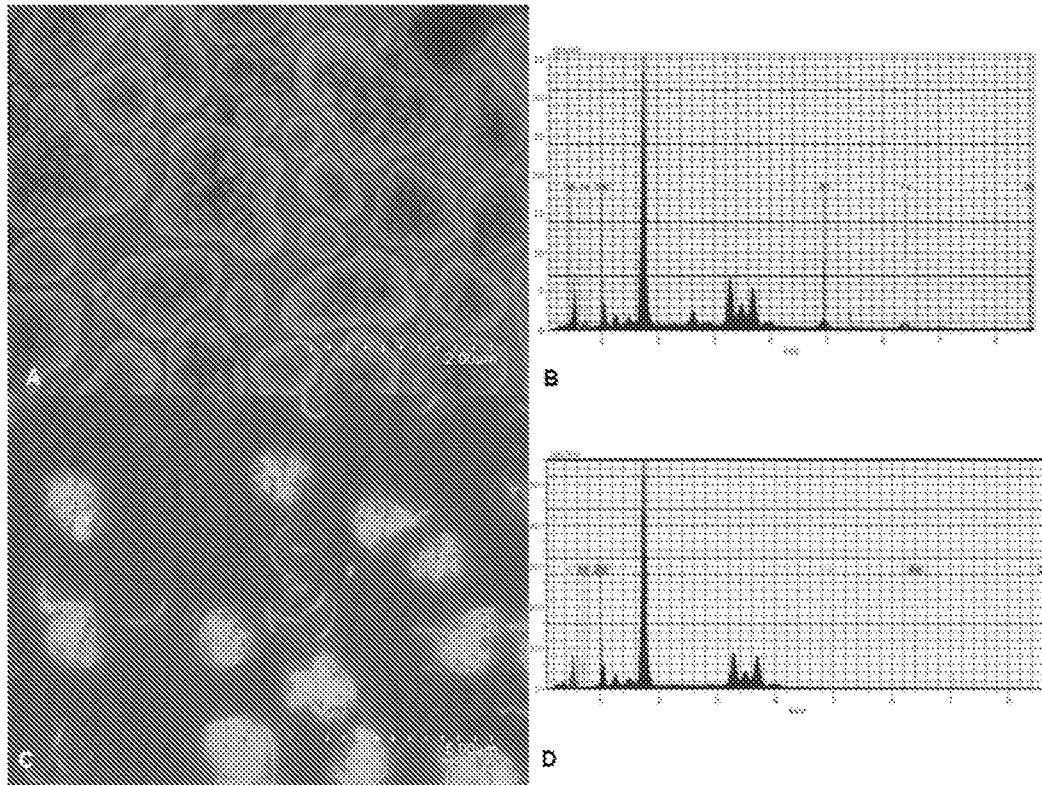


FIG 6

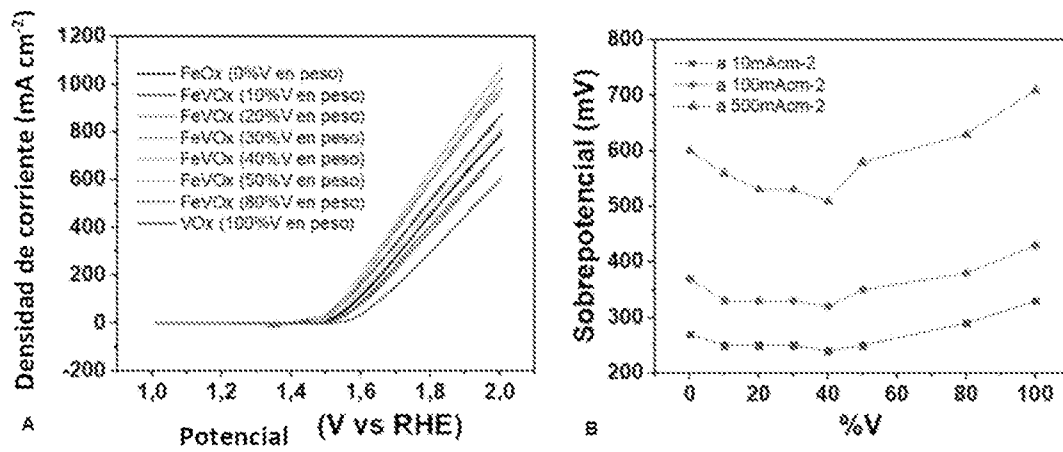


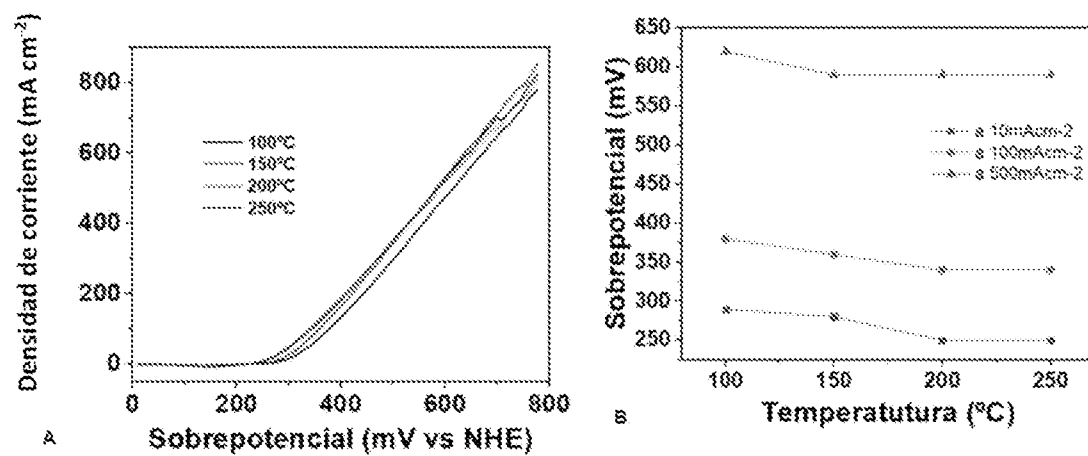
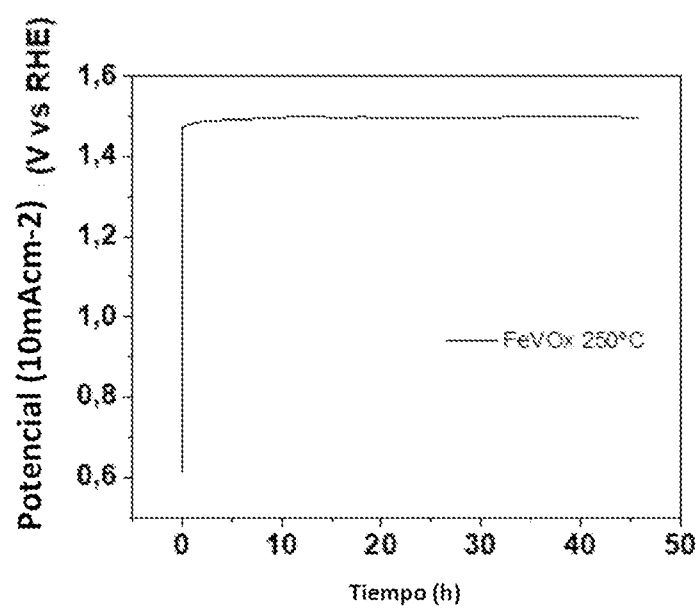
FIG 7**FIG 8**

FIG 9

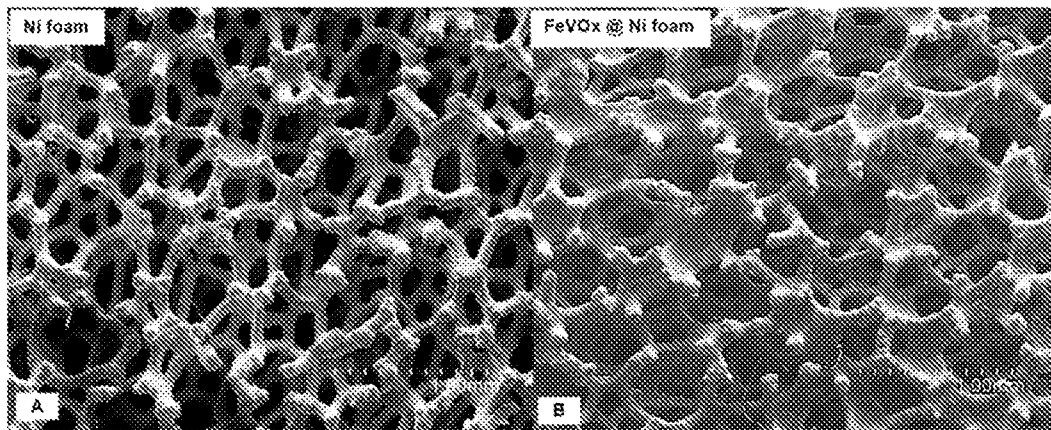


FIG 10

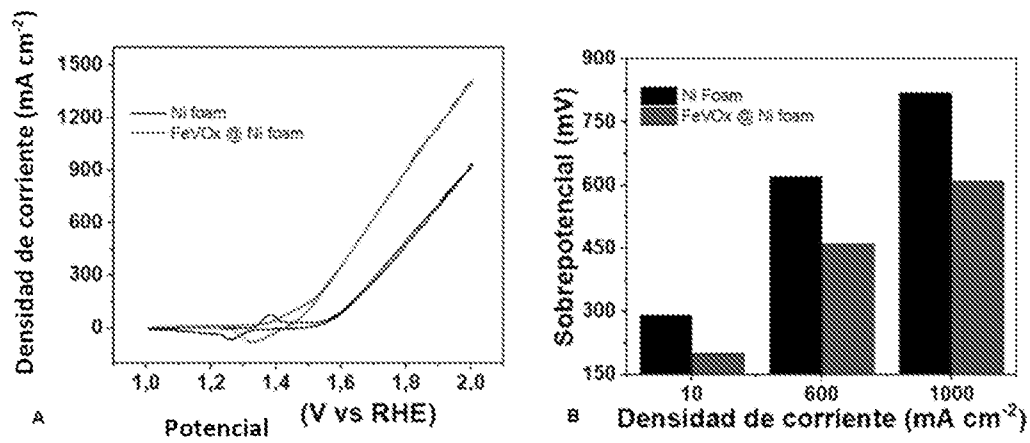


FIG 11

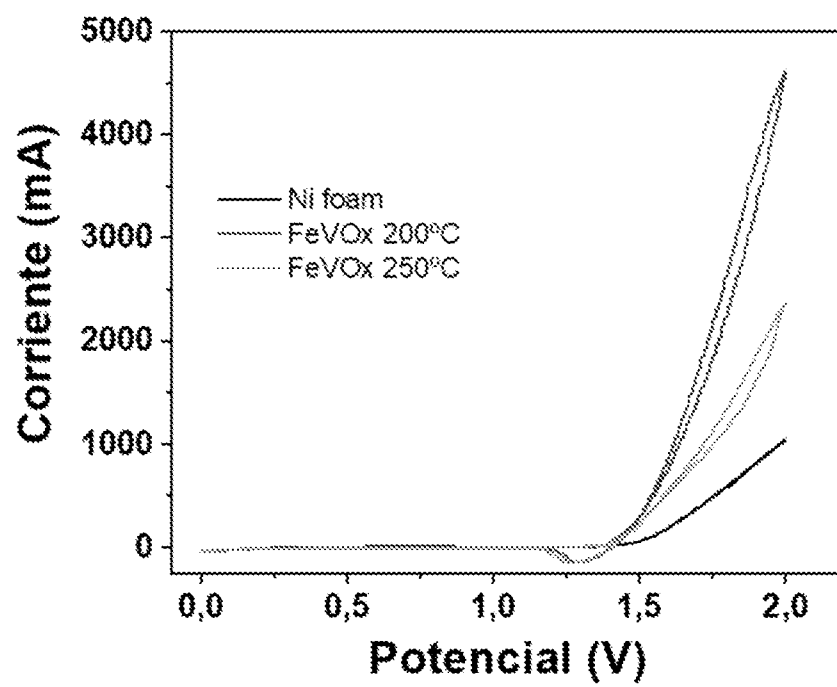


FIG 12

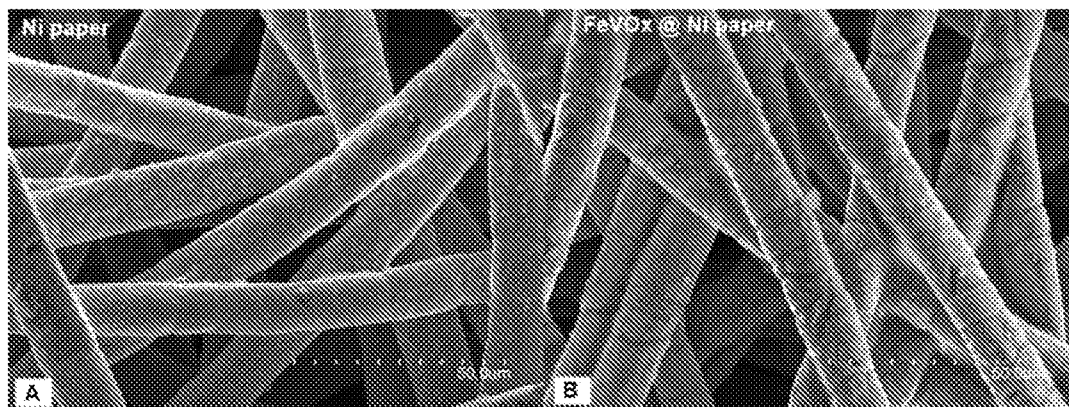


FIG 13

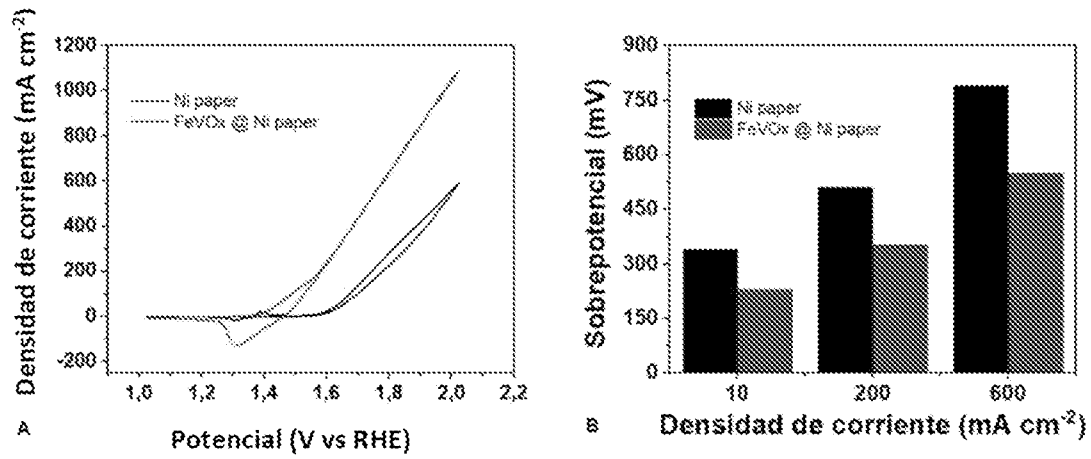


FIG 14

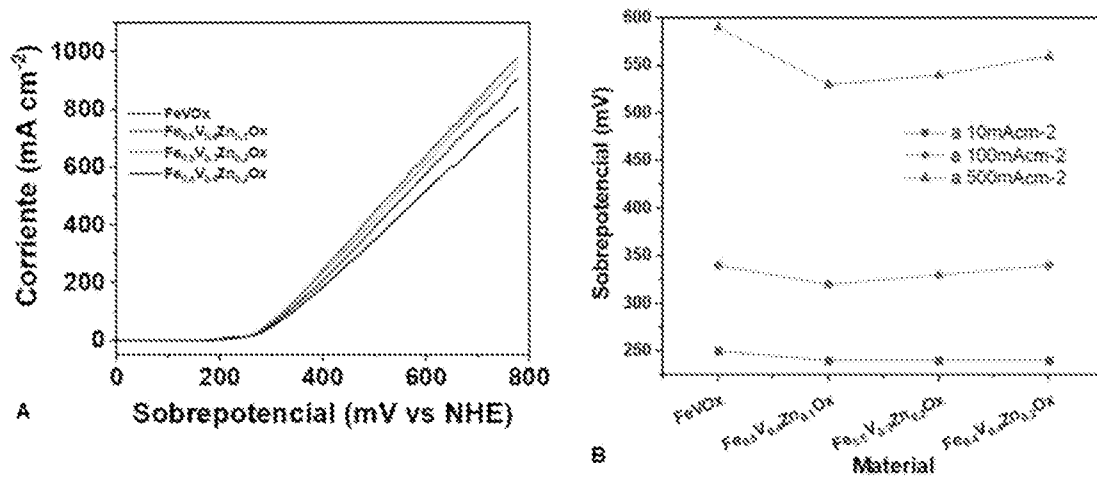


FIG 15

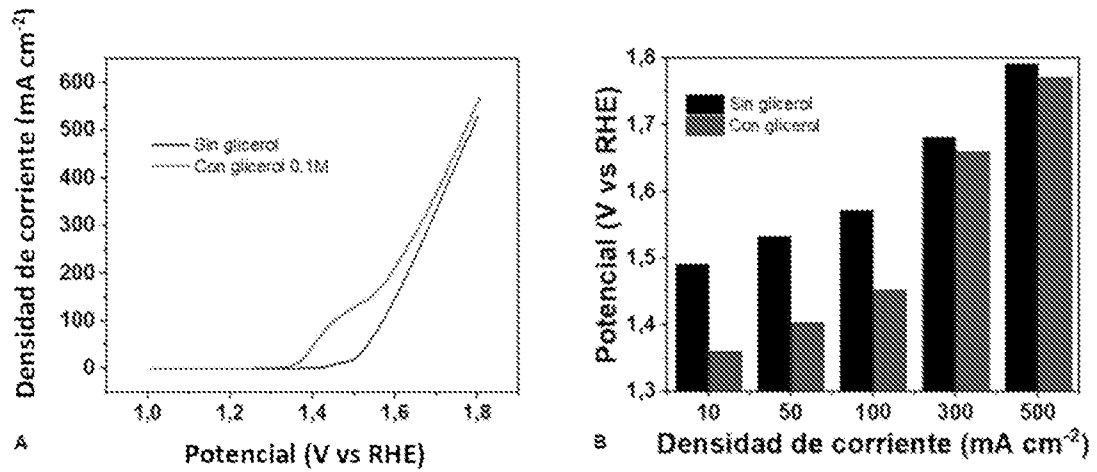
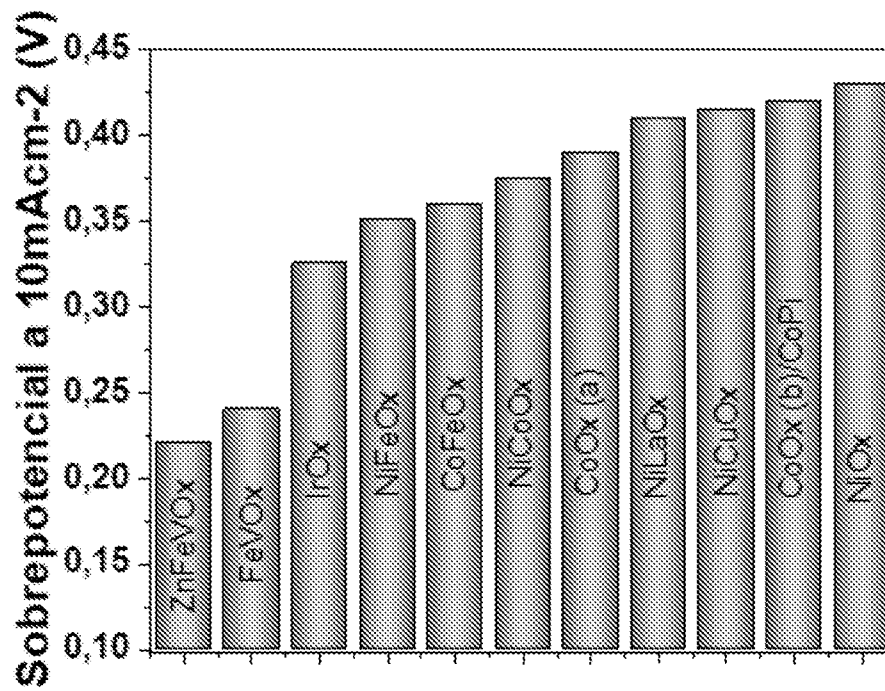


FIG 16





- ②① N.º solicitud: 202330270
②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.03.2023
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	YAO R et al. Three-dimensional porous nanosheets array FeVO ₄ /NF-a catalyst for oxygen evolution reaction at industrially relevant current densities. <i>Journal of Alloys and Compounds</i> 20221225 Elsevier Ltd gbr, 25/12/2022, Vol. 929, ISSN 0925-8388 (print), <DOI: doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167312>, página 2, columnas 1 - 2; página 7, columna 1; Fig.1 y 6	1-37
A	HAN, LIANG, et al. High-performance electrocatalyst of vanadium-iron bimetal organic framework arrays on nickel foam for overall water splitting. <i>Chinese Chemical Letters</i> , 24/12/2020, Vol. 32, Páginas 2263-2268, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.12.015>, página 1, columna 2; página 2, columna 2; página 6, columna 1; Fig. 1, Fig. 3(a),3(b) y Fig. 6	1-37
A	CHAKRAPANI, KALAPU, et al. The role of composition of uniform and highly dispersed cobalt vanadium iron spinel nanocrystals for oxygen electrocatalysis. <i>ACS Catalysis</i> , 18/01/2018, Vol. 8, Páginas 1259-1267, <DOI: https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03529>, página 4, líneas 18 - 55; páginas 5 - 6; página 9, líneas 49 - 56; página 18, líneas 48 - 56; página 19, líneas 3 - 31	1-37
A	JANSI RANI B et al. Ni supported anorthic phase FeVO ₄ nanorods for electrochemical water oxidation. <i>Materials Letters</i> , 20200601 ELSEVIER, AMSTERDAM, NL. , 01/06/2020, Vol. 275, ISSN 0167-577X, <DOI: doi:10.1016/j.matlet.2020.128091>, página 1, columna 2; página 3, columna 2; Tabla 1; Fig. 1	1-37
A	HAN, L., et al. High-performance Ni-V-Fe metal-organic framework electrocatalyst composed of integrated nanowires and nanosheets for oxygen evolution reaction. <i>Materials Today Energy</i> , 05/05/2020, Vol. 16, Páginas 100419, ISSN 2468-6069, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100419>, página 2, columna 1; página 6, columna 1; Fig. 4(g)	1-37
A	GAO, TAOTAO, et al. A trimetallic V-Co-Fe oxide nanoparticle as an efficient and stable electrocatalyst for oxygen evolution reaction. <i>Journal of Materials Chemistry A</i> , 27/07/2015, Vol. 3, Páginas 17763-17770, <DOI: https://doi.org/10.1039/C5TA04058B>, página 2, columna 1; página 7, columna 2	1-37

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 26.02.2024	Examinador L. Sanz Perdiguero	Página 1/3
--	----------------------------------	---------------



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 202330270

22 Fecha de presentación de la solicitud: 31.03.2023

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	HU, YIMING, et al. Novel cobalt-iron-vanadium layered double hydroxide nanosheet arrays for superior water oxidation performance. <i>ACS Sustainable Chemistry & Engineering</i> , 01/09/2019, Vol. 7, Páginas 16828-16834, <DOI: https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04364 >, página 3, líneas 48 - 59; página 4, líneas 4 - 12; página 13, líneas 46 - 59; página 14, líneas 4 - 25; página 16, líneas 4 - 25; Fig. 3(a), 3(b)	1-37
A	CN 108807889 A (UNIV TIANJIN POLYTECHNIC) 13/11/2018, página 1, líneas 33 - 59; página 2, líneas 1 - 6; página 3, líneas 26 - 45	1-37

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
26.02.2024

Examinador
L. Sanz Perdiguero

Página
2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

H01M4/52 (2010.01)

B01J23/847 (2006.01)

B01J37/02 (2006.01)

C25B11/091 (2021.01)

C25B1/04 (2021.01)

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

H01M, B01J, C25B

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, MEDLINE, Internet