

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 224**

21 Número de solicitud: 201930558

51 Int. Cl.:

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

C01B 13/32 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

19.06.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.12.2020

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (61.1%)

Avda. Blasco Ibáñez, 13

46010 València (Valencia) ES y

UNIVERSITAT JAUME I (38.9%)

72 Inventor/es:

ABARGUES LÓPEZ, Rafael;

NOGUERA, Jaume;

MARTINEZ PASTOR, Juan P.;

GIMENEZ JULIA, Sixto;

GARCIA TECEDOR, Miguel y

RODRIGUEZ-CANTO, Pedro J.

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

54 Título: **LÁMINA CATALÍTICA DE ÓXIDO DE NÍQUEL, PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCIÓN Y SUS USOS**

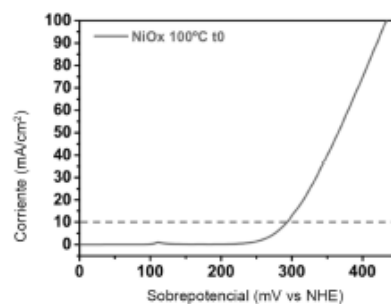
57 Resumen:

Film catalítico de óxido de níquel, procedimiento para su obtención y sus usos.

La presente invención se refiere a un film catalítico de óxido de níquel mejorado provisto de una parte inorgánica que incluye óxidos de níquel no-estequiométrico dispersados en una matriz orgánica, estando el film catalítico soportado sobre un sustrato.

La invención también se refiere a un procedimiento para la obtención del film catalítico así como a sus usos como electrodo en electrocatálisis del agua o en fotocátalisis.

FIGURA 5



DESCRIPCIÓN**LÁMINA CATALÍTICA DE ÓXIDO DE NÍQUEL, PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCIÓN Y SUS USOS**

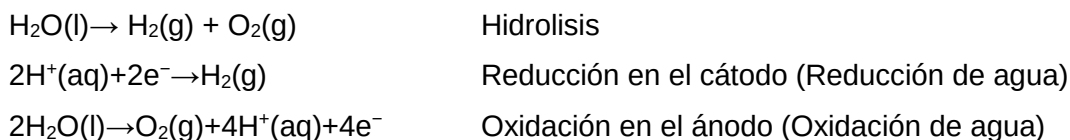
La presente invención se enmarca en el campo de los catalizadores. En particular, la
 5 invención se refiere a un film catalítico mejorado basado en óxido de níquel.

El film catalítico de la invención está provisto de una parte inorgánica que incluye óxidos de níquel no-estequiométrico dispersados en una parte orgánica que soporta los óxidos de níquel no-estequiométrico, estando el film catalítico soportado sobre un sustrato.

Antecedentes de la invención

10 En la actualidad, cada vez es mayor la necesidad de generar energía limpia a partir de energías renovables. El desarrollo de las energías limpias es imprescindible para combatir el cambio climático y limitar sus efectos más devastadores. Una de las fuentes es la generación H_2 a partir de la hidrólisis agua. El uso del H_2 como combustible para la generación de electricidad en una pila de combustible es una de las soluciones más
 15 prometedoras por ser una energía completamente limpia debido a que su combustión genera H_2O como producto de la reacción.

La hidrólisis del agua es un proceso endotérmico que requiere de temperaturas muy elevadas, en torno a $220^{\circ}C$, para que la reacción se produzca de manera espontánea. Una alternativa es la hidrólisis del agua a temperatura ambiente por métodos
 20 electroquímicos. En este proceso se producen las siguientes reacciones:



La hidrólisis del agua por medios electroquímicos (electrolisis) se realiza mediante
 25 corriente eléctrica continua aplicada entre dos electrodos, ánodo y cátodo. Así, en el cátodo se produce la reducción de agua para generar H_2 y en el ánodo se lleva a cabo la oxidación del agua para producir O_2 . Sin embargo, la electrolisis del agua requiere

una gran cantidad de energía extra en forma de sobrepotencial, con respecto al teóricamente necesario para llevarla a cabo que es de +1,23 V, debido a que, como en cualquier reacción química, es necesario superar la energía de activación de la reacción para que esta ocurra. Para disminuir el sobrepotencial se emplean catalizadores porque
5 reducen significativamente la energía de activación.

Entre los materiales existentes para su uso como electrodos selectivos para la oxidación del agua, los óxidos de iridio (IrO_2) y rutenio (RuO_2) son los electrocatalizadores conocidos hasta la fecha con mejores resultados. Estos electrocatalizadores también pueden emplearse para la reducción del agua. Sin embargo, el significativo coste de Ru
10 e Ir, debido a su escasez, es uno de los principales factores que limitan su implementación a escala industrial.

Por tanto, debido a que tanto el Ir como el Ru son metales escasos y son caros, existe la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores basados en metales que sean más abundantes en la corteza terrestre y, por tanto, más económicos. La viabilidad de
15 obtener energía limpia de esta forma depende de, aparte de utilizar materiales de bajo coste, que los catalizadores puedan fabricarse con estos materiales mediante técnicas también de bajo coste y que la generación de H_2 se realice con rendimientos mejorados.

A pesar de que el uso de la fotoelectroquímica en los procesos de producción de hidrógeno tienen un enorme potencial, hasta el momento no ha sido posible desarrollar
20 una aplicación capaz de competir económicamente con los procedimientos convencionales, como reformado de metano que permite la obtención de hidrógeno a menor coste aunque con una importante huella de carbono que es imprescindible eliminar.

Por otro lado, son conocidos catalizadores basados en óxidos de metales en estado
25 sólido tales como CoPi, Co-Bi, CoOx, MnOx y NiOx. Sin embargo, la mayoría de estos óxidos se depositan por técnicas químicas, electroquímicas, por métodos físicos tal como *sputtering*, y métodos de deposición fotoquímica.

La patente CN103974769 describe la obtención de óxidos metálicos con fines catalíticos. Sin embargo, emplean una técnica denominada deposición fotoquímica de compuestos metal-orgánicos (*photochemical metal-organic deposition* (PMOD)) que
30 requiere el uso de radiación ultravioleta (UV). En particular, se deposita un precursor

que después se irradia con luz UV hasta descomponer todo el material orgánico y se forman metales en estado metálico que luego se oxidan empleando temperaturas elevadas. Esta técnica necesita de varias etapas, además de irradiar con luz UV y emplear temperaturas elevadas para la formación de los óxidos metálicos y eliminan cualquier residuo orgánico presente inicialmente.

Por otro lado, la patente JP2015049973 describe la síntesis de nanopartículas de Ni(0) níquel 0 en estado metálico a partir de Ni(+2). Tras la reacción, se depositan las nanopartículas de Ni(0) sobre un electrodo.

A nivel tecnológico, para poder impulsar tecnologías alternativas basadas en el uso de energías renovables como la fotoelectrocatalisis, es preciso reducir tanto los costes de los materiales utilizados como los costes de los procesos de fabricación de los dispositivos para generación de H₂. A su vez, es necesario una continua mejora de los rendimientos de generación de H₂.

Recientemente, se investigado la obtención de electrodos para la generación de O₂ ya que son precisamente estos electrodos los que limitan el aumento del rendimiento de la reacción de hidrólisis del agua. Esto es debido a que la reacción de oxidación del agua es más difícil porque hay mayor número de especies (4 electrones y 4H⁺) a diferencia de la reacción de reducción del agua (2 electrones y 2H⁺). Esto hace que, en el ánodo, los sobrepotenciales existentes sean muy bajos, mientras que en el cátodo se registren sobrepotenciales altos debido a una mayor energía de activación de la reacción. Por tanto, existe una gran limitación cinética de la reacción electroquímica para la generación de oxígeno que también limita la eficacia de la hidrólisis del agua por electrocatalisis.

Existe, por lo tanto, la necesidad de proporcionar un catalizador mejorado basado en óxidos metálicos abundantes en la corteza terrestre, que pueda fabricarse mediante técnicas de bajo coste y sea útil para la oxidación del agua a O₂ con buenos rendimientos.

En cuanto a las propiedades fotocatalíticas, existen numerosos trabajos de investigación en los que principalmente se utilizan semiconductores de banda ancha, principalmente óxido de titanio y óxido de zinc.

Por tanto, también existe la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores mejorados para la descomposición de contaminantes principalmente presentes en el agua aunque también en el aire, con procedimientos de fabricación industrialmente aplicables.

Descripción de la invención

- 5 Con el film catalítico de la invención se consiguen resolver al menos uno de los inconvenientes citados, presentando otras ventajas que se describirán.

En un primer aspecto, la invención proporciona un film catalítico de óxido de níquel, que se caracteriza por el hecho de que comprende óxido de níquel no-estequiométrico y cristalino en estado de oxidación Ni^{2+} y Ni^{3+} dispersado en una matriz orgánica, estando
10 el film catalítico soportado en un sustrato.

El film catalítico comprende óxido de níquel no estequiométrico que incluye mezclas de Ni(II) y Ni(III) .

Ventajosamente, la existencia de Ni(II) y Ni(III) en el film catalítico mejora sorprendentemente las propiedades catalíticas de un electrodo que lo contenga
15 respecto a un electrodo con Ni(0) .

El film catalítico de la invención comprende una parte orgánica como matriz de soporte de los óxidos de níquel no-estequiométrico que representa al menos 10 % en peso del peso total del film catalítico. La parte orgánica puede representar valores del orden de 15-30 %.

20 Los autores de la presente invención han encontrado que la presencia de una cantidad de materia orgánica proporciona una porosidad al film catalítico que mejora inesperadamente sus propiedades catalíticas.

La matriz orgánica puede estar formada por al menos un compuesto orgánico seleccionado entre un alcóxido, acetato, amina y/o un derivado de cualesquiera de uno
25 los mismos.

Así pues, el film catalítico de la invención es una alternativa viable para la oxidación del

agua a O_2 con buenos rendimientos, bajo coste del material para la obtención del catalizador y facilidad de fabricación empleando técnicas de bajo coste tal y como se describirá aquí más adelante.

5 Es también un objeto adicional de la presente invención proporcionar un film catalítico de propiedades catalíticas mejoradas con espesor reducido.

El film catalítico de la invención puede presentar un espesor inferior a $10\mu m$, preferiblemente un espesor comprendido entre 20-600nm, todavía más preferiblemente un espesor comprendido entre 50-300nm.

10 El film catalítico de la invención puede obtenerse con buenas propiedades catalíticas con presencia de una parte orgánica y espesor reducido. En la presente invención, los valores de espesor dados más arriba se refieren al espesor de la capa del film catalítico soportado en el sustrato, sin incluir el grosor del sustrato.

15 El film catalítico puede estar formado por una o varias capas, formando las diversas capas el film catalítico soportado en el sustrato. Estas capas pueden ser iguales o diferentes. Iguales o diferentes en la presente invención se entiende de igual o distinta composición, entendiéndose por composición la variación en la concentración de óxido de níquel Ni^{+2} y/u de óxido de níquel Ni^{+3} y/o del material orgánico, e incluso la variación en el porcentaje del material orgánico presente en la parte orgánica del film catalítico.

20 El film catalítico puede además incluir nanopartículas de metales y/o nanopartículas de óxidos metálicos. Estas nanopartículas de metales y/o nanopartículas de óxidos metálicos se encuentran dispersados en la parte orgánica que actúa de matriz de soporte de dichas nanopartículas.

25 Las nanopartículas están formadas a partir de sales y/u óxidos de otros metales distintos del níquel, como sales y/u óxidos de Ag, Au, Ru, Ir, Pd, Pt, Re, Co, Fe, Os, Rh, Mo, V, sales y/u óxidos en disolución que se añaden durante el procedimiento de obtención del film catalítico para la formación de nanocompuestos dispersados en la matriz orgánica junto con los óxidos de Ni (II) y Ni (III). Estos nanocompuestos pueden incluir óxidos mixtos.

Ventajosamente, la presencia de dichas nanopartículas metálicas y/o de óxidos

metálicos proporciona un film catalítico de mayor versatilidad de aplicación. Así, el film catalítico de acuerdo con el primer aspecto de la invención también proporciona un film catalítico multifuncional que permite optimizar sus propiedades catalíticas a través de la incorporación de cocatalizadores.

- 5 La estructura y morfología del film catalítico de la invención permite emplear un sustrato de material aislante, material eléctricamente conductor o material eléctricamente semiconductor, e incluso un material orgánico. Así mismo, el sustrato puede ser de un material flexible, rígido o semirrígido. El sustrato también puede ser transparente u opaco.

- Entre los materiales del sustrato pueden citarse como ejemplo no limitativo de la
10 invención: transparentes como ITO y FTO sobre vidrio; rígidos o semirrígidos como láminas finas de níquel, aluminio, acero u otros soportes metálicos así como espuma de metales como níquel, y otros tipos de sustratos rígidos como carbón vítreo flexibles como ITO, FTO, y metales como Au, Pt depositados sobre polietilentereftalato (PET), polietilenaftaleno (PEN), polipropileno (PP), polietileno (PE), polimida (Kapton Tape);
15 orgánicos como de celulosa.

En una realización, el film catalítico de la invención soportado sobre un sustrato es un electrodo.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para obtener el film catalítico de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

- 20 El procedimiento de obtención del film catalítico definido en el primer aspecto de la invención se lleva a cabo por vía húmeda en un sustrato de la siguiente manera:

i) preparar una disolución precursora de óxido de níquel;

ii) depositar la disolución preparada sobre el sustrato;

- iii) realizar un curado de la disolución depositada sobre el sustrato para obtener
25 el film catalítico de óxido de níquel;

y se caracteriza por el hecho de que comprende:

en la etapa i)

a)- seleccionar una sal de níquel de contraíón orgánico;

5 b)- disolver la sal en un disolvente no acuoso de éteres glicólicos, acetatos de éteres glicólicos y derivados de los mismos en presencia de un agente quelante de aminoalcoholes para obtener una disolución de la sal de níquel;

c)- calentar la disolución a una temperatura comprendida entre 20-200°C y mantener la disolución termostatzada bajo agitación durante un tiempo determinado para obtener una disolución envejecida;

en la etapa ii)

10 d)- depositar la disolución envejecida mediante una técnica convencional de deposición por vía húmeda sobre el sustrato para dar un film húmedo; y

en la etapa iii)

e)- realizar un curado de la disolución envejecida depositada sobre el sustrato a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 200°C,

15 de modo que se forma el film catalítico sobre el sustrato, comprendiendo el film óxido de níquel no-estequiométrico y cristalino en estado de oxidación Ni^{2+} y Ni^{3+} dispersado en la matriz orgánica.

20 El procedimiento definido aquí permite depositar Ni(II) directamente sobre el electrodo sin que haya habido reacción previa, lo cual implica mayor sencillez y facilidad para emplear cualquier tipo de método de deposición. El propósito del procedimiento no es generar Ni(0) sino óxido de níquel no estequiométrico que comprende meclas de Ni(II) y Ni(III), siendo estos estados de oxidación los responsables de las mejoras en las propiedades catalíticas del film con respecto a películas o films del estado de la técnica con níquel en estado de oxidación Ni(0).

25 Ventajosamente, el film catalítico de la invención puede obtenerse por vía húmeda

empleando numerosas técnicas de deposición sobre sustratos [etapa ii)-d]. Entre las técnicas convencionales al alcance de un conocedor en la materia pueden citarse spincoating, spraycoating, dipcoating o Dr. Blade. Así mismo, es compatible con técnicas tipo "roll-to-roll" y técnicas de impresión tipo inkjet printing, serigrafía (screen-coating) y flexografía.

En la etapa i)-a) el contraión orgánico se selecciona entre uno de los siguientes: acetato, formato, oxalato, carbonato, octanoato hidroxiaacetato, tereftalato, acetilacetato, hexafluoroacetilacetato etilhexanoato, metoxietoxido, sulfamato.

En la etapa i)-b), preferiblemente la sal de níquel en disolución está presente a una concentración igual o superior a 0,05M. Preferiblemente superior a 0,1M.

El disolvente no acuoso de éteres glicólicos, acetatos de éteres glicólicos y derivados de los mismos tiene la función de disolver y estabilizar las sales de níquel.

Preferiblemente el disolvente no acuoso se selecciona entre 2-Metoxietanol, 2-Etoxietanol, 2-Butoxietanol, 2-(2-Etoxi-etoxi) etanol, 2-Propoxietanol, 2-Isopropoxietanol, 2-Beziloxietanol, 2-(2-Metoxietoxi)etanol, 2-(2-Butoxietoxi)etanol y derivados o mezclas de los mismos.

El agente quelante de aminoalcoholes tiene la función de aumentar la solubilidad y la estabilidad de la sal de níquel en el disolvente. Especialmente a concentraciones de níquel elevadas, su ausencia en la disolución provoca la hidrólisis de las sales de níquel y su precipitación en forma de gel.

Preferiblemente, el agente quelante de aminoalcoholes se selecciona entre mono-etanolamina (MEA), di-etanolamina (DEA), tri-etanolamina (TEA) y derivados o mezclas de los mismos.

En la etapa i)-c), preferiblemente la disolución se calienta a una temperatura comprendida entre 50 - 100°C, más preferiblemente entre 40 - 80°C.

En esta etapa i)-c), la disolución se deja envejecer hasta presentar una viscosidad comprendida entre 1,5 y 1.000 mPa·s, preferiblemente entre 1,5 y 100 mPa s medida por viscosimetría rotacional a temperatura ambiente con un volumen de disolución de

15 mL.

En la etapa iii)-e), se realiza un curado de la disolución envejecida depositada sobre el sustrato preferiblemente a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 100°C. Durante este calentamiento se elimina el disolvente. En la invención por
5 temperatura ambiente se entiende una temperatura de 22-24°C a presión atmosférica.

Preferiblemente, la temperatura del primer curado se selecciona en función del valor de volatilidad del compuesto orgánico presente en la matriz a fin de que dicha temperatura de curado no elimine por completo el material orgánico de modo que el film catalítico comprenda una parte orgánica que es, en parte, responsable de la mejora de las
10 propiedades catalíticas del film catalítico de la invención. Como norma general, el curado se realiza a una temperatura superior cuando los compuestos orgánicos presentan una volatilidad menor, y viceversa.

En una realización de la invención el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención comprende además:

15 en la etapa i)-b)

- añadir una disolución previamente preparada de una o más sales metálicas y/u óxidos metálicos a la disolución de níquel; y,

en la etapa iii)-e)

- realizar un segundo curado de la disolución envejecida depositada sobre el sustrato, donde el segundo curado se lleva a cabo con una temperatura superior
20 a la temperatura del primer curado,

donde el resto de etapas se llevan a cabo tal y como se han definido más arriba en el procedimiento para la obtención del film catalítico, de modo que se forma el film catalítico sobre el sustrato, comprendiendo el film óxido de níquel no-estequiométrico y cristalino
25 en estado de oxidación Ni^{2+} y Ni^{3+} , y nanopartículas de metales y/o de óxidos metálicos dispersadas en la matriz orgánica.

En esta realización, las sales metálicas y/u óxidos metálicos son de metales distintos del níquel, que pueden seleccionarse entre una o más sales y/o uno o más óxidos de Fe, Au, Ag, Ru, Ir, Pt, Pd, Re, Os, Rh, Mo, V y mezclas de los mismos, preferiblemente de Fe, Au, Ag, Pt, Pd, Ru y Ir.

- 5 En esta realización es necesario llevar a cabo un segundo curado al objeto de formar las nanopartículas metálicas y/o los óxidos metálicos en la matriz orgánica. En una realización, el segundo curado se lleva a cabo a una temperatura superior a 100°C, preferiblemente superior a 200°C. Alternativamente se puede realizar un curado con lámpara ultravioleta. Con estos tratamientos se generan nanopartículas metálicas y
10 óxidos metálicos que aportan nuevas propiedades al material.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso del film catalítico de óxido de níquel de acuerdo con el primer aspecto de la invención como electrodo en electrocatálisis del agua.

Ventajosamente, el electrodo presenta un sobrepotencial de aproximadamente 0,29V.

- 15 En una realización diferente, la presente invención también se refiere al uso del film catalítico de óxido de níquel de acuerdo con el primer aspecto de la invención como electrodo en fotocátalisis.

- Ventajosamente, con el film catalítico de la invención pueden generarse especies reactivas de oxígeno (ROS) tales como radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) o superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$)
20 que poseen propiedades REDOX para la descomposición de contaminantes en agua y la atmosfera.

- Los autores de la presente invención han podido comprobar que la parte orgánica permanece tras el proceso de curado, principalmente debido al hecho que se utilizan temperaturas menores, participando esta parte orgánica de la formación de poros que
25 permiten al agua penetrar y así aumentar el contacto con el catalizador y, en consecuencia, mejorar las propiedades catalíticas del film catalítico definido en la invención.

Por el contrario, en el estado del arte, se suele realizar un curado a temperaturas elevadas al objeto de eliminar los componentes orgánicos para que el catalizador

comprenda sólo parte inorgánica. Aunque con films muy gruesos, del orden de micras, cuando se calienta mucho pueden generarse poros, con films delgados del orden de unas pocas micras o de nanómetros, al generar el hueco no hay suficiente espacio y se compacta muy rápido. Además, en el estado del arte se prefieren temperaturas elevadas

5 a fin de obtener una mejor compactación considerando que con dicha compactación se mejoran las propiedades catalíticas y se aumenta la estabilidad del catalizador.

Inesperadamente, los autores de la invención han encontrado que a menor temperatura se obtiene un film con material orgánico en mitad de los poros; estos poros permiten que el agua pueda fluir entre los mismos. Por tanto, en contra de lo que podría

10 esperarse, a temperaturas menores, el film catalítico presenta mejores propiedades catalíticas manteniendo adecuada la estabilidad.

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

15 caso práctico de realización.

La **Figura 1** muestra una gráfica de absorbancia UV-Visible de un film catalítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 de una disolución de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ 0,9M en metoxietanol para distintos tiempos de envejecimiento en la etapa i)-c) y temperatura constante de 50°C.

La **Figura 2** muestra una gráfica del espectro de transmisión de UV-Visible de un film catalítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 para distintas temperaturas de curado

20 en la etapa iii)-e).

La **Figura 3** muestra una gráfica del espectro de difracción de rayos X de un film catalítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 para distintas temperaturas de curado en la etapa iii)-e).

La **Figura 4** muestra imágenes obtenidas con microscopio electrónico de transmisión (TEM) de un film catalítico obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 y curado, en la etapa iii)-e), a temperatura de 100°C comparadas con un curado a temperatura de 500°C.

25

La **Figura 5** muestra una gráfica de la hidrólisis del agua empleando el film catalítico

obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 de la invención con temperatura de curado de 100°C.

La **Figura 6** muestra un diagrama de barras del sobrepotencial (V) de los óxidos del estado del arte en NaOH 1M a 10 mA cm⁻² descrito por McCrory et al en “*Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction*” en J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 16977-16987.

Descripción detallada de la invención

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

10 Ejemplo 1

Inicialmente, se procedió a preparar la disolución precursora de NiOx. Se preparó una disolución 0.9 M de Acetato de Níquel tetrahidratado (2,2 g) en metoxietanol (V=10 mL) a la que se añadieron 0,04 mL de MEA. La mezcla se agitó disolviéndose una parte del Ni(AcO)₂. A continuación, la mezcla se calentó en baño termostatzado a 30-70°C durante 5-60 min. Se comprobó que tras 5 min todo el Ni(AcO)₂ se había disuelto. La etapa de envejecimiento se siguió por espectroscopía de UV-VIS (véase Figura 1).

En la Figura 1 se muestra una banda estrecha de absorbancia en el UV a 397 nm, y otra banda ancha en el visible a 670 nm con un hombro a 754 nm. Tras 10 minutos de haber iniciado el envejecimiento, las bandas se hicieron más intensas y desplazaron ligeramente hacia el IR 400, 679 y 755 nm, respectivamente. Conforme aumentó el tiempo de reacción las bandas se mantuvieron en longitud de onda, pero aumentaron ligeramente en intensidad hasta los 60 min, tiempo en el que se consideró la reacción terminada pues no se apreció ningún cambio en la intensidad hasta los 180 min. A partir de los 180 min, se observó que la disolución dejaba de ser cristalina trasparente debido a la formación de un gel turquesa translucido. Este cambio se atribuyó a la hidrólisis y policondensación de los complejos de níquel dando lugar a la formación de oxi-hidróxidos de acetato y metoxietóxido de Ni (Ni(OH)₂, NiOOH) con tamaños por encima de los 100 nm y gelificación de la disolución no deseable.

Ejemplo 2

A partir de los datos extraídos de los espectros de absorbancia del Ejemplo 1, se empleó como disolución precursora de NiOx una disolución de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ de 0,45 M envejecida 60 min a 70 °C. Se prosiguió depositando una película delgada de NiOx sobre un sustrato de vidrio mediante *spincoating* a una velocidad de 2.000 rpm durante 20 s. La

5 Figura 2 muestra las curvas de transmitancia para distintas temperaturas de curado realizado durante un periodo de tiempo de 20 min a esa temperatura.

La formación de las de capas de NiOx se siguió por espectroscopía UV-Vis (véase Figura 2). La presencia de NiOx no estequiométrico se confirmó por la absorción en el visible entre 900 y 350 nm. La disminución de la transmitancia a partir de 350 nm fue

10 debida a que el vidrio no es transparente en el UV. Cabe destacar que el NiO estequiométrico ($\text{Ni}(\text{II})$) es un semiconductor de banda ancha que no absorbe luz en el espectro visible, por lo que la absorción de radiación se debió a que la parte del Ni estaba presente en forma de $\text{Ni}(\text{III})$ que sí que absorbe en el visible. A medida que se aumentó la temperatura de curado desde 50°C hasta 500°C (véase Figura 2), la

15 absorción en el visible aumentó debido a la formación de más $\text{Ni}(\text{III})$, conforme aumentaba la temperatura tuvo lugar la evaporación del disolvente así como la descomposición de los acetatos y los metoxietoxidos y MEA generándose NiOx con mayor cantidad relativa de $\text{Ni}(\text{III})$. Se observó un punto de inflexión a temperaturas de curado superiores a 200°C, donde la transmitancia a 550 nm pasó de 91% a 50°C al

20 80% a 200°C. A partir de 200°C el cambio fue menos significativo.

Ensayos

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

25 Se observó que a las distintas temperaturas de curado de 50°C a 500°C, el NiOx no mostraba picos de difracción, incluso a temperaturas de hasta 500°C. Todos los picos observados pertenecían al silicio, que es el sustrato que se empleó para tomar las medidas. La no presencia de picos característicos de NiO , NiOOH o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ confirmó que los films de NiOx estaban formados por dominios cristalinos nanométricos, es decir,

30 nanocristales de tamaño muy pequeño.

Para determinar la presencia de parte orgánica tras la etapa de curado se tomaron

imágenes con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (véase Figura 4). En la Figura 4 se observaron las diferencias obtenidas entre un film curado, por ejemplo, a 100°C con respecto a otro film curado a 500°C, a partir de una disolución con la misma composición. Con el film de 500°C se obtuvo un material muy compacto con unos 25 nanómetros de espesor. Sorprendentemente, el film con un curado a 100°C se obtuvo con un espesor de 100 nanómetros con separación entre los granos. En contra de lo que podría esperarse, a menores temperaturas, el material mostró mejores propiedades catalíticas y estabilidad adecuada.

Se prosiguió con un ensayo de las propiedades catalíticas del film catalítico obtenido. Se tomó como medida más representativa de la actividad catalítica el sobrepotencial necesario para alcanzar densidades de corrientes de 10 mA/cm². 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 formado por una lámina de Níquel con el film catalítico. Los sobrepotenciales obtenidos fueron del orden de 0,29 V (290 mV) (véase Figura 5) que demostraron mejorar los sobrepotenciales medidos con materiales de referencia tales como óxidos de Ir y de Ru (véase Figura 6), donde concretamente el IrOx (óxido de iridio no estequiométrico) muestra un sobrepotencial de 0,33 V. Finalmente, el pequeño pico en torno a los 100mV (Figura 5) evidenció la formación de óxido de Ni(III) y, por tanto, el paso de una parte de Ni(II) del estado Ni(II) a Ni(III).

REIVINDICACIONES

1. Film catalítico de óxido de níquel, **caracterizado por el hecho de que** comprende óxido de níquel no-estequiométrico y cristalino en estado de oxidación Ni^{2+} y Ni^{3+} dispersado en una matriz orgánica, estando el film catalítico soportado en un sustrato.
2. Film catalítico según la reivindicación 1, donde la matriz orgánica representa al menos 10% en peso del peso total del film catalítico.
3. Film catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde la matriz orgánica está formada por al menos un compuesto orgánico seleccionado entre un alcóxido, acetato, amina y/o un derivado de cualesquiera de uno los mismos.
4. Film catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el film catalítico presenta un espesor inferior a $10\mu\text{m}$.
5. Film catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el film catalítico presenta un espesor comprendido entre 20-600nm.
6. Film catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el film catalítico presenta un espesor comprendido entre 50-300nm.
7. Film catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el film catalítico está formado por una o varias capas, formando las diversas capas el film catalítico soportado en el sustrato.
8. Film catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la matriz orgánica comprende además nanopartículas de metales y/o nanopartículas de óxidos metálicos dispersadas en la misma.
9. Film catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sustrato se selecciona entre un material aislante, un material eléctricamente conductor y un material eléctricamente semiconductor.

10. Film catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sustrato se selecciona entre un material flexible, rígido y semirrígido.

11. Film catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el film catalítico soportado en un sustrato es un electrodo.

5 12. Procedimiento de obtención de un film catalítico definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde el procedimiento se lleva a cabo por vía húmeda sobre un sustrato de la siguiente manera:

i) preparar una disolución precursora de óxido de níquel;

ii) depositar la disolución preparada sobre el sustrato;

10 iii) realizar un curado de la disolución depositada sobre el sustrato para obtener el film catalítico de óxido de níquel;

caracterizado por el hecho de que comprende:

en la etapa i)

a)- seleccionar una sal de níquel de contraíón orgánico;

15 b)- disolver la sal en un disolvente no acuoso de éteres glicólicos, acetatos de éteres glicólicos y los derivados de los mismos en presencia de un agente quelante de aminoalcoholes para obtener una disolución de la sal de níquel;

20 c)- calentar la disolución a una temperatura comprendida entre 20-200°C y mantener la disolución termostatzada bajo agitación durante un tiempo determinado para obtener una disolución envejecida;

en la etapa ii)

d)- depositar la disolución envejecida mediante una técnica convencional de deposición por vía húmeda sobre el sustrato para dar un film húmedo; y

en la etapa iii)

e)- realizar un curado de la disolución envejecida depositada sobre el sustrato a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 200°C,

de modo que se forma el film catalítico sobre el sustrato, comprendiendo el film óxido de níquel no-estequiométrico y cristalino en estado de oxidación Ni^{2+} y Ni^{3+} dispersado en la matriz orgánica.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde, en la etapa i)-c), la disolución se calienta a una temperatura comprendida entre 50 - 100°C, preferiblemente entre 40 - 80°C.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12-13, donde, en la etapa iii)-e), se realiza un curado de la disolución envejecida depositada sobre el sustrato a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 100°C.

15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12-14, donde, en la etapa i)-c), la disolución envejecida presenta una viscosidad comprendida entre 1,5 y 1.000 mPa·s.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12-15, donde el contraión orgánico se selecciona entre uno de los siguientes: acetato, formato, oxalato, carbonato, octanoato, hidroxiacetato, tereftalato, acetilacetato, hexafluoroacetylacetato, etilhexanoato, metoxietoxido, sulfamato.

17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12-16, donde, en la etapa i)-b), la concentración de la sal de níquel en la disolución es igual o superior a 0,05M.

18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12-17, donde, en la etapa i)-b), el disolvente no acuoso de éter glicol se selecciona entre 2-Metoxietanol, 2-Etoxietanol, 2-Butoxietanol, 2-(2-Etoxi-etoxi) etanol, 2-Propoxietanol, 2-Isopropoxietanol, 2-Beziloxietanol, 2-(2-Metoxietoxi)etanol, 2-(2-Butoxietoxi)etanol y derivados o mezclas de los mismos.

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12-18, donde, en la

etapa i)-b), el agente quelante de etanolamina se selecciona entre mono-etanolamina, di-etanolamina, tri-etanolamina y derivados o mezclas de los mismos.

20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12-19, que además comprende:

5 en la etapa i)-b)

- añadir una disolución previamente preparada de una o más sales metálicas y/u óxidos metálicos a la disolución de níquel; y,

en la etapa iii)-e)

10 - realizar un segundo curado de la disolución envejecida depositada sobre el sustrato, donde el segundo curado se lleva a cabo con una temperatura superior a la temperatura del primer curado,

15 donde el resto de etapas se llevan a cabo según se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 12-19, de modo que se forma el film catalítico sobre el sustrato, comprendiendo el film óxido de níquel no-estequiométrico y cristalino en estado de oxidación Ni^{2+} y Ni^{3+} , y nanopartículas de metales y/o de óxidos metálicos dispersadas en la matriz orgánica.

21. Procedimiento según la reivindicación 20, donde sales metálicas y/u óxidos metálicos son distintos de níquel y se seleccionan entre una sal y/u óxido de Au, Ag, Ru, Ir, Pt, Pd, Re, Os, Rh, Mo, V, Co, Fe, y mezclas de los mismos.

20 22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20-21, donde el segundo curado se lleva a cabo a una temperatura superior a 100°C, preferiblemente superior a 200°C, o alternativamente con radiación ultravioleta.

23. Utilización de un film catalítico de óxido de níquel según se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 como electrodo en electrocatálisis del agua.

25 24. Utilización según la reivindicación 23, donde el electrodo presenta un

sobrepotencial de aproximadamente 0,29V.

25. Utilización de un film catalítico de óxido de níquel según se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 como electrodo en fotocatálisis.

FIGURA 1

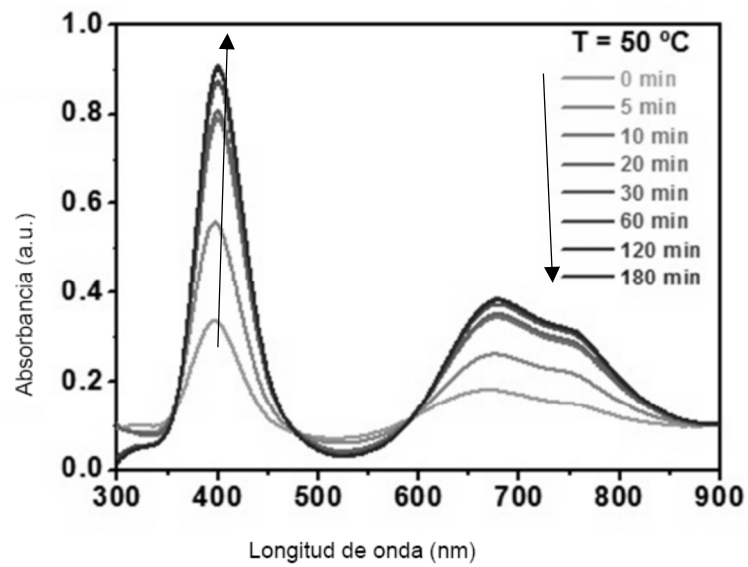


FIGURA 2

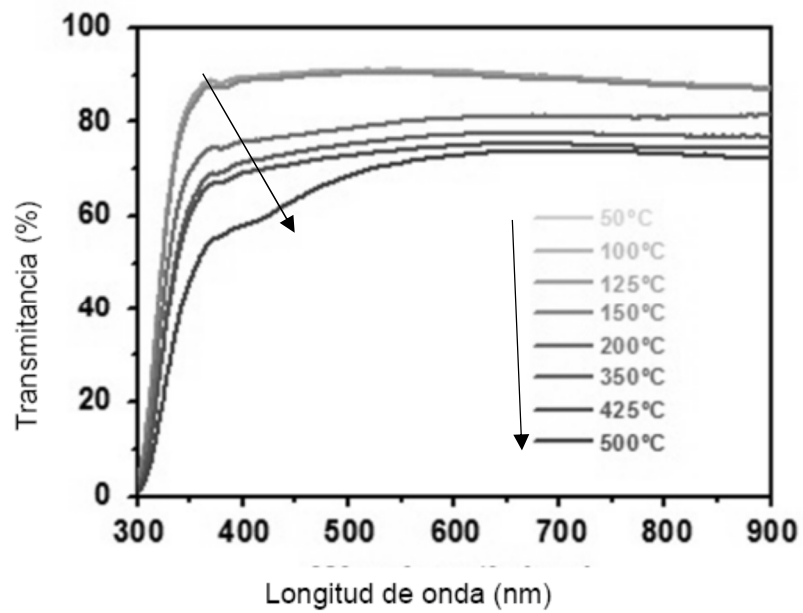


FIGURA 3

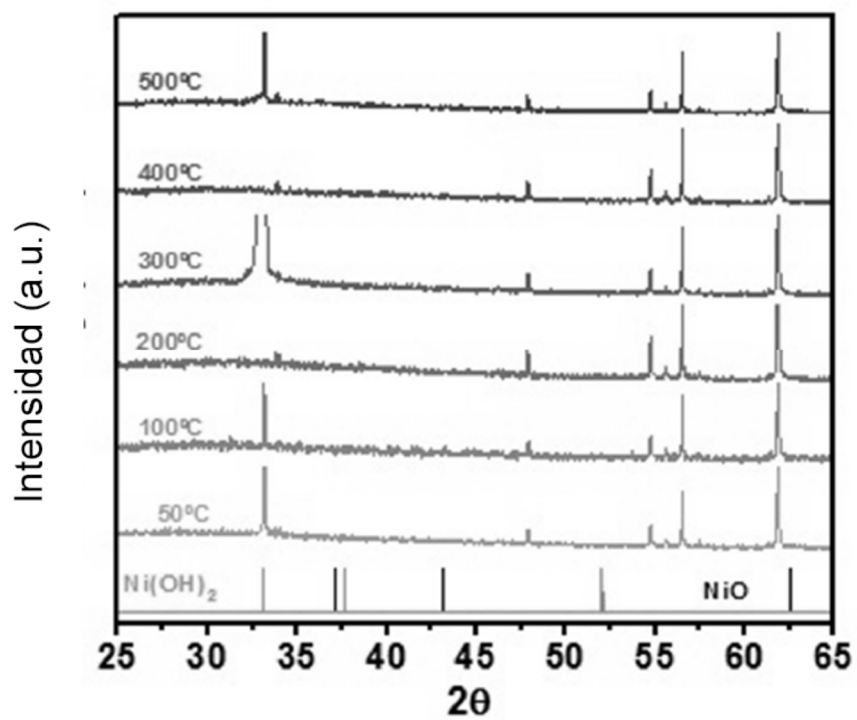


FIGURA 4

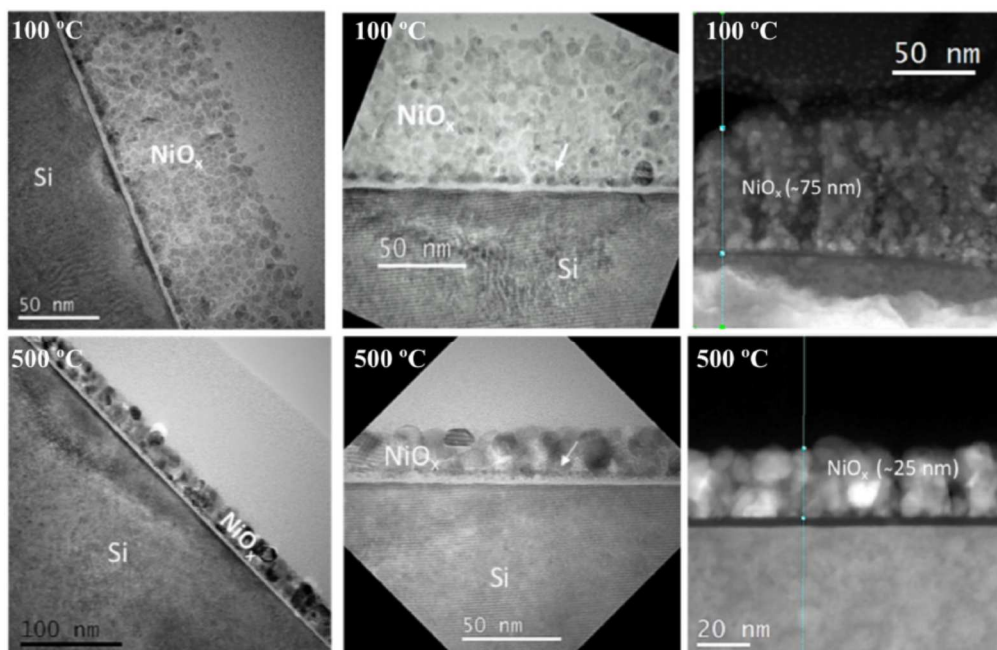
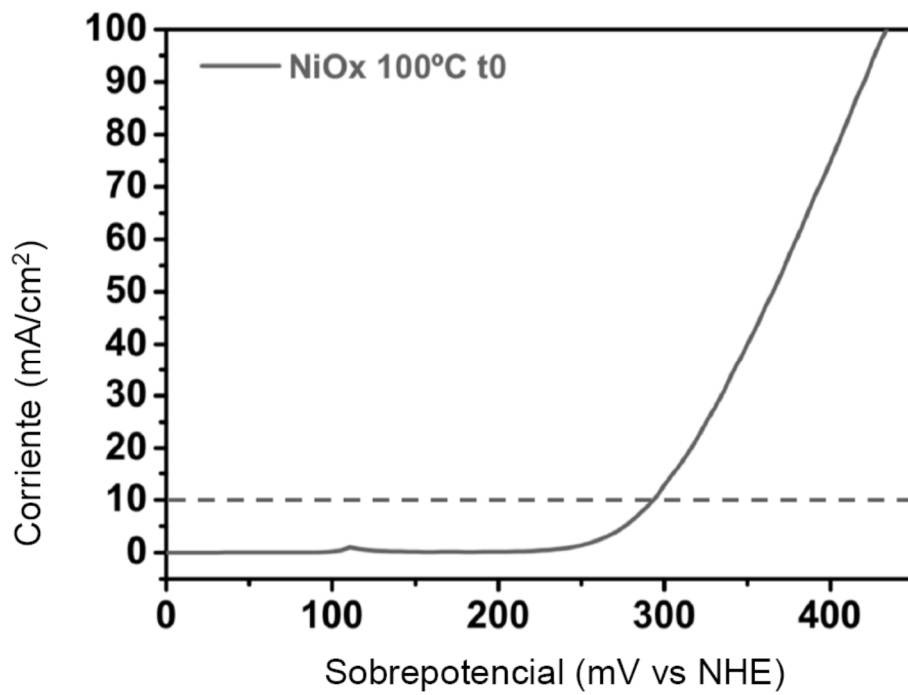
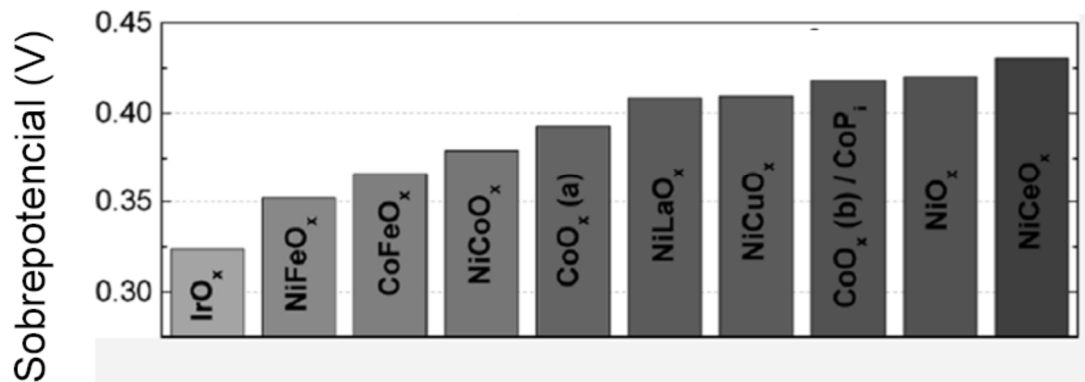


FIGURA 5**FIGURA 6**



- ②① N.º solicitud: 201930558
②② Fecha de presentación de la solicitud: 19.06.2019
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
X	EHSANI, A., et al., Electrosynthesis of polypyrrole composite film and electrocatalytic oxidation of etanol, ELECTROCHIMICA ACTA, 21/03/2012, Vol. 71, Páginas 128 - 133, ISSN 0013-4686, <DOI: doi:10.1016/j.electacta.2012.03.107>; apartados: "Preparation of NiOx-polypyrrole composite electrodes via electrodeposition" y "Results and discussion" y Figs.1 y 2	1-11, 23-25
A	SRIVASTAVA, A.K., et al., Preparation, microstructure and optical absorption behaviour of NiO thin films, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 31/07/2008, Vol. 8, Nº 8, Páginas 4111 - 4115, ISSN 1533-4880 (print), <DOI: doi:10.1166/jnn.2008.AN36>; apartado: "Experimental details".	1-25
A	FEI, L., et al., Electrocatalytic water oxidation by a nickel oxide film derived from a molecular precursor, CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS, 05/11/2017, Vol. 38, Nº 11, Páginas 1812 - 1817, ISSN 1872-2067, <DOI: doi:10.1016/S1872-2067(17)62921-8>; resumen.	1-25
A	DE, S., et al., Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications, Energy Environ. Sci., 15/09/2016, Vol. 9, págs. 3314-3347; resumen.	1-25
A	PATTANAYAK, P., et al., Deposition of Ni-NiO nanoparticles on the reduced graphene oxide filled polypyrrole: Evaluation as cathode catalyst in microbial fuel cells, Sustainable Energy and Fuels, 30/11/2018, Vol. 3, Nº 7, Páginas 1808 - 1826, ISSN 2398-4902 (electronic), <DOI: doi: 10.1039/c9se00055k>; resumen.	1-25

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
12.02.2020

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/755 (2006.01)

B01J31/02 (2006.01)

C01B13/32 (2006.01)

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

B01J, C01B

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, NPL, XPESP, INSPEC, COMPENDEX