

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 636**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 37/16</b>	(2006.01)	<b>B82Y 40/00</b>	(2011.01)
<b>B01J 37/34</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/75</b>	(2006.01)		
<b>B01J 23/755</b>	(2006.01)		
<b>B01J 31/16</b>	(2006.01)		
<b>C25B 1/00</b>	(2006.01)		
<b>C25B 1/04</b>	(2006.01)		
<b>C25B 11/04</b>	(2006.01)		
<b>H01M 4/90</b>	(2006.01)		
<b>H01M 4/86</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2012 E 12352001 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2647430**

54 Título: **Método para preparar un catalizador que media en el desprendimiento de H2, dicho catalizador y usos del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.10.2015**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)  
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc  
75015 Paris, FR y  
UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ARTERO, VINCENT;  
FONTECAVE, MARC;  
COBO, SAIOA;  
JACQUES, PIERRE-ANDRÉ;  
DAU, HOLGER y  
HEIDKAMP, JONATHAN**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 549 636 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para preparar un catalizador que media en el desprendimiento de H<sub>2</sub>, dicho catalizador y usos del mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención pertenece al campo de las fuentes de energía renovables y, más particularmente, al campo de catalizadores que median en el desprendimiento de hidrógeno (H<sub>2</sub>).

10 De hecho, la presente invención se refiere a métodos para preparar material útil en la producción electrocatalítica de H<sub>2</sub>, a dicho material y a usos del mismo para la producción de electrodos en el campo de la electrónica, y en particular electrodos para electrolizadores y dispositivos fotoelectroquímicos (PEC).

15 **Estado de la técnica anterior**

El aprovechamiento de fuentes de energía renovables abundantes pero intermitentes y reducidas, tales como luz solar o viento [1], requiere tecnologías de almacenamiento de energía eficaces. La conversión rentable de estas fuentes de energía en una forma química mediante la producción de un combustible es uno de los mayores desafíos del siglo.

20 El hidrógeno molecular se considera ampliamente como un vector energético conveniente. Su combustión en una célula de combustible genera electricidad con alto rendimiento y sin emitir ningún contaminante, siendo el agua el único producto de reacción. Sin embargo, aunque el hidrógeno es uno de los elementos más abundantes en la Tierra, el H<sub>2</sub> molecular sólo existe como trazas en la atmósfera y por tanto debe producirse mediante procedimientos que requieren un aporte de energía. Por tanto, un punto principal trata de la producción económicamente viable de H<sub>2</sub> a partir de fuentes renovables, concretamente luz solar y agua.

25 En ese contexto, la tecnología fotoelectroquímica (PEC) parece prometedora. Consiste en combinar un elemento fotoactivo (semiconductor o fotosensibilizador molecular) con catalizadores en una configuración integrada.

30 La reducción de protones para dar H<sub>2</sub> es aparentemente una reacción muy sencilla, desafortunadamente lenta en la mayoría de los electrodos. Por tanto, generalmente no se observa desprendimiento de hidrógeno a potenciales próximos al equilibrio (-413 mV frente a SHE (para "electrodo estándar de hidrógeno" a pH 7 en agua) sino que requiere la aplicación de un sobrepotencial también denominado potencial de activación. Lo mismo sucede para la oxidación de H<sub>2</sub>. Por tanto, esta limitación cinética reduce significativamente el rendimiento energético durante un ciclo completo de formación/captación de H<sub>2</sub> y por tanto es económicamente limitante para la mayoría de las aplicaciones industriales. El uso de catalizadores reduce el potencial de activación y por tanto aumenta la eficacia de los dispositivos.

40 Aunque recientemente se han realizado importantes informes referentes al uso de materiales de cobalto [2-4], níquel [5] y óxido de manganeso [6, 7] como electrocatalizadores robustos para la oxidación de agua (OER), existen pocos de tales materiales para el desprendimiento de hidrógeno (HER) [8-11].

45 Además, cuando se usan materiales de electrodo metálicos basados en Co, Ni o Fe, sus aleaciones y sus óxidos como catalizador para el desprendimiento de H<sub>2</sub>, se emplean en condiciones fuertemente alcalinas, siendo la electrolisis alcalina una tecnología madura para la producción de H<sub>2</sub>. Sin embargo, tales condiciones no son compatibles con la estabilidad de la mayoría de los sustratos, semiconductores y materiales orgánicos que deben usarse en el contexto de un dispositivo fotoelectroquímico integrado [11].

50 Actualmente, metales nobles tales como platino e iridio, actualmente usados en electrolizadores de membrana de intercambio de protones (PEM), pueden funcionar en condiciones de ácidas a neutras únicamente compatibles con la estabilidad de los elementos fotoactivos mencionados anteriormente. Aunque el platino es un catalizador muy eficaz y permite producir altas corrientes en la célula de combustible, su coste es alto y el platino tiene una disponibilidad limitada. Por tanto el catalizador de metal es un factor contribuyente significativo para el coste del dispositivo de producción de H<sub>2</sub>. Una dificultad adicional es que el platino está disponible en cantidades limitadas en la Tierra y no puede esperarse que las existencias mundiales duren más que algunas décadas si se generaliza el uso de dispositivos para la producción y el uso de H<sub>2</sub>, concretamente células de combustible en coches [12].

60 Por tanto, la disponibilidad de un ahorro de H<sub>2</sub> depende del diseño de sistemas eficaces basados en elementos abundantes en la Tierra.

65 Las alternativas a catalizadores de platino han sido el objeto de numerosos estudios: una posibilidad es el uso de enzimas hidrogenasa en el ánodo. Ya se han divulgado electrodos basados en la combinación de enzimas hidrogenasa con un material de carbono. Sin embargo, se ha encontrado que las hidrogenasas son altamente sensibles a la presencia de oxígeno, y se vuelven inactivas a lo largo de un periodo de tiempo cuando se usan en una célula de combustible convencional que funciona con oxígeno (o un material que contiene oxígeno tal como el

aire) como oxidante. Además, son muy difíciles de producir en una forma catalíticamente activa en cantidades significativas. Una preparación representativa requiere dos semanas para obtener algunos miligramos de enzimas correspondientes a una pequeña cantidad de molécula activa ya que el peso molecular del catalizador es de aproximadamente  $55 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

5 En la última década han aparecido avances innovadores basados en compuestos de cobalto [13] para HER electrocatalítica [2-4]. Concretamente, los inventores y otros [14-16] notificaron que una serie de compuestos de cobaloxima y diimina-dioxima [15] presentan propiedades notables para la reducción de protones con bajos requisitos de sobrepotencial [17]. Sin embargo, el uso práctico de catalizadores moleculares requiere su injerto con  
10 retención de la actividad catalítica sobre un material de electrodo [9, 18], lo cual, en el caso específico de catalizadores de Co, se ha visto impedido hasta ahora por problemas de síntesis [13]. Además, se da a conocer que estos complejos de metal son estables en condiciones acuosas [18-21]. Por otro lado, estos complejos de metal pueden producir partículas de cobalto metálico pero esta producción se lleva a cabo en acetonitrilo con un ácido muy fuerte [22].

15 Existe una necesidad real de un método directo y más suave para la preparación de materiales electrocatalíticos muy estables, libres de metales nobles, para el desprendimiento de  $\text{H}_2$  y, en particular, de materiales electrocatalíticos para el desprendimiento de  $\text{H}_2$  a partir de tampón acuoso neutro a sobrepotenciales moderados.

## 20 **Discusión de la invención**

La presente invención registrada por los inventores hace posible solucionar el problema técnico identificado anteriormente y algunos inconvenientes de los métodos y catalizadores de la técnica anterior.

25 La presente invención se refiere a un método para la preparación de un catalizador sobre un soporte sólido de un material (semi)conductor que consiste en depositar dicho catalizador sobre dicho soporte a partir de una disolución acuosa casi neutra que contiene al menos un complejo orgánico de níquel o cobalto y al menos un oxoanión básico, mediante un método seleccionado del grupo que consiste en electrodeposición reductora, electrodeposición  
30 fotoquímica y deposición fotoelectroquímica.

De hecho, los inventores han encontrado que puede prepararse un material electrocatalítico nanoparticulado robusto de manera electroquímica, fotoquímica o fotoelectroquímica a partir de disoluciones acuosas casi neutras, que contienen complejos orgánicos de cobalto o níquel en un tampón fosfato. Este material media en el desprendimiento de  $\text{H}_2$  a partir de tampón acuoso neutro a sobrepotenciales moderados. El catalizador así preparado consiste en  
35 cobalto (o níquel) metálico recubierto con una capa de fosfato de óxido/hidróxido de cobalto (o níquel) en contacto con el electrolito. Usando un cambio de potencial a condiciones anódicas, este material de desprendimiento de  $\text{H}_2$  se transforma de manera reversible en la película de óxido de cobalto (o níquel) amorfo de desprendimiento de  $\text{O}_2$  inicialmente descrita por Kanan y Nocera [2, 5].

40 En primer lugar, debe enfatizarse que tal resultado puede obtenerse no sólo con fosfato sino también con otros oxoaniones básicos diferentes. Por otro lado, también se observan recubrimientos con hierro (Fe), manganeso (Mn) o cobre (Cu) en lugar de cobalto o níquel, pero sin desprendimiento de  $\text{H}_2$ .

Entonces, sorprendentemente, los inventores han encontrado que los complejos de cobalto o níquel moleculares no son estables en las condiciones particulares llevadas a cabo (es decir tanto las condiciones de disolución como el potencial reductor usado) y que pueden usarse para preparar catalizadores interesantes, mientras que la técnica anterior le enseña a un experto en la técnica cómo de estables son estos complejos en disolución acuosa [19, 21].

45 Además, usando complejos orgánicos de cobalto o níquel, en vez de sales de cobalto o níquel, se hace posible obtener un material nanoparticulado catalítico fino y depositado con precisión.

En el método de la presente invención, el material de catalizador se prepara sobre un soporte sólido que puede presentar diferentes formas y tamaños, según el dispositivo en el que se usa o se usará. Ventajosamente, este soporte sólido tiene una forma seleccionada del grupo que consiste en una placa, una barra, un cilindro y un  
55 alambre.

Este soporte sólido es un soporte de un material semiconductor, de material conductor o de un material que presenta zonas semiconductoras y/o zonas conductoras.

60 En una realización particular, el soporte sólido es un material conductor o semiconductor con una alta superficie específica. Puede estar nanoestructurado o no. Este material conductor o semiconductor con alta superficie específica puede depositarse sobre otro soporte de un material conductor, con el fin de formar un electrodo con una alta superficie específica. Este otro material conductor puede fabricarse de cualquier material conductor, por ejemplo óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de indio y estaño (ITO), óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), acero inoxidable, hierro, cobre, níquel, cobalto, aluminio (en particular cuando está recién triturado), oro, diamante  
65 dopado, titanio, latón o carbono, tal como grafito.

Dentro del contexto de la presente invención, se entiende que el término “semiconductor” o la expresión “material semiconductor” significa un material orgánico o inorgánico que tiene una conductividad eléctrica intermedia entre metales y aislantes. Las propiedades de conductividad de un semiconductor se ven influenciadas principalmente por los portadores de carga (electrones o huecos) que tiene el semiconductor. Estas propiedades se determinan mediante dos bandas de energía particulares conocidas como la banda de valencia (correspondiente a los electrones que participan en enlaces covalentes) y la banda de conducción (correspondiente a electrones en un estado excitado y que pueden moverse dentro del semiconductor). La “banda prohibida” representa la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción. Generalmente la banda prohibida no supera 3,5 eV para semiconductores, frente a 5 eV en materiales que se considera que son aislantes. Un semiconductor también corresponde, al contrario que aislantes o metales, a un material para el que la conductividad eléctrica puede controlarse, en gran medida, mediante la adición de dopantes que corresponden a elementos foráneos insertados en la estructura cristalina del semiconductor.

Ventajosamente, el material del soporte sólido implementado en la presente invención puede seleccionarse del grupo que consiste en un material metálico, un material de carbono, un óxido de metal semiconductor o conductor, nitruro y calcogenuro.

Ejemplos no limitativos de material metálico que puede usarse como material para el soporte sólido implementado en la presente invención son silicio, latón, acero inoxidable, hierro, cobre, níquel, cobalto, aluminio (en particular cuando está recién triturado), plata, oro y titanio.

Ejemplos no limitativos de material de carbono que puede usarse como material para el soporte sólido implementado en la presente invención son una nanoestructura de carbono curvada tal como negro de carbono, nanotubos de carbono de una única o de múltiples paredes (CNT), nanopartículas fullerénicas; grafito; carbono vítreo (expandido o no, o una espuma); grafeno; óxido de grafeno reducido y diamante dopado. Puede encontrarse información adicional sobre estos materiales de carbono particulares y su preparación en la solicitud internacional WO 2010/046774 [18].

Ejemplos no limitativos de óxido de metal semiconductor o conductor, nitruro o calcogenuro que puede usarse como material para el soporte sólido implementado en la presente invención son  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , ITO,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{TaON}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnTe}$  y materiales compuestos de estos materiales, también posiblemente dopados con otros elementos tales como flúor para dar, por ejemplo, óxido de estaño dopado con flúor (FTO).

La disolución acuosa casi neutra implementada en el método según la presente invención es una disolución, cuyo pH está comprendido entre 5 y 9; ventajosamente entre 6 y 8; notablemente entre 6,3 y 7,7; en particular, entre 6,5 y 7,5 y, más particularmente, entre 6,7 y 7,3. Ventajosamente, el pH de esta disolución es de 7.

El disolvente de la disolución acuosa casi neutra implementada en el método según la presente invención es cualquier disolvente acuoso que el experto sabe que puede usarse en disoluciones llevadas a cabo para electrodeposición, electrodeposición fotoquímica y deposición fotoelectroquímica.

Dentro del contexto de la presente invención, se entiende que la expresión “disolvente acuoso” significa agua o una mezcla de agua y disolvente miscible con agua. Agua en el contexto de la presente invención debe entenderse como agua, agua de mar, agua de río, agua de manantial, agua desionizada o agua destilada.

Un “disolvente miscible con agua” es un disolvente que forma una mezcla estable y homogénea cuando se mezcla con agua. Ventajosamente, dicho disolvente miscible con agua se elige del grupo que consiste en acetona, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, carbonato de propileno o cualquier mezcla de los mismos. Más particularmente, la disolución acuosa casi neutra es una disolución acuosa cuyo pH es de 7.

La disolución acuosa casi neutra implementada en el método según la presente invención contiene al menos un complejo orgánico de cobalto o níquel. También puede usarse una mezcla de diferentes complejos orgánicos de cobalto o una mezcla de diferentes complejos orgánicos de níquel. Además, también puede usarse una mezcla de al menos un complejo orgánico de cobalto y al menos un complejo orgánico de níquel.

En la presente invención, las expresiones “complejo orgánico de cobalto o níquel”, “complejo de cobalto o níquel orgánico”, “complejo molecular de cobalto o níquel”, “complejo de cobalto o níquel molecular” y “complejo de coordinación de cobalto o níquel” son equivalentes y pueden usarse de manera intercambiable.

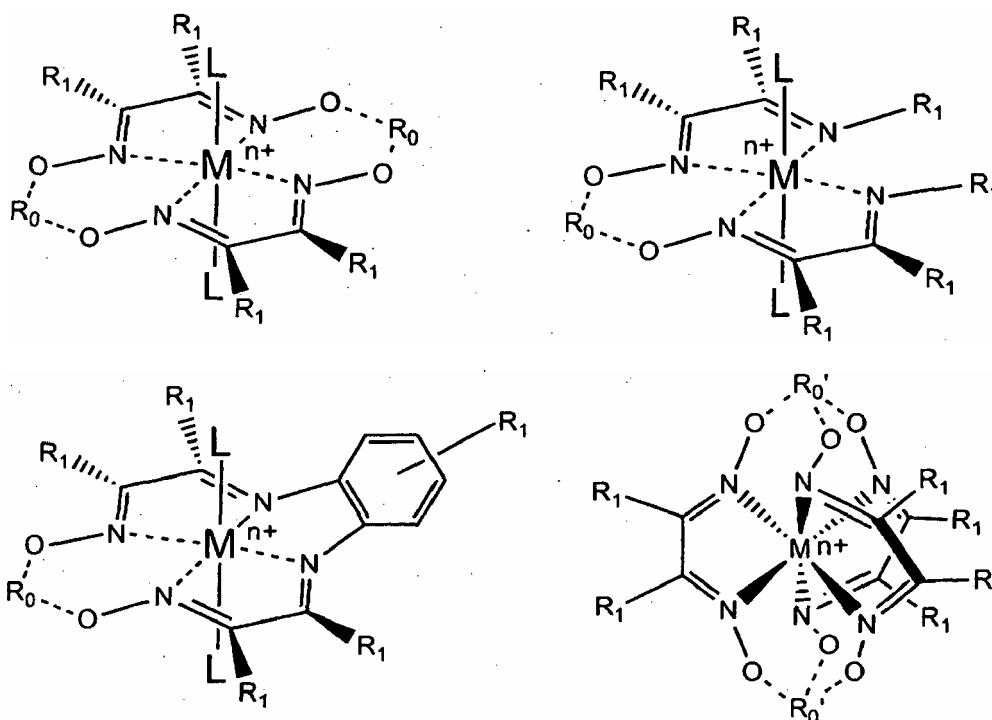
En la presente invención, complejo orgánico de cobalto o níquel comprende un metal elegido de cobalto y níquel y un componente orgánico. El componente orgánico del complejo orgánico de cobalto o níquel presenta estructuras de carbono cíclicas, heterocíclicas, aromáticas o heteroaromáticas, posiblemente mono o polisustituidas, constituidas por uno o más ciclos o heterociclos y/o uno o más ciclos aromáticos o heteroaromáticos que comprenden cada uno de 3 a 12 átomos, notablemente de 4 a 8 átomos y, en particular, 5 ó 6 átomos. El/los heteroátomo(s), cuando

está(n) presente(s) en el componente orgánico, se selecciona(n) ventajosamente de N, O, P, B y S. El/los sustituyente(s) también puede(n) contener uno o más heteroátomos, tales como N, O, F, Cl, P, Si, Br o S.

Más precisamente, el complejo orgánico de cobalto o níquel puede ser mono o polinuclear y contener ligandos o bien monodentatos o bien quelantes, multidentados.

En la presente invención puede usarse cualquier complejo orgánico de metal conocido por el experto en la técnica, siempre que el metal en el complejo orgánico de metal elegido sea níquel o cobalto o se haya sustituido por níquel o cobalto. Un complejo de este tipo debe poder degradarse en las condiciones llevadas a cabo en la presente invención. En otras palabras, este complejo debe presentar una transición redox en el intervalo de potencial implementado y/o una estabilidad limitada.

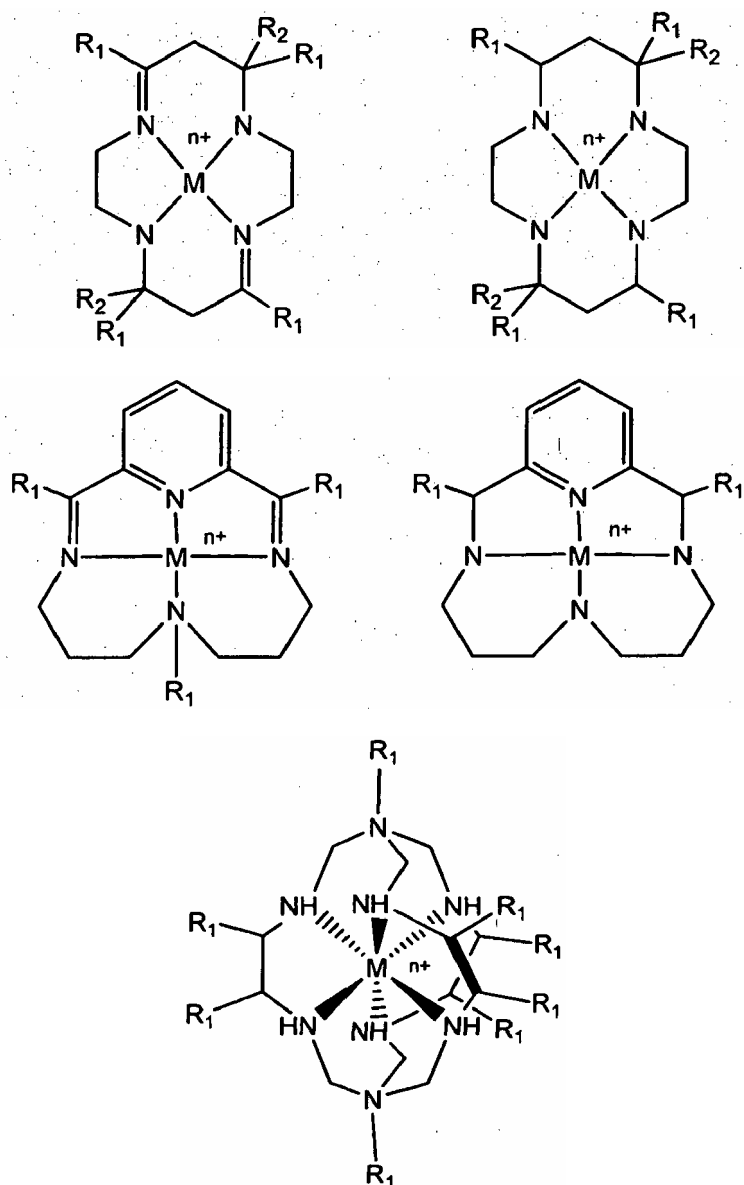
Más particularmente, el complejo orgánico de cobalto o níquel implementado en el método de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en complejo de dioxima / diimina de cobalto o níquel; y complejo de amina / imina / piridina de cobalto o níquel. En otras palabras, complejos de cobalto o níquel con ligandos de dioxima y/o diimina; respectivamente complejos de estos metales con ligandos de amina, imina y/o piridina. Entre los complejos de dioxima / diimina de cobalto o níquel que pueden usarse en la presente invención, pueden mencionarse aquellos que tienen las siguientes fórmulas:



en las que:

- 25 - M representa Ni o Co;
- n es un número entero comprendido entre 0 y 6 y, notablemente es 2 ó 3;
- 30 - R<sub>0</sub>, idénticos o diferentes, representan un grupo seleccionado de H, BF<sub>2</sub>, BPh<sub>2</sub>, B(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, B(OR<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, BFR<sub>1</sub>;
- R<sub>0</sub>', idénticos o diferentes, representan un grupo seleccionado de H, BF, BPh, B(R<sub>1</sub>), B(OR<sub>1</sub>);
- 35 - L se selecciona de una molécula de disolvente tal como agua, acetona, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, piridina, un ligando aniónico tal como un halógeno, un pseudohalógeno tal como SCN<sup>-</sup> o cianuro, hidruro, anión oxigenado tal como nitrato, sulfato, sulfonato, perclorato, un ligando monodentado común tal como piridina, imidazol, triazol, CO, H<sub>2</sub>, formilo, fosfina, nitrilo o ligandos de isonitrilo, tales como acetonitrilo, benzonitrilo, trimetilisocianuro, bencilisocianuro; y
- 40 - R<sub>1</sub>, idénticos o diferentes, representan un grupo seleccionado de Cl, Br, I, F, H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alqueniilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, posiblemente que comprende una o más funciones seleccionadas de -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, un anillo de triazol, posiblemente que comprende uno o más puentes seleccionados de -CO-O-CO-, -CO-NH-CO-, dos o más sustituyentes R<sub>1</sub> pueden estar opcionalmente condensados entre sí.

Entre los complejos de amina / imina / piridina de cobalto o níquel que pueden usarse en la presente invención, pueden mencionarse los que tienen las siguientes fórmulas:



5

10

en las que:

- M representa Ni o Co;

15 - n es un número entero comprendido entre 0 y 6 y, notablemente es 2, 3, 4 ó 5; y

- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un grupo seleccionado de H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquino C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, posiblemente que comprende una o más funciones seleccionadas de -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, un anillo de triazol, posiblemente que comprende uno o más puentes seleccionados de -CO-O-CO-, -CO-NH-CO-, dos o más sustituyentes R<sub>1</sub> pueden estar opcionalmente condensados entre sí y/o dos o más sustituyentes R<sub>2</sub> pueden estar opcionalmente condensados entre sí.

20

25

La expresión "R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, idénticos o diferentes" significa que, en un complejo de amina / imina / piridina de cobalto o níquel, los grupos R<sub>1</sub> pueden ser idénticos o diferentes, los grupos R<sub>2</sub> pueden ser idénticos o diferentes y los grupos R<sub>1</sub> y los grupos R<sub>2</sub> pueden ser idénticos o diferentes.

Ejemplos particulares y no limitativos de complejos orgánicos de cobalto o níquel que pueden implementarse en el método según la presente invención son [Co(DO)(DOH)<sub>p</sub>nCl<sub>2</sub>] representando (DOH)(DOH)<sub>p</sub>n N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>-

propanodiilbis(2,3-butandion-2-imina-3-oxima);  $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ ;  $[\text{Co}((\text{DO})_2\text{BF}_2)\text{pnBr}_2]$  representando  $(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pn}$   $\text{N}^2, \text{N}^{2-}$ -propanodiilbis(2,3-butandion-2-imina-3-oximato)- $\text{N}^1, \text{N}^{1-}$ -difluoroborilo;  $[\text{Co}(\text{MO})(\text{MOH})\text{pnCl}_2]$  representando  $(\text{MOH})(\text{MOH})\text{pn}$   $\text{N}^2, \text{N}^{2-}$ -propanodiilbis(1,2-propandion-2-imina-1-oxima);  $[\text{Ni}((\text{DO})_2\text{BF}_2)\text{pn}](\text{ClO}_4)$ ;  $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  representando  $\text{dmgH}_2$  dimetilglioxima;  $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}]$ ;  $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{OH}_2)_2]$ ;  $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{DMF})_2]$ ;  $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ;  $[\text{Co}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  representando  $\text{dpgH}_2$  difenilglioxima;  $[\text{Co}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{DMF})_2]$ ;  $[\text{Co}(\text{dpgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ;  $[\text{Ni}(\text{dmgBF}_2)_2]$ ;  $[\text{Ni}(\text{dmgH})_2]$ ;  $[\text{Ni}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}](\text{ClO}_4)$ ;  $[\text{Ni}(\text{MO})(\text{MOH})\text{pnCl}]$ ;  $[\text{Ni}((\text{DO})_2\text{BF}_2)\text{pn}](\text{ClO}_4)$ ;  $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}(\text{PPh}_3)]$ ;  $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}(\text{PPh}_3)]$ ;  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)_2]^+$ ;  $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF}_2)_2]^+$ ;  $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BPh})_2]^{0/1+}$ ;  $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BPh})_2]^{0/1+}$ . Puede encontrarse información adicional sobre la estructura y el método de preparación de estos complejos en [15].

El/los complejo(s) orgánico(s) de cobalto o níquel está(n) presente(s) en la disolución acuosa casi neutra a una molaridad comprendida entre 1  $\mu\text{M}$  y 50 mM; notablemente, entre 0,01 mM y 5 mM; en particular, entre 0,02 mM y 2 mM y, más particularmente, entre 0,05 mM y 1 mM. La molaridad anterior se refiere a complejo(s) orgánico(s) de cobalto, complejo(s) orgánico(s) de níquel y mezcla de complejo(s) orgánico(s) de níquel y complejo(s) orgánico(s) de cobalto. Ventajosamente, el/los complejo(s) orgánico(s) de cobalto o níquel en pequeñas concentraciones hace(n) posible controlar mejor la deposición de nanopartículas. El/los complejo(s) orgánico(s) de cobalto o níquel está(n) presente(s) en la disolución acuosa casi neutra en forma dispersada, en forma disuelta y/o en forma suspendida.

La disolución acuosa casi neutra implementada en el método según la presente invención también contiene al menos un oxoanión básico. También puede usarse una mezcla de oxoaniones básicos idénticos o diferentes en la presente invención.

Oxoanión básico significa en la presente invención un compuesto químico que comprende la fórmula genérica  $\text{A}_x\text{O}_y^{z-}$  en la que A representa un elemento químico o una mezcla de diferentes elementos químicos; O representa un átomo de oxígeno; x representa un número entero comprendido entre 1 y 10 y, notablemente, 1 ó 2; y representa un número entero entre 1 y 10 y, notablemente, 1, 2, 3 ó 4; y z representa un número entero comprendido entre 1 y 10 y, notablemente, 1, 2, 3 ó 4, presentando dicho compuesto químico una pKa superior o igual a 6. El experto en la técnica sabe que la pKa es la constante de disociación ácida, también conocida como constante de acidez, o constante de ionización ácida, en una escala logarítmica y sabe cómo determinar tal pKa para un compuesto particular. Un ejemplo particular de oxoanión en el que A representa una mezcla de diferentes elementos químicos es un polioxoanión de fórmula  $\text{B}_r\text{C}_u\text{O}_v^{w-}$  en la que B y C representan diferentes elementos químicos; O representa un átomo de oxígeno; r representa un número entero comprendido entre 1 y 10 y, notablemente, 1 ó 2; u representa un número entero comprendido entre 1 y 50 y, notablemente, entre 6 y 20; v representa un número entero comprendido entre 1 y 200 y, notablemente, entre 20 y 65; y w representa un número entero comprendido entre 1 y 20 y, notablemente, 1, 2, 3, 4 ó 5. Los polianiones también pueden existir en formas protonadas diferenciadas.

En el método de la presente invención puede usarse cualquier oxoanión básico conocido por el experto en la técnica. Ventajosamente, dicho oxoanión básico se selecciona del grupo que consiste en un fosfato, carbonato, arsenato, borato, vanadato, cromato, fosfonato, fosfito, nitrato, nitrito, sulfato, sulfonato, molibdato y tungstato. En la disolución casi neutra, el oxoanión básico puede estar presente en diferentes formas. Por ejemplo, para fosfato, este último puede estar presente como  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  o  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Ventajosamente, el/los oxoanión/oxoaniones básico(s) se proporciona(n) en la disolución acuosa casi neutra como compuesto aniónico que comprende el/los oxoanión/oxoaniones básico(s) y contracatión/contracaciones. El contracatión puede ser cualquier especie catiónica, por ejemplo  $\text{H}^+$ ,  $\text{NR}_4^+$  representando R, idénticos o diferentes, H o un grupo carbonado y un ion de metal tal como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  o  $\text{Sr}^{+2}$ .

El/los oxoanión/oxoaniones básico(s) está(n) presente(s) en la disolución acuosa casi neutra a una molaridad comprendida entre 10 mM y 5 M, notablemente entre 20 mM y 2 M y, particularmente, entre 50 mM y 1 M.

Más particularmente, el método para la preparación de un catalizador sobre un soporte sólido de un material (semi)conductor según la presente invención consiste en:

a) poner el soporte sólido de un material (semi)conductor, tal como se definió anteriormente, en contacto con una disolución acuosa casi neutra, tal como se definió anteriormente, que contiene al menos un complejo orgánico de cobalto o níquel, tal como se definió anteriormente, y al menos un oxoanión básico, tal como se definió anteriormente;

b) aplicar las condiciones apropiadas que permiten electrodepositar de manera reductora, electrodepositar de manera fotoquímica o depositar de manera fotoelectroquímica un catalizador sobre dicho soporte sólido de un material (semi)conductor.

En el contexto de la presente invención puede usarse cualquier protocolo que pueda usarse para poner el soporte sólido de un material (semi)conductor en contacto con la disolución casi neutra. En cuanto a ejemplos no limitativos, la etapa (a) del método según la presente invención puede llevarse a cabo introduciendo o sumergiendo el soporte

sólido en la disolución casi neutra, aplicando una película de la disolución casi neutra sobre la superficie del soporte sólido o haciendo fluir o bombeando la disolución casi neutra sobre el soporte sólido. Queda claro que, independientemente del método usado en la etapa (a), debe ponerse en contacto un electrodo con la disolución sin tocar el soporte para que tenga lugar una deposición cuando la técnica de la etapa (b) es una electrodeposición reductora o una deposición fotoelectroquímica.

En una 1ª realización, la etapa (b) consiste en una electrodeposición reductora.

La electrodeposición es un procedimiento bien conocido por el experto en la técnica. La aplicación del recubrimiento de catalizador mediante electrodeposición implica depositar dicho catalizador sobre un sustrato eléctricamente (semi)conductor bajo la influencia de un potencial eléctrico aplicado.

Este protocolo de deposición se lleva a cabo normalmente en una célula de tres electrodos que consiste ventajosamente en dos compartimentos separados, separados por una frit de vidrio. Los tres electrodos de la célula son (1) un electrodo de trabajo que es el soporte sólido de material conductor o semiconductor, (2) un contraelectrodo también conocido como electrodo auxiliar y (3) un electrodo de referencia. Si se usa una célula de dos compartimentos, el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia están en uno de los dos compartimentos mientras que el contraelectrodo está en el otro compartimento. La disolución casi neutra tal como se definió anteriormente está en el compartimento en el que se colocan el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La disolución en el compartimento en el que se coloca el contraelectrodo puede ser idéntica a o diferente de esta última. Ventajosamente, el compartimento en el que se coloca el contraelectrodo también se llena con la disolución casi neutra tal como se definió anteriormente.

Para la presente electrodeposición reductora puede usarse cualquier electrodo de referencia conocido por un experto en la técnica. Normalmente, este electrodo de referencia puede seleccionarse de electrodo de calomelanos (llenado con KCl o NaCl, o bien saturado o bien no), electrodo estándar de hidrógeno; electrodo normal de hidrógeno; electrodo de hidrógeno reversible; un electrodo de cloruro de plata (Ag/AgCl) (llenado con KCl o NaCl, o bien saturado o bien no); electrodo de mercurio-sulfato mercurioso o un electrodo de cobre-sulfato de cobre (II).

Para la presente electrodeposición reductora puede usarse cualquier contraelectrodo conocido por un experto en la técnica. Normalmente, este contraelectrodo se fabrica a partir de materiales electroquímicamente inertes tales como oro, platino, rodio o carbono. En cuanto a ejemplos ilustrativos y no limitativos, el contraelectrodo puede ser una malla de platino o una rejilla de platino.

La electrodeposición implementada en el método de la presente invención es una electrodeposición reductora. Como consecuencia, se aplica un potencial negativo al electrodo de trabajo frente al electrodo de referencia. Este potencial aplicado es preferiblemente constante. Ventajosamente, el potencial aplicado al electrodo de trabajo es inferior a -0,4 V frente a Ag/AgCl, notablemente inferior a -0,6 V frente a Ag/AgCl, en particular, inferior a -0,8 V frente a Ag/AgCl y, más particularmente, el potencial aplicado es de aproximadamente -1 V frente a Ag/AgCl, significando aproximadamente -1 V, -1 V  $\pm$  0,1 V.

La electrodeposición reductora implementada en el método de la presente invención se realiza ventajosamente durante un periodo de entre 1 min y 10 h, notablemente entre 2 h y 7 h y, en particular, durante aproximadamente 3 h (es decir 3 h  $\pm$  15 min).

Durante la electrodeposición reductora en el método de la presente invención, la corriente total implementada está comprendida entre 0,1 y 10 C/cm<sup>2</sup> de electrodo. En la presente invención, cuanto más lenta es la deposición, mejor es su control. Por ejemplo, si se hace pasar una carga total de 0,1 C/cm<sup>2</sup> durante 1 h, la deposición así obtenida está en forma de nanopartículas aisladas (figura 2A).

En una 2ª realización, la etapa (b) consiste en una electrodeposición fotoquímica.

La electrodeposición fotoquímica es un procedimiento bien conocido por el experto en la técnica [23]. Este procedimiento de deposición particular se implementa normalmente con un soporte sólido de un material semiconductor tal como se define en la presente invención. El soporte sólido se irradia con radiación electromagnética, en presencia de la disolución casi neutra tal como se definió anteriormente. Puede usarse cualquier fuente de radiación electromagnética de banda ancha o longitud de onda individual y notablemente cualquier fuente de luz UV de banda ancha o longitud de onda individual para iluminar el soporte sólido en el contexto de la presente invención, siempre que la energía (hv) de la radiación sea superior a la energía de la banda prohibida (E<sub>g</sub>) del material semiconductor considerado.

En el método de la presente invención, la electrodeposición fotoquímica de un complejo de cobalto o níquel molecular a partir de una disolución casi neutra tal como se definió anteriormente se realiza sobre un semiconductor irradiado con el nivel de energía adecuado de la banda de conducción con oxidación de agua, dado que la disolución casi neutra es una disolución acuosa, u opcionalmente la oxidación de un donador de electrones sacrificable que se produce en la banda de valencia del mismo semiconductor irradiado. En otras palabras, la electrodeposición



fotoquímica se forma mediante la reducción de los iones de Co o Ni gracias a los electrones fotogenerados en la banda de conducción en paralelo a la oxidación de agua, ya que la disolución casi neutra es una disolución acuosa, u opcionalmente la oxidación de un donador de electrones sacrificable mediante huecos que quedan en la banda de valencia.

5 De hecho, en esta alternativa, la disolución acuosa casi neutra también puede contener al menos un donador de electrones sacrificable que transfiera numerosos electrones al semiconductor irradiado. El experto en la técnica conoce diferentes donadores de electrones sacrificables que pueden usarse en la presente invención. Como ejemplos ilustrativos y no limitativos de donadores de electrones sacrificables, pueden mencionarse metanol, isopropanol y otros alcoholes, ácido ascórbico y sus sales, tioles y sus sales (por ejemplo tiofenol, cisteína), H<sub>2</sub>S y sus sales y aminas donadoras de electrones sacrificables tales como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dimetiletanolamina, dimetildodecilamina, piridina, quinoleína, isoquinoleína y lipdina.

15 Ventajosamente, la deposición fotoquímica implementada en el método de la presente invención se realiza durante un periodo de entre 1 min y 10 h, notablemente entre 2 h y 7 h y, en particular, durante aproximadamente 3 h (es decir 3 h ± 15 min).

En una 3ª realización, la etapa (b) consiste en una deposición fotoelectroquímica.

20 La deposición fotoelectroquímica es un procedimiento bien conocido por el experto en la técnica [24]. Este procedimiento de deposición particular se implementa normalmente con un soporte sólido de un material semiconductor tal como se define en la presente invención.

25 La deposición fotoelectroquímica del catalizador sobre el semiconductor se logra en el método usando energía a partir de dos fuentes (luz y electricidad) para facilitar la reacción de deposición a partir del electrolito, es decir, la disolución casi neutra. Ninguna de las dos fuentes de energía solas es suficiente para facilitar la deposición por sí solas. El método según esta 3ª realización usa una fuente de radiación electromagnética para ayudar en la deposición electroquímica del catalizador sobre un semiconductor.

30 En el método de la presente invención, la deposición fotoelectroquímica de un complejo de cobalto o níquel molecular a partir de una disolución casi neutra tal como se definió anteriormente se realiza sobre un semiconductor irradiado con el nivel de energía adecuado de la banda de conducción inyectando la configuración electroquímica electrones en la banda de valencia del mismo semiconductor irradiado.

35 En otras palabras, la superficie del semiconductor se irradia con radiación electromagnética que proporciona una fotoenergía suficiente para producir un estado electrónico excitado en el semiconductor para proporcionar una parte de la energía requerida para depositar el catalizador a partir de la disolución casi neutra tal como se definió anteriormente. No obstante, dado que el nivel de energía de la banda de valencia del semiconductor irradiado no es adecuado para oxidar ni el agua de la disolución casi neutra, ni ningún donador de electrones sacrificable, se aplica simultáneamente un primer sesgo eléctrico al semiconductor. El primer sesgo eléctrico es significativamente inferior (en otras palabras, el potencial aplicado es más positivo) al sesgo requerido para la deposición electroquímica (1ª realización).

45 La deposición fotoelectroquímica puede llevarse a cabo en una célula de tres electrodos que consiste en uno o dos compartimentos separados tal como se definió anteriormente y usando fuentes de radiación electromagnética tal como se definió anteriormente.

50 La deposición fotoelectroquímica implementada en el método de la presente invención se realiza normalmente durante un periodo de entre 1 min y 10 h, notablemente entre 2 h y 7 h y, en particular, durante aproximadamente 3 h (es decir 3 h ± 15 min).

Una vez depositado el catalizador sobre el soporte sólido de un material (semi)conductor, puede secarse y/o lavarse y usarse inmediatamente o almacenarse antes de su uso.

55 La presente invención también se refiere al uso de una disolución acuosa casi neutra tal como se definió anteriormente y/o de un método seleccionado de electrodeposición reductora, electrodeposición fotoquímica y deposición fotoelectroquímica tal como se definió anteriormente, para preparar un catalizador que media en el desprendimiento de H<sub>2</sub>.

60 La presente invención también se refiere a un catalizador que puede obtenerse mediante el método de preparación según la presente invención.

65 Tal como se presenta en la parte experimental a continuación en el presente documento, los inventores han identificado que el catalizador o material catalítico también denominado (H<sub>2</sub>-Co/Ni Cat) obtenido mediante la preparación según la presente invención tiene una morfología nanoparticulada con nanopartículas cuyo diámetro promedio está comprendido entre 5 nm y 150 nm y notablemente entre -10 nm y 100 nm. Este material consiste en

5 cobalto o níquel elemental (es decir metálico) cubierto o recubierto por una capa de óxido/hidróxido/oxoanión de cobalto o níquel en contacto con el electrolito. Este último demuestra ser activo como material de catalizador para el desprendimiento de hidrógeno en condiciones estrictamente neutras. De hecho, el/los oxoanión/oxoaniones presente(s) en la capa activa desempeña(n) el papel de un relé de protones entre el electrolito y el sitio metálico en el que se reducen protones para dar H<sub>2</sub>.

La presente invención también se refiere a un electrodo recubierto por un catalizador según la presente invención o que puede obtenerse mediante el método de preparación según la presente invención.

10 En la presente invención, el electrodo puede ser el soporte sólido de un material (semi)conductor tal como se definió anteriormente, recubierto por un catalizador según la presente invención o que puede obtenerse mediante el método de preparación según la presente invención. El electrodo se obtiene por tanto una vez realizado el método de preparación según la presente invención.

15 Alternativamente, el catalizador puede retirarse del soporte sólido de un material (semi)conductor, una vez realizado el método de preparación según la presente invención. Opcionalmente, el catalizador puede secarse, almacenarse y/o mezclarse con un aditivo tal como un aglutinante antes de aplicarse a un colector de corriente generando así un electrodo según la presente invención.

20 El electrodo según la presente invención puede usarse en electrolizadores y dispositivos PEC.

Finalmente, la presente invención se refiere al uso de un catalizador según la presente invención o que puede obtenerse mediante el método de preparación según la presente invención o un electrodo según la presente invención para mediar en el desprendimiento de hidrógeno.

25 De hecho, el catalizador según la presente invención es un catalizador mejor que otras deposiciones de la técnica anterior, por ejemplo la deposición dada a conocer en [21, 25, 26] tal como se muestra en la figura 9. Esta actividad catalítica mejor se debe a la disolución implementada para obtener el catalizador según la presente invención y, en particular, al/a los oxoanión/oxoaniones presente(s) en la misma que desempeña(n) el papel de relé de protones tal como ya se explicó.

30 La mediación en el desprendimiento de hidrógeno se realiza ventajosamente a partir de tampón acuoso neutro a sobrepotenciales moderados. De hecho, en la presente invención, el desprendimiento de hidrógeno puede detectarse para valores de sobrepotencial de tan sólo 50 mV y se requieren valores de sobrepotencial de 270 mV y 385 mV para alcanzar valores de densidad de corriente de 0,5 y 2 mA·cm<sup>-2</sup> respectivamente.

Otras características y ventajas de la presente invención resultarán adicionalmente evidentes para el experto en la técnica tras la lectura de los siguientes ejemplos, que se facilitan como ilustración y no limitación, con referencia a las figuras adjuntas.

#### 40 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 presenta diferentes experimentos de voltametría lineal. En trazo normal, experimento de voltametría lineal (trazo normal) registrado en un electrodo de FTO (1 cm<sup>2</sup>) en tampón fosfato (KPi, 0,5 M, pH 7) que contiene el complejo de cobalto(III) de diimina-dioxima soluble en agua [Co(DO)(DOH)pnCl<sub>2</sub>] representando (DO)(DOH)pn N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>-propanodilbis(2,3-butandion-2-imina-3-oxima) (0,1 mM) a una baja velocidad de barrido (0,05 mV·s<sup>-1</sup>) con monitorización simultánea por CG del desprendimiento de H<sub>2</sub> (trazo de puntos): se burbujó continuamente N<sub>2</sub> a través del electrolito a flujo constante (5 ml·min<sup>-1</sup>) durante el experimento y se determinó la concentración de H<sub>2</sub> en el gas de salida cada 2 min mediante cromatografía de gases. En trazo en negrita, experimento similar llevado a cabo con un electrodo de FTO modificado mediante electrolisis a potencial controlado durante 3 h a -385 mV frente a RHE en la misma disolución y transferido a un tampón libre de cobalto. La escala de desprendimiento de H<sub>2</sub> a la derecha se ha ajustado para corresponder a la escala de densidad de corriente a la izquierda con un rendimiento farádico del 100%.

55 La figura 2 presenta imágenes de SEM de electrodos modificados mediante electrolisis a (figura 2A) -0,9 V frente a Ag/AgCl durante 1 h (ITO, 0,1 C·cm<sup>-2</sup><sub>geométrico</sub>) y (figura 2B) -1,0 V frente a Ag/AgCl durante 3 h (FTO, 6,5 C·cm<sup>-2</sup><sub>geométrico</sub>) frente a RHE en tampón fosfato (KPi, 0,5 M, pH 7) que contiene Co(DO)(DOH)pnCl<sub>2</sub> (0,5 mM). La figura 2C es una imagen de SEM de una película de H<sub>2</sub>-CoCat sobre electrodo de FTO formada a -1 V frente a Ag/AgCl y después equilibrada a 1,16 V frente a Ag/AgCl durante 90 min en un electrolito de KPi 0,5 mol·l<sup>-1</sup>, libre de cobalto, pH 7, mientras que la figura 2D es una imagen de SEM de película de H<sub>2</sub>-CoCat sobre electrodo de FTO equilibrada inicialmente a -1 V frente a Ag/AgCl y sacada de la disolución justo después de cambiar el potencial a 1,16 V frente a Ag/AgCl antes del equilibrado de la corriente.

65 La figura 3 presenta imágenes de SEM de nanobarras de ZnO vírgenes (figura 3A) y de nanobarras de ZnO sobre las cuales se depositan fotoquímicamente nanopartículas de H<sub>2</sub>-CoCat durante 3 h ([Co(DO)(DOH)pnCl<sub>2</sub>] = 0,05 mM en KPi 0,1 M, luz UV) (figura 3B).

La figura 4 presenta el desprendimiento de  $H_2$  y  $O_2$  cuantificado mediante cromatografía de gases durante la deposición fotoquímica en KPi 0,1 M, luz UV a  $[Co(DO)(DOH)pnCl_2] = 0,05$  mM ( $H_2$ , cuadrados blancos y  $O_2$ , círculos negros) y a  $[Co(DO)(DOH)pnCl_2] = 0,1$  mM ( $O_2$ , círculos blancos).

5 La figura 5 presenta un estudio de XPS (figura 5B), espectros de niveles de núcleo de  $CO_{2p}$  (figura 5C),  $O_{1s}$  (figura 5A) y  $P_{2p}$  (figura 5D) de  $H_2$ -CoCat depositado sobre sustrato de FTO (parte inferior en todos los paneles) y  $Co_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$  comercial (parte superior en todos los paneles).

10 La figura 6 presenta un espectro de EDX característico adquirido a 15 kV cuentas por segundo de electrodos de FTO modificados mediante  $H_2$ -CoCat (figura 6A) y  $H_2$ -CoCat equilibrado durante 90 min a +1,16 V frente a Ag/AgCl en tampón fosfato (KPi, 0,5 M, pH 7) (figura 6B).

15 La figura 7 presenta espectros de EXAFS por transformada de Fourier recogidos en el borde K de Co. Trazo normal:  $H_2$ -CoCat equilibrado a -1,0 V frente a Ag/AgCl. Trazo de puntos:  $H_2$ -CoCat equilibrado a +1,16 V frente a Ag/AgCl durante 4 min. Trazo de rayas: lámina de metal de Co (estado de empaquetamiento hexagonal compacto). Los espectros de XANES de la película formada a -1,0 V frente a Ag/AgCl y de cobalto metálico se muestran en el recuadro. Las flechas marcan características que pueden asignarse a la contribución (~50%, figura 9) de una fase de octaedros de  $CoO_6$  que comparten bordes al espectro de la película equilibrada a +1,16 V frente a Ag/AgCl (línea de puntos).

20 La figura 8 presenta espectros de absorción de rayos X de  $H_2$ -CoCat (líneas en negrita) y de  $Co^0$  puramente metálico (líneas en trazo normal). Se electrodepositó  $H_2$ -CoCat sobre un electrodo de carbono vítreo a -1,0 V (frente a Ag/AgCl) durante 3 h a partir de una disolución acuosa que contenía fosfato de potasio 0,5 M (KPi, pH 7) y  $Co(DO)(DOH)pnCl_2$  0,5 mM, después se equilibró a -1,0 V durante 4 min en una disolución de KPi libre de Co y se congeló rápidamente en nitrógeno líquido. En las figuras 8A y 8B, espectros de XANES; en las figuras 8C y 8D, espectros de EXAFS por transformada de Fourier. La línea en trazo normal en la figura 8D se obtuvo restando el espectro de metal apropiadamente ponderado del espectro de  $H_2$ -CoCat (y renormalizando el espectro resultante) suponiendo que el 59% de la película consistía en cobalto puramente metálico. El espectro resultante (línea en trazo normal) puede asignarse a una especie no metálica con átomos ligeros (O, N, C) en la primera esfera de coordinación de cobalto. Se impide un análisis más cuantitativo por problemas de ruido y las incertidumbres en el enfoque usado para corregir contribuciones del cobalto metálico.

25 La figura 9 presenta experimentos de voltametría lineal registrados a una baja velocidad de barrido ( $0,05$   $mV \cdot s^{-1}$ ) en un electrodo de FTO ( $1$   $cm^2$ ) en (figura 9, trazo normal, formación de  $H_2CoCat$ ) disolución de tampón fosfato (KPi, 0,5 M, pH 7) que contiene  $Co(DO)(DOH)pnCl_2$  (0,5 mM), (figura 9, cuadrados) una disolución de  $NH_4Cl$  (1 M, pH 5) que contiene  $CoCl_2$  (0,5 mM) [25] y (figura 9, trazo de rayas) una disolución de  $LiClO_4$  (1 M, pH 5) que contiene  $CoCl_2$  (0,5 mM) [26].

30 La figura 10 presenta la evolución de la densidad de corriente en un electrodo de FTO ( $1$   $cm^2$ ) recubierto con  $H_2$ -CoCat en electrolito de KPi 0,5 M, pH 7 cuando se cambia el potencial de condiciones reductoras (línea en trazo normal, -1 V frente a Ag/AgCl) a oxidantes (línea en negrita, 1,16 V frente a Ag/AgCl).

35 La figura 11 presenta un estudio de XPS de película de  $H_2$ -CoCat tras equilibrado anódico a +1,16 V frente a Ag/AgCl durante 1 h en KPi (pH 7 0,5 M).

40 La figura 12 presenta un espectro de absorción de rayos X de  $H_2$ -CoCat formado a -1 V frente a Ag/AgCl y equilibrado adicionalmente a +1,16 V durante 4 min (líneas en trazo normal) en comparación con una adición ponderada (círculos) de espectros de  $H_2$ -CoCat (figura 8) y " $O_2$ -CoCat inicialmente descrito por Kanan y Nocera [2] correspondientes a datos de XAS de Dau y colaboradores" (línea de puntos) [3]. En las figuras 12A y 12B, espectros de XANES; en la figura 12C, espectros de EXAFS por transformada de Fourier. Los coeficientes de ponderación en las figuras 12A y 12B sugieren que aproximadamente el 50% de los iones de Co de la película de CoCat equilibrada a +1,16 V permanecen en el estado presente en  $H_2$ -CoCat antes de la aplicación de la tensión positiva, mientras que el 50% de la deposición reestructurada da como resultado el mismo óxido de Co (que consiste en agrupaciones de octaedros de  $Co^{III}O_6$  que comparten bordes [3]) que se obtiene mediante electrodeposición a potenciales positivos. La línea verde en la figura 12C se determinó restando el espectro de XANES/EXAFS de  $H_2$ -CoCat ponderado por un factor de 0,5 del espectro de la película de CoCat equilibrada a +1,16 V. El espectro resultante se renormalizó y se sometió a transformada de Fourier. Se supone que este espectro corresponde a la contribución de " $O_2$ -CoCat" de la película de CoCat equilibrada a +1,16 V". La "película de CoCat equilibrada a +1,16 V" se obtuvo a partir de  $H_2$ -CoCat equilibrado a +1,16 V durante 4 min en una disolución de KPi libre de Co y se congeló rápidamente en nitrógeno líquido. La película de  $O_2$ -CoCat se electrodepositó sobre un electrodo de óxido de indio y estaño a +1,19 V frente a Ag/AgCl durante 70 min a partir de una disolución acuosa que contenía fosfato de potasio 0,1 M (KPi, pH 7) y  $Co^{2+}$  0,5 mM y se congeló rápidamente en nitrógeno líquido.

65 La figura 13B presenta la carga que pasa a través de un electrodo de FTO ( $1$   $cm^2$ ) durante una coulombimetría de potencial controlado inicialmente a -1,0 V frente a Ag/AgCl (3 h, deposición de  $H_2$ -CoCat) en electrolito de KPi 0,5

mol.l<sup>-1</sup>, pH 7 que contenía CO(DO)(DOH)pnCl<sub>2</sub> (0,5 mM) y tras transferencia a un electrolito de KPi 0,5 mol.l<sup>-1</sup>, libre de cobalto, pH 7, con cambio de potencial entre condiciones oxidantes (trazo en negrita, 1,16 V frente a Ag/AgCl) y reductoras (trazo normal, -1 V frente a Ag/AgCl), mientras que la figura 13A presenta el desprendimiento de hidrógeno (trazo normal) y oxígeno (trazo en negrita) cuantificado mediante mediciones por cromatografía de gases durante el mismo experimento. Se burbujeó continuamente N<sub>2</sub> a través del electrolito a un flujo constante (5 ml.min<sup>-1</sup>) durante el experimento y se determinó la concentración de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en el gas de salida cada 2 min mediante cromatografía de gases.

## Discusión detallada de realizaciones particulares

### I. SECCIÓN EXPERIMENTAL

#### I.1. Materiales

Los complejos de cobalto usados a continuación en el presente documento para preparar H<sub>2</sub>-CoCat son [Co(DO)(DOH)pnCl<sub>2</sub>] [15] y [Co(dmgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] representando dmgH<sub>2</sub> dimetilglioxima [27], y se prepararon según un procedimiento anteriormente descrito.

Se adquirieron portaobjetos de vidrio recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) con una resistividad de superficie de 7-10 Ω/cuadrado y un grosor de 6000 Å de Solems (Francia).

Se adquirieron KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (98-100,5%) y K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (99%) de Carlo Erba y Acros Organics, respectivamente. Se usaron ZnCl<sub>2</sub> (Fluka, pureza > 98%) y KCl (Fluka, pureza 99,5%) de calidad de reactivo analítico para la preparación de ZnO sin purificación adicional.

Se usó una célula electroquímica de tres electrodos para la deposición de nanobarras de ZnO sobre sustratos de FTO. El crecimiento electroquímico se realizó a E = -1,0 V frente a SCE, haciendo pasar una densidad de carga de 10 y 30 C.cm<sup>-2</sup> y T = 80°C.

Pueden encontrarse detalles adicionales en [28].

#### I.2. Métodos

Se realizaron análisis de espectroscopía por fotoemisión de rayos X (XPS) con un dispositivo Kratos Axis Ultra DLD usando una fuente de rayos X de línea Kα de Al monocromática de alta resolución a 1486,6 eV. Se usó una energía de paso de analizador fija de 20 eV para los barridos a nivel de núcleo. Se capturaron espectros de estudio a una energía de paso de 160 eV. El ángulo de desprendimiento de fotoelectrones fue normal a la superficie, lo cual proporcionó una profundidad de muestreo integrada de aproximadamente 15 nm. Todos los espectros se realizaron con referencia a un sustrato de oro externo con una energía de enlace de 84,0 eV para Au 4f. Para la cuantificación, se usaron factores de sensibilidad relativa procedentes de la publicación de Wagner [29]. La cantidad de carbono varía en las muestras y corresponde a contaminación por carbono de la atmósfera y/o lavado con etanol tras la electrodeposición.

Se registraron imágenes de SEM y espectros de EDX con un instrumento FEG-SEM (Leo 1530) que funcionaba a 5 kV y equipado con un sistema de EDX Princeton Gamma-Tech que funcionaba a 15 kV.

Se realizó un análisis electroquímico usando un potencióstato Biologic SP300. Se prefirió FTO a grafito e ITO (óxido de indio y estaño) como material de electrodo para minimizar el desprendimiento de H<sub>2</sub> de fondo y evitar la degradación reductora del sustrato de ITO [30, 31] respectivamente.

Se muestran voltamogramas cíclicos usando dos escalas de potencial diferentes: en primer lugar, se menciona el potencial frente al electrodo de referencia de Ag/AgCl. En segundo lugar, para facilitar la lectura de las gráficas en cuanto a sobrepotenciales, también se mencionan los potenciales frente al electrodo de hidrógeno reversible (es decir, el potencial estándar aparente del par H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> al pH dado).

El potencial del electrodo de hidrógeno reversible (RHE) se define como E<sup>RHE</sup> = -0,059 pH. Por tanto, los potenciales medidos frente al electrodo de Ag/AgCl pueden convertirse frente al RHE usando la siguiente fórmula: E<sub>vs</sub> RHE = E<sub>vs</sub> Ag/AgCl + E<sup>0</sup> Ag/AgCl + 0,059 pH. Entonces se usó el par [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (E<sup>0</sup> = 0,20 V frente a Ag/AgCl en tampón fosfato a pH=7) para la normalización de las medidas.

Se llevaron a cabo los experimentos electroquímicos en una célula de tres electrodos que consistía en dos compartimentos separados por una frita de vidrio. Se ensambló el catalizador en un electrodo de trabajo de vidrio recubierto con FTO de 1 cm<sup>2</sup> y se aclaró con acetona y agua desionizada antes de su uso. Se realizó la conexión de FTO con el potencióstato mediante una pinza de cocodrilo. Se colocó el contraelectrodo de rejilla de platino en un compartimento separado conectado mediante una frita de vidrio y se llenó con la disolución electrolítica. Se calibró el potencial tras cada experimento añadiendo ferrocianuro de potasio en la disolución y midiendo su potencial de onda

media.

Durante experimentos de coulombimetría de potencial controlado y voltametría de barrido lineal, se purgó la célula con nitrógeno ( $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) y se tomaron muestras del gas de salida ( $100 \mu\text{l}$ ) cada 2 min y se analizaron en un cromatógrafo de gases Clarus 500 de Perkin-Elmer equipado con una columna Porapack Q 80/100 ( $6' 1/8''$ ) termostatada a  $40^\circ\text{C}$  y un detector TCD termostatado a  $100^\circ\text{C}$ .

### I.3. Procedimiento de deposición

Antes de comenzar la deposición, se somete el sustrato de FTO a ciclos cientos de veces entre  $-1 \text{ V}$  y  $+1 \text{ V}$  en tampón fosfato de potasio  $0,5 \text{ M}$  (KPi), pH  $7,0$  para garantizar la estabilidad y reproducibilidad de los experimentos.

Se hicieron crecer películas de catalizador mediante electrolisis a potencial controlado de disolución de  $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnCl}_2$   $0,1 \text{ mM}$  recién preparada y en KPi  $0,5 \text{ M}$ , pH  $7,0$ . Realizar la electrolisis a  $-1 \text{ V}$  (frente a  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) da lugar a una película de catalizador de varios micrómetros de grosor formada por nanopartículas tras un transcurso de aproximadamente tres horas.

Durante este tiempo, se forma una película sobre la superficie del electrodo de trabajo. Tras completarse la formación de la película, se transfiere el sustrato a KPi  $0,5 \text{ M}$ , libre de cobalto, pH  $7,0$ , con potencial fijado a condiciones reductoras ( $-1 \text{ V}$  frente a  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ).

Se llevó a cabo la fotodeposición sumergiendo el electrodo de  $\text{ZnO}$  en una célula de UV de disolución de  $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnCl}_2$   $0,5 \text{ mM}$  o  $0,1 \text{ mM}$  recién preparada y en KPi  $0,1 \text{ M}$ , pH  $7,0$  e iluminando las muestras usando una lámpara portátil de UV durante 3 h (VL-6LC,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

### I.4. Preparación de muestras de XAS y recogida de datos

Los sustratos de carbono vítreo (SIGRADUR K, grosor de  $100 \mu\text{m}$ ) tenían una resistividad de superficie de  $2\text{-}15 \Omega/\text{cuadrado}$  y eran de HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH. Se adquirieron  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (99,5%) y  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (99,5%) de AppliChem.

Para preparar las muestras de XAS, los inventores emplearon una configuración de un único compartimento, tres electrodos, accionada por un potenciostato SP-200 de BioLogic. La célula electroquímica consistió en un marco de muestra para mediciones de XAS pegado (Momentive, cola de silicona SCNC) sobre un sustrato de carbono vítreo (electrodo de trabajo) y un alambre de Pt (contraelectrodo) unido al lado interno del marco. Se acercó un electrodo de referencia de  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$  ( $-440 \text{ mV}$  frente a  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) cerca del centro del marco.

Se mezclaron disoluciones acuosas de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,5 \text{ M}$ ) y  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $0,5 \text{ M}$ ) hasta que la mezcla de KPi alcanzó un pH de  $7,0$ . Se transfirió por pipeta este electrolito al marco de muestra hasta que el líquido alcanzó el electrodo de referencia. Se determinó la resistencia óhmica global de la célula electroquímica mediante espectroscopía de impedancia y después se usó como valor establecido para la compensación de IR aplicada. El fondo electroquímico del sustrato de carbono vítreo era bajo, tal como se verifica mediante voltametría cíclica.

Para la formación de la película de Co, se añadió  $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnCl}_2$   $0,5 \text{ mM}$  y se aplicó una tensión de  $-1,0 \text{ V}$  frente a  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  durante 3 h. Después se sustituyó la disolución de cobalto por KPi (libre de cobalto) mediante transferencia con pipeta. Se realizaron cuatro CV desde  $-1,21 \text{ V}$  hasta  $-0,56 \text{ V}$  frente a  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (velocidad de barrido:  $20 \text{ mV/s}$ ) para caracterizar la deposición de Co.

Finalmente, se equilibró la película de Co a  $-1 \text{ V}$  frente a  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  durante 4 min y después se congeló rápidamente en un baño de nitrógeno líquido. Se retiró el electrodo de referencia antes de la congelación para evitar cualquier daño al electrodo mediante inmersión en nitrógeno líquido. Sin embargo, el potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo se mantuvo constante aplicando la misma tensión que había estado presente antes de retirar el electrodo de referencia (usando una fuente de alimentación de CC convencional conectada al electrodo de trabajo y al contraelectrodo). Se desconectó la fuente de alimentación tras la congelación en nitrógeno líquido.

Se recogieron espectros de absorción de rayos X en el dispositivo de línea de haz KMC1 de BESSY, una fuente de radiación sincrotrónica con la que trabaja Helmholtz Zentrum Berlin (HZB). Se recogieron espectros a  $20 \text{ K}$  en modo de absorción y fluorescencia tal como se describe en otra parte [3].

## II. RESULTADOS

### II.1. Preparación de material catalítico

#### *A. mediante electrodeposición reductora.*

La figura 1 muestra los resultados obtenidos durante el experimento de voltametría de barrido lineal (trazo negro

normal,  $0,05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) de una disolución de  $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnCl}_2$  (0,1 mM) en KPi (0,5 M, pH 7) en un electrodo de FTO. Se observa un proceso reductor con inicio a -0,9 V frente a Ag/AgCl. La monitorización cromatográfica simultánea de la producción de  $\text{H}_2$  (trazo negro de puntos) indica que no se produce hidrógeno en este punto. Si se cambia el potencial de electrodo a valores más negativos (inferiores a -0,95 V frente a Ag/AgCl) se produce  $\text{H}_2$ .

Para proporcionar más información sobre este proceso reductor que actúa en el inicio de la onda, los inventores llevaron a cabo un experimento de electrolisis a -0,9 V frente a Ag/AgCl durante 1 h ( $Q=0,1 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{geométrico}}$ ), que dio como resultado un recubrimiento gris del electrodo. El material catalítico así obtenido se denomina a continuación en el presente documento  $\text{H}_2\text{-CoCat}$ .

La micrografía electrónica de barrido (figura 2A) muestra nanopartículas aisladas con un diámetro promedio de -10 nm. Realizar la misma electrolisis pero a -1,0 V frente a Ag/AgCl durante 3 h proporciona una película con un grosor de -2  $\mu\text{m}$  constituida por partículas más grandes (100 nm) tal como se muestra por la figura 2B. Durante este experimento, la densidad de corriente se estabiliza a un valor de  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{geométrico}}$ . Ni el uso de un tiempo de electrolisis más largo ni un segundo experimento de electrolisis en una nueva disolución del complejo de cobalto podía aumentar la densidad de corriente.

Entonces se transfirió el electrodo modificado a un electrolito de KPi libre de Co y se cuantificaron sus propiedades electrocatalíticas usando cromatografía de gases (trazos en negrita en la figura 1). Pudo detectarse desprendimiento de hidrógeno para valores de sobrepotencial de tan sólo 50 mV y se requieren valores de sobrepotencial de 270 mV y 385 mV para alcanzar valores de densidad de corriente de  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{geométrico}}$  y  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{geométrico}}$  respectivamente. Pueden obtenerse valores de sobrepotencial directamente de las figuras trazando densidades de corriente o la cantidad de  $\text{H}_2$  desprendido como función de los valores de potencial electroquímico normalizados frente al electrodo de hidrógeno reversible (RHE). De hecho,  $\text{H}_2$  se desprendió con un rendimiento farádico cuantitativo dentro de la precisión experimental. Debe observarse que estos valores de sobrepotencial son muy inferiores a los notificados con catalizadores moleculares basados en cobalto sometidos a ensayo en disoluciones acuosas. Por ejemplo, los macrociclos de Co requieren generalmente sobrepotenciales de 500 mV a 700 mV [13] y un complejo de cobalto de polipiridilo pentadentado descrito recientemente cataliza el desprendimiento de  $\text{H}_2$  produciéndose inicio de la corriente catalítica para un sobrepotencial de 660 mV [32].

$\text{H}_2\text{-CoCat}$  parece ser estable siempre que el electrodo se mantenga a un potencial más negativo que aproximadamente -0,6 V frente a Ag/AgCl. Cuando se equilibra a un potencial más positivo, o se deja a potencial de circuito abierto, la película catalítica se disuelve fácilmente en el electrolito proporcionando especies de Co(II). Mediante valoración por ICP-EM de iones Co(II) en el electrolito tras una completa redisolución, los inventores determinan que se depositan  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  de cobalto por  $\text{cm}^{-2}_{\text{geométrico}}$ , a partir de lo cual los inventores deducen una frecuencia de renovación de desprendimiento de  $\text{H}_2$  de  $80 \text{ h}^{-1}$  por centro de Co a un sobrepotencial de 385 mV.

#### B. mediante una deposición fotoquímica.

Finalmente, los inventores observaron que  $\text{H}_2\text{-CoCat}$  también puede depositarse mediante un procedimiento fotoquímico.

Los inventores eligieron ZnO porque el nivel de energía de su banda de conducción es adecuado para el desprendimiento de  $\text{H}_2$  a partir de disoluciones acuosas neutras. Se irradiaron nanobarras de ZnO con alta área de superficie específica (figura 3A) mediante luz UV en  $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnCl}_2$  (0,1 mM) en KPi 0,1 M, dando como resultado la deposición de partículas (figura 3B).

El análisis por cromatografía de gases del espacio de cabeza del vial en el transcurso de este experimento (figura 4) muestra que sólo se desprende  $\text{O}_2$ , lo cual concuerda con una deposición reductora de  $\text{H}_2\text{-CoCat}$  impulsada por luz gracias a electrones proporcionados por la oxidación de agua.

## II.2. Caracterización del material catalítico

Se caracterizó la estructura del nuevo material mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX), espectroscopías de estructura cerca del borde por absorción de rayos X (XANES) y de estructuras finas por absorción de rayos X extendida (EXAFS).

El espectro de XPS de  $\text{H}_2\text{-CoCat}$  recién electrodepositado, registrado en condiciones de exposición a aire limitada, muestra la presencia de cobalto, fósforo y oxígeno (figura 5) y era comparable con el de  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  comercialmente disponible. No se encuentran señales significativas en la región de NIs confirmando que el ligando orgánico se separa completamente del ion de cobalto durante el procedimiento de deposición catódica. El análisis de la región  $\text{P}_{2p}$  de ambas muestras muestra dos picos agudos con energías de enlace de 133,4 eV y 134,4 eV (razón de 2:1) correspondientes a los niveles de núcleo  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  del átomo de fósforo central en la especie de fosfato [33]. En la región de Co, se observan dos conjuntos amplios de señales correspondientes a niveles de núcleo  $2p_{3/2}$  (782 eV) y  $2p_{1/2}$  (798 eV), excluyendo la presencia de cobalto metálico (778,0 eV) en la superficie del recubrimiento de  $\text{H}_2\text{-CoCat}$ . Las señales de  $\text{O}_{1s}$  están centradas para ambos materiales a 531,7 eV. Sin embargo, las razones de

P/Co/O son significativamente diferentes con un ligero exceso de cobalto y oxígeno para H<sub>2</sub>-CoCat (2:3,9:11,6) en comparación con Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> xH<sub>2</sub>O (2:3:11,1).

5 Dado que las energías de enlace de los niveles de núcleo Co<sub>2p</sub> y O<sub>1s</sub> [34] de óxidos e hidróxidos de cobalto están en el mismo intervalo que las de fosfato de cobalto, los inventores describen provisionalmente la superficie de H<sub>2</sub>-CoCat electrodepositado como una combinación de fosfato de cobalto (II) con una especie de óxido/hidróxido de cobalto Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub>, probablemente en el estado de CO (II) tal como se observa para óxido/hidróxido de cobalto nativo que se forma en la superficie de cobalto metálico.

10 Los espectros de EDX (figura 6) confirman la presencia de Co, P y O juntos y surgen señales adicionales de silicio y estaño a partir de sustrato de vidrio recubierto con FTO. Dado que EDX, que examina con sonda en profundidad dentro de la película depositada de manera catódica, indica una razón de Co/P de 5:1, mientras que XPS, que examina con sonda tan sólo a algunos nanómetros por debajo de la superficie, indica una razón de Co/P de 1:2, los inventores concluyen que H<sub>2</sub>-CoCat no tiene composición homogénea entre su masa y la superficie.

15 La ausencia de características cristalinas en el patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo de polvo registrado a ángulos bajos y en los patrones de difracción de electrones registrados en un microscopio de transmisión de electrones indica la naturaleza amorfa de H<sub>2</sub>-CoCat. Para más información sobre la estructura atómica, se recogieron espectros de absorción de rayos X en el borde K de Co tras la formación de H<sub>2</sub>-CoCat y congelación rápida del electrodo todavía húmedo en nitrógeno líquido (mediciones casi *in situ*) tal como se describió anteriormente [3]. Cuando se alcanzó la deposición (en paralelo a desprendimiento catalítico de H<sub>2</sub>) a -1,0 V frente a Ag/AgCl, las mediciones de XANES y EXAFS sugieren una contribución dominante de la fase de empaquetamiento hexagonal compacto de cobalto metálico (figura 7 y figura 8). Sin embargo, la magnitud de la oscilación de EXAFS es aproximadamente un 40% menor que la observada para una lámina de metal de Co y además los espectros de  
20 borde (recuadro en la figura 7) sugieren una contribución no metálica considerable. Una sustracción apropiada de la contribución metálica da como resultado un espectro de EXAFS que sugiere la presencia de átomos ligeros (O, N, C) en la primera esfera de coordinación de Co (figura 8D), pero se impide la determinación de las longitudes de enlace mediante simulaciones de EXAFS por problemas de ruido junto con incertidumbres en el enfoque usado para corregir las contribuciones dominantes del cobalto metálico.

30 Todos estos datos indican que el nuevo material está constituido por nanopartículas con un componente de fosfato de óxido/hidróxido de cobalto principalmente ubicado en la superficie y cobalto metálico en la masa.

### 35 II.3. Transformación en catalizador de oxidación de agua

Equilibrar el electrodo de H<sub>2</sub>-CoCat a un potencial bastante positivo (+1,16 V frente a Ag/AgCl) dio como resultado una densidad de corriente anódica estable de 1 mA.cm<sup>-2</sup> (figura 10) y desprendimiento de oxígeno concomitante con un rendimiento farádico cuantitativo. Observaciones de SEM del electrodo tras 90 min (figura 2C) muestran una película delgada homogénea, con grietas originadas por el secado, muy similares a las obtenidas para el material de O<sub>2</sub>-CoCat notificado en 2008 por Kanan y Nocera [2, 3].

45 Con el fin de caracterizar el material electrocatalítico tras este desplazamiento redox, se llevó a cabo un análisis detallado mediante EDX, XPS y espectroscopía de absorción de rayos X. Según espectros de EDX (figura 6B), la razón de Co:P es de 1:2,5, lo cual se diferencia significativamente de la razón de 2:1 anteriormente notificada para el O<sub>2</sub>-CoCat depositado de manera anódica [2]. El análisis mediante XPS confirma la gran acumulación de fósforo en la película oxidada (figura 11).

50 Por otro lado, los espectros de XANES y EXAFS (figuras 5 y 12) de películas de H<sub>2</sub>-CoCat equilibradas a +1,16 V frente a Ag/AgCl, indican que ya aproximadamente el 50% de la película de Co ha experimentado una transformación dando como resultado un óxido de Co, que consiste en agrupaciones de octaedros de Co<sup>III</sup>O<sub>6</sub> que comparten bordes [3, 4], de manera similar a lo encontrado en O<sub>2</sub>-CoCat. La coexistencia de cobalto metálico con O<sub>2</sub>-CoCat en el material equilibrado de manera anódica muestra claramente que la respuesta catalítica se produce fuera de un equilibrio electroquímico, usándose los equivalentes oxidantes preferiblemente para la oxidación de agua, protegiendo la mayor parte del recubrimiento de cobalto frente a la oxidación.

55 Esta observación es equiparable al reciente informe de Nocera *et al.* referente a la oxidación anódica de una película de cobalto producida por bombardeo catódico de 800 nm para la preparación de O<sub>2</sub>-CoCat [35].

60 Tras la deposición catódica, cambios alternantes entre condiciones oxidantes (+1,71 V frente a RHE, trazos en negrita en la figura 13) y reductoras (-385 mV frente a RHE, trazos normales en la figura 13) muestran que el material depositado puede catalizar tanto la oxidación de agua como el desprendimiento de H<sub>2</sub> respectivamente.

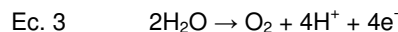
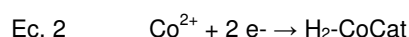
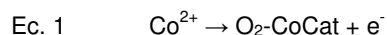
65 De manera importante, los inventores no pudieron demostrar ninguna disminución de la actividad para el desprendimiento tanto de H<sub>2</sub> como de O<sub>2</sub> tras varios cambios. Los inventores concluyen que la película de H<sub>2</sub>-CoCat se cambia de manera rápida, reversible y reproducible por la forma O<sub>2</sub>-CoCat.

A partir de las densidades de corriente y las mediciones cromatográficas, los inventores deducen frecuencias de renovación de 10 y 80 h<sup>-1</sup> por centro de Co a un sobrepotencial de 480 y 385 mV para el desprendimiento de O<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub> respectivamente. Con el fin de determinar si esta transformación reversible avanza mediante disolución completa de una forma de la película de CoCat seguido por la electrodeposición de la otra forma, los inventores detuvieron el experimento antes de la estabilización de la corriente tras un cambio de condiciones reductoras a oxidantes.

Entonces el análisis de SEM revela la coexistencia de diferentes dominios en la superficie del electrodo (figura 2D) correspondientes a ambas morfologías. Esto representa claramente una transformación progresiva y local del material.

Esta última observación proporciona finalmente un fundamento para el hecho de que H<sub>2</sub>-CoCat depositado fotoquímicamente sobre nanobarras de ZnO puede usarse como material electrocatalítico para la oxidación de agua, tal como se describió anteriormente por Steinmiller y Choi [36]. En realidad, estos autores interpretaron inicialmente la fotodeposición de sales de Co (II) sobre nanobarras de ZnO como la formación de O<sub>2</sub>-CoCat. Los resultados de los inventores establecen que se desprendió O<sub>2</sub>, y no H<sub>2</sub>, durante el procedimiento fotoquímico, lo cual demuestra definitivamente que la deposición del material no avanza mediante la oxidación de los iones Co (II) (ecuación 1) con reducción concomitante de O<sub>2</sub> o agua tal como se mencionó anteriormente. En vez de eso, H<sub>2</sub>-CoCat se forma mediante la reducción de los iones Co (II) (ecuación 2) gracias a electrones fotogenerados en la banda de conducción en paralelo a la oxidación de agua (ecuación 3) mediante huecos que quedan en la banda de valencia. Tanto la morfología basada en nanopartículas observada como la razón de Co/P similar deducida a partir de análisis de EDX respaldan esta conclusión. Cuando ya no hay más iones Co (II) presentes en la disolución, las nanobarras de ZnO recubiertas con H<sub>2</sub>-CoCat usan luz para dividir agua y producir tanto O<sub>2</sub> como H<sub>2</sub> (figura 4, [Co<sup>2+</sup>] = 0,05 mM).

Sin embargo, si este material se equilibra electroquímicamente a un potencial anódico y se irradia, como en el estudio de Steinmiller y Choi [36], H<sub>2</sub>-CoCat se equilibra con el potencial de la banda de valencia de ZnO, se transforma en O<sub>2</sub>-CoCat y finalmente media en la oxidación de agua.



### III. CONCLUSIÓN

Los inventores han descubierto que pueden usarse complejos de cobalto para la deposición de un nuevo material basado en cobalto nanoparticulado (H<sub>2</sub>-CoCat) que consiste en cobalto elemental cubierto por un compuesto de fosfato de óxido/hidróxido de cobalto. Este último demuestra ser activo como material de catalizador para el desprendimiento de hidrógeno en condiciones estrictamente neutras, lo cual llena un vacío entre nanopartículas de metales nobles, activas en condiciones altamente ácidas, y compuestos metálicos basados en Ni o Co clásicos [37] y que catalizan el desprendimiento de H<sub>2</sub> en condiciones fuertemente alcalinas.

H<sub>2</sub>-CoCat puede transformarse de manera reversible mediante equilibración anódica en un material de óxido de cobalto que cataliza la oxidación de agua (O<sub>2</sub>-CoCat). Un hallazgo importante es que el cambio entre las dos fases catalíticas (desprendimiento de H<sub>2</sub> y oxidación de agua) es altamente reversible y corresponde a una interconversión local entre dos morfologías en la superficie del electrodo. Tras la deposición, el recubrimiento funciona por tanto como un catalizador robusto, bifuncional y que puede cambiar.

Según el conocimiento de los inventores, tal propiedad no se encuentra salvo en catalizadores de metales nobles tales como Pt. Estos resultados abren nuevas rutas para la deposición de película de óxido de cobalto sobre materiales, tales como ZnO o puntos cuánticos, que no soportan condiciones anódicas duras.

Adicionalmente, ahora hacen posible diseñar una célula de división de agua electrocatalítica que funciona en condiciones neutras y basada en iones de cobalto como únicos precursores. En un dispositivo de este tipo, los materiales catalíticos se autoensamblarán espontáneamente sobre ambos electrodos a partir de un complejo orgánico de cobalto o níquel tras la activación. Además, será insensible a procesos de transferencia cruzada de material cuando se activa y desactiva el sistema.

### Referencias

1. Lewis, N. S.; Nocera, D. G. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2007, 104, 20142-20142

2. Kanan, M. W.; Nocera, D. G. Science 2008, 321, 1072-1075.

3. Risch, M.; Khare, V.; Zaharieva, I.; Gerencser, L.; Chernev, P.; Dau, H. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6936-6937

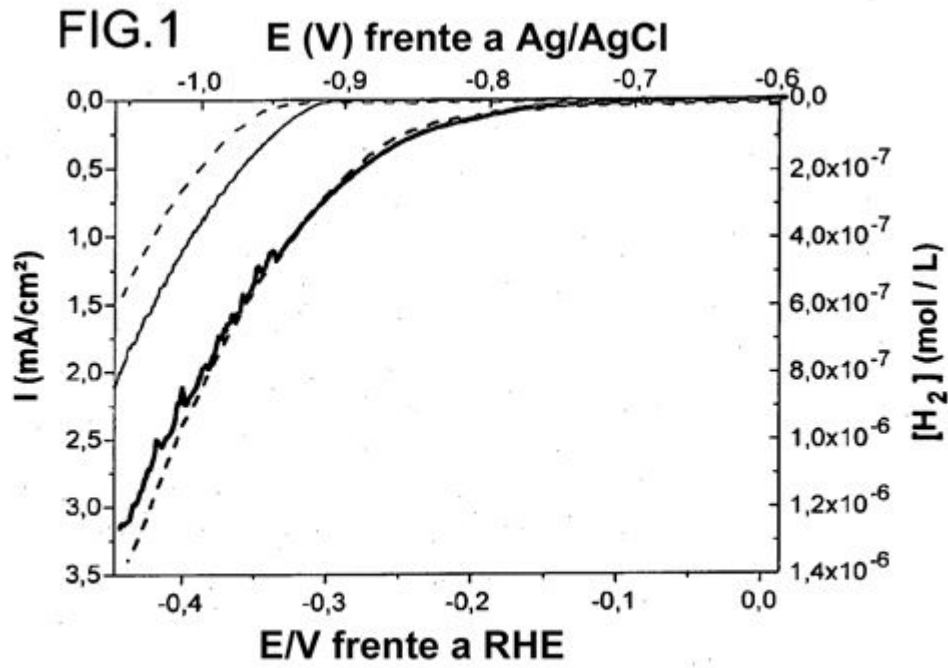


4. Dau, H.; Limberg, C.; Reier, T.; Risch, M.; Roggan, S.; Strasser, P. *ChemCatChem* 2010, 2, 724-761
5. Dinca, M.; Surendranath, Y.; Nocera, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2010, 107, 10337-10341
6. Jiao, F.; Frei, H. *Energy Environ. Sci.* 2010, 3, 1018-1027
7. Zaharieva, I.; Najafpour, M. M.; Wiechen, M.; Haumann, M.; Kurz, P.; Dau, H. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 2400-2408
10. Tran, P. D.; Le Goff, A.; Heidkamp, J.; Jusselme, B.; Guillet, N.; Palacin, S.; Dau, H.; Fontecave, M.; Artero, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 1371-1374
15. Le Goff, A.; Artero, V.; Jusselme, B.; Tran, P. D.; Guillet, N.; Metaye, R.; Fihri, A.; Palacin, S.; Fontecave, M. *Science* 2009, 326, 1384-1387
10. Hou, Y. D.; Abrams, B. L.; Vesborg, P. C. K.; Bjorketun, M. E.; Herbst, K.; Bech, L.; Setti, A. M.; Damsgaard, C. D.; Pedersen, T.; Hansen, O.; Rossmesl, J.; Dahl, S.; Norskov, J. K.; Chorkendorff, I. *Nat. Mater.* 2011, 10, 434-438
20. 11. Reece, S. Y.; Hamel, J. A.; Sung, K.; Jarvi, T. D.; Esswein, A. J.; Pijpers, J. J. H.; Nocera, D. G. *Science* 2011
12. Gordon, R. B.; Bertram, M.; Graedel, T. E. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2006, 103, 1209-1214
13. Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 7238-7266
25. 14. Baffert, C.; Artero, V.; Fontecave, M. *Inorg. Chem.* 2007 46, 1817-1824
15. Jacques, P.-A.; Artero, V.; Pécaut, J.; Fontecave, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2009, 106, 20627-20632
30. 16. Dempsey, J. L.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 16774-16776
17. Fourmond, V.; Jacques, P. A.; Fontecave, M.; Artero, V. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 10338-10347
18. Solicitud internacional WO 2010/046774 a nombre de CEA y publicada el 29 de abril de 2010
35. 19. Pantani, O.; Anxolabehere-Mallart, E.; Aukauloo, A.; Millet, P. *Electrochem. Commun.* 2007, 9, 54-58
20. Solicitud internacional WO 2009/098403 a nombre de Universite Paris Sud y CNRS, y publicada el 13 de agosto de 2009
40. 21. McCrory, C.C.L.; Uyeda, C.; Peters J.C. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 3164-3170
22. Anxolabehere-Mallart, E.; Costentin, C.; Fournier, M.; Nowak, S.; Robet, M.; Savéant, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, dx.doi.org/10.1021/ja301134e
45. 23. Kraeutler, B.; Bard, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 4317-4318
24. Zhong, D.K.; Cornuz, M.; Sivula, K.; Graetzel, M.; Gamelin, D.R. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 1759-1764
50. 25. Soto, A.B.; Arce, E.M.; PalomarPardave, M.; Gonzalez, I. *Electrochimica Acta* 1996, 41, 2647-2655
26. Cui, C.Q.; Jiang, S.P.; Tseung, A.C.C. *Journal of the Electrochemical Society* 1990, 137, 3418-3423
27. Bakac, A.; Espenson, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 5197-5202
55. 28. Sanchez, S.; Salazar, R.; Lévy-Clément, C.; Ivanova, V. *ECS Trans.* 2011, 33, 183
29. Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. M.; Gale, L. H. *Surf. Interface Anal.* 1981, 3, 211
60. 30. Monk, P. M. S.; Man, C. M. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 1999, 10, 101-107
31. Senthilkumar, M.; Mathiyarasu, J.; Joseph, J.; Phani, K. L. N.; Yegnaraman, V. *Mater. Chem. Phys.* 2008, 108, 403-407
65. 32. Sun, Y.; Bigi, J. P.; Piro, N. A.; Tang, M. L.; Long, J. R.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 9212-9215

33. Hu, G.-R.; Deng, X. -R. ; Peng, Z.-D.; Du, K. *Electrochim. Acta* 2008, 53, 2567-2573
34. Yang, J.; Liu, H.; Martens, W. N.; Frost, R. L. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, 114, 111-119
- 5 35. Young, E. R.; Nocera, D. G.; Bulovic, V. *Energy Environ. Sci.* 2010, 3, 1726-1728
36. Steinmiller, E.M.P.; Choi K.-S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2009, 106, 20633-20636
- 10 37. Miles, M.H. *J. Electroanal Chem.* 1975, 60, 89

## REIVINDICACIONES

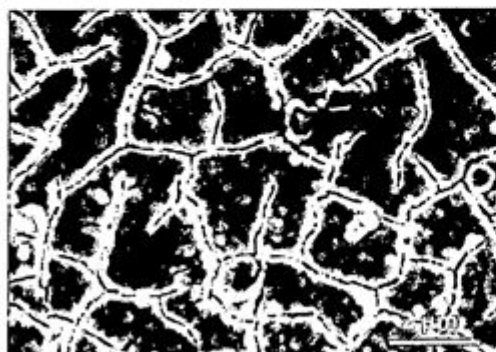
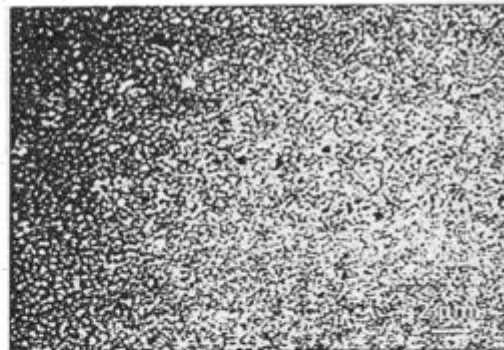
1. Método para la preparación de un catalizador sobre un soporte sólido de un material (semi)conductor que consiste en depositar dicho catalizador sobre dicho soporte a partir de una disolución acuosa casi neutra que contiene al menos un complejo orgánico de níquel o cobalto y al menos un oxoanión básico, mediante un método seleccionado del grupo que consiste en electrodeposición reductora, electrodeposición fotoquímica y deposición fotoelectroquímica.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el material de dicho soporte sólido se selecciona del grupo que consiste en un material metálico, un material de carbono, un óxido de metal semiconductor o conductor, nitruro y calcogenuro.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el material de dicho soporte sólido se selecciona del grupo que consiste en silicio, latón, acero inoxidable, hierro, cobre, níquel, cobalto, aluminio, plata, oro, titanio, negro de carbono, nanotubos de carbono de una única o múltiples paredes (CNT), nanopartículas fullerénicas, grafito, carbono vítreo, grafeno, óxido de grafeno reducido, diamante dopado, TiO<sub>2</sub>, NiO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, ITO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, TaON, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe, ZnTe, y materiales compuestos de estos materiales, posiblemente dopados con otros elementos.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la disolución acuosa casi neutra es una disolución, cuyo pH es de entre 5 y 9; ventajosamente entre 6 y 8; notablemente entre 6,3 y 7,7; en particular, entre 6,5 y 7,5 y, más particularmente, entre 6,7 y 7,3.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el pH de la disolución acuosa casi neutra es de 7.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho complejo orgánico de cobalto o níquel se selecciona del grupo que consiste en tales complejos con ligandos de dioxima y/o diimina o complejos de estos metales con ligandos de amina, imina y/o piridina.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho complejo orgánico de cobalto o níquel se selecciona del grupo que consiste en [Co(DO)(DOH)pnCl<sub>2</sub>] representando (DOH)(DOH)pn N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>-propanodilbis(2,3-butandion-2-imina-3-oxima); [Co(DO)(DOH)pnBr<sub>2</sub>]; [Co((DO)<sub>2</sub>BF<sub>2</sub>)pnBr<sub>2</sub>] representando (DO)<sub>2</sub>BF<sub>2</sub>)pn N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>-propanodilbis(2,3-butandion-2-imina-3-oximato)-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-difluoroborilo; [Co(MO)(MOH)pnCl<sub>2</sub>] representando (MOH)(MOH)pn N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>-propanodilbis(1,2-propandion-2-imina-1-oxima); [Ni((DO)<sub>2</sub>BF<sub>2</sub>)pn](ClO<sub>4</sub>); [Co(dmgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] representando dmgH<sub>2</sub> dimetilgloxima; [Co(dmgH)<sub>2</sub>pyCl]; [Co(dmgH)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; [Co(dmgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]; [Co(dmgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]; [Co(dpgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] representando dpgH<sub>2</sub> difenilgloxima; [Co(dpgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]; [Co(dpgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]; [Ni(dmgBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; [Ni(dmgH)<sub>2</sub>]; [Ni(DO)(DOH)pn](ClO<sub>4</sub>); [Ni(MO)(MOH)pnCl]; [Ni((DO)<sub>2</sub>BF<sub>2</sub>)pn](ClO<sub>4</sub>); [Co(DO)(DOH)pnBr(PPh<sub>3</sub>)]; [Co(DO)(DOH)pn(PPh<sub>3</sub>)]; [Co(dmg)<sub>3</sub>(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [Co(dpg)<sub>3</sub>(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [Co(dmg)<sub>3</sub>(BPh)<sub>2</sub>]<sup>0/1+</sup>; [Co(dpg)<sub>3</sub>(BPh)<sub>2</sub>]<sup>0/1+</sup>.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho oxoanión básico se selecciona del grupo que consiste en un fosfato, carbonato, arsenato, borato, vanadato, cromato, fosfonato, fosfito, nitrato, nitrito, sulfato, sulfonato, molibdato y tungstato.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la electrodeposición reductora consiste en aplicar a dicho soporte sólido un potencial inferior a -0,4 V frente a Ag/AgCl, notablemente inferior a -0,6 V frente a Ag/AgCl, en particular, inferior a -0,8 V frente a Ag/AgCl y, más particularmente, el potencial aplicado es de aproximadamente -1 V frente a Ag/AgCl.
10. Catalizador que puede obtenerse mediante el método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho catalizador tiene una morfología nanoparticulada con nanopartículas cuyo diámetro promedio está comprendido entre 5 nm y 150 nm y notablemente entre ~10 nm y 100 nm y consiste en cobalto o níquel elemental (es decir metálico) cubierto o recubierto por una capa de óxido/hidróxido/oxoanión de cobalto o níquel.
11. Electrodo recubierto por un catalizador según la reivindicación 10 o que puede obtenerse mediante el método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
12. Uso de un catalizador según la reivindicación 10 o que puede obtenerse mediante el método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o un electrodo según la reivindicación 11, para mediar en el desprendimiento de hidrógeno a partir de agua.



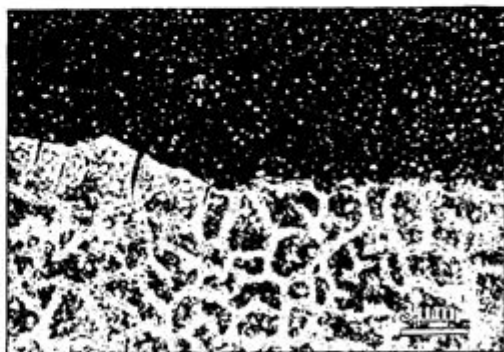
**FIG.2A**



**FIG.2B**



**FIG.2C**



**FIG.2D**

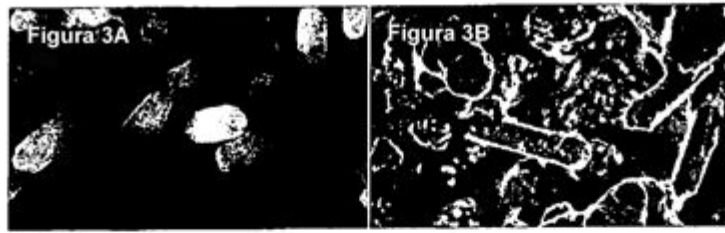


FIG.3

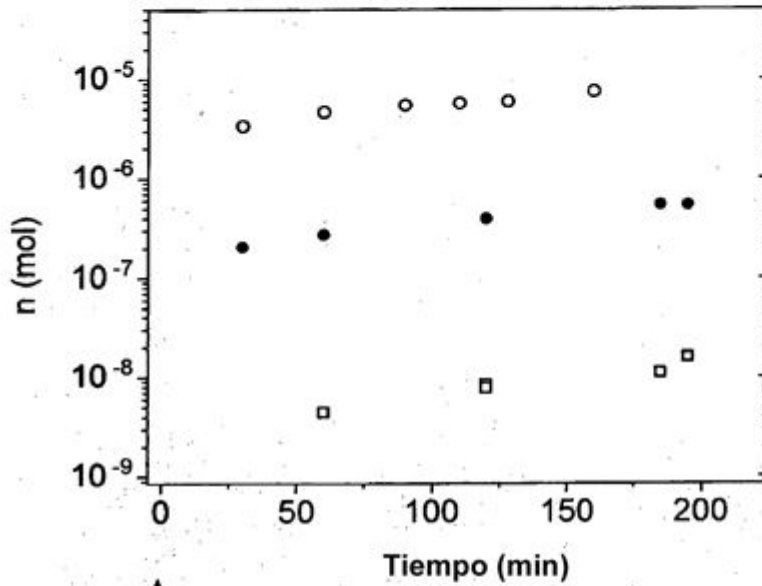


FIG.4

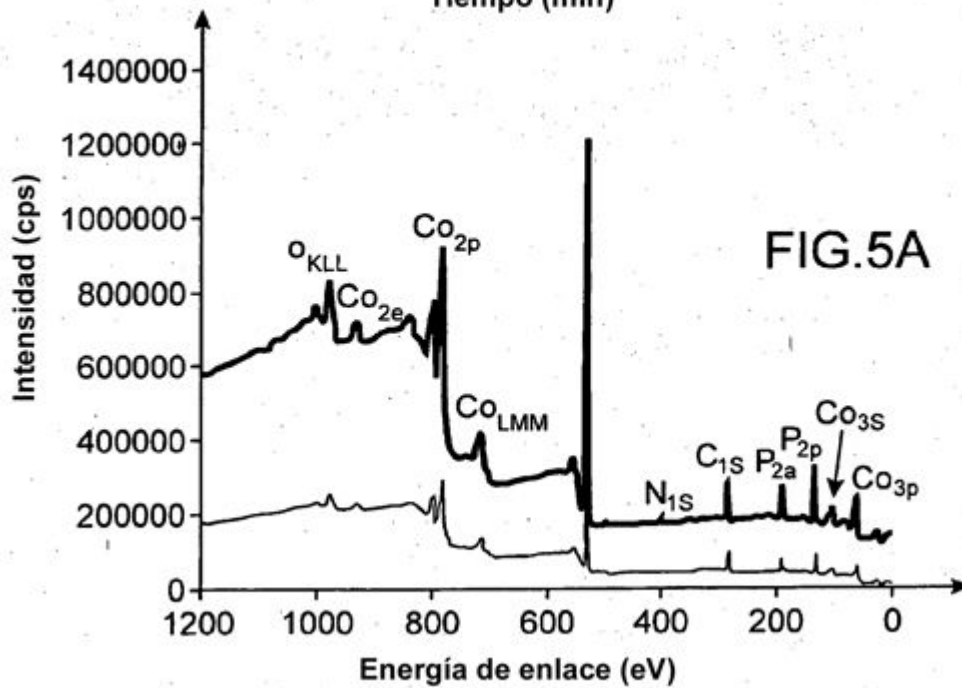
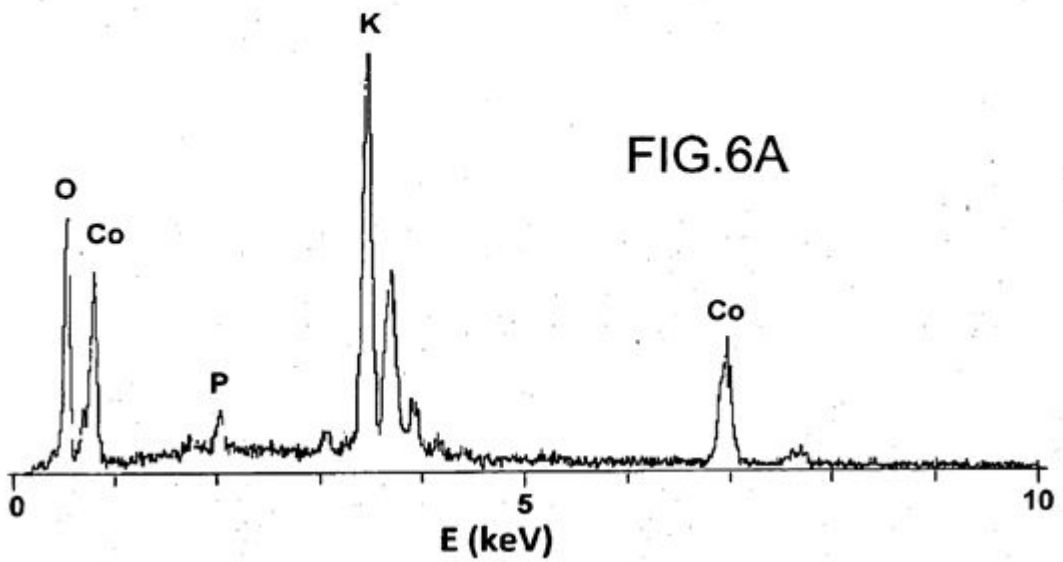
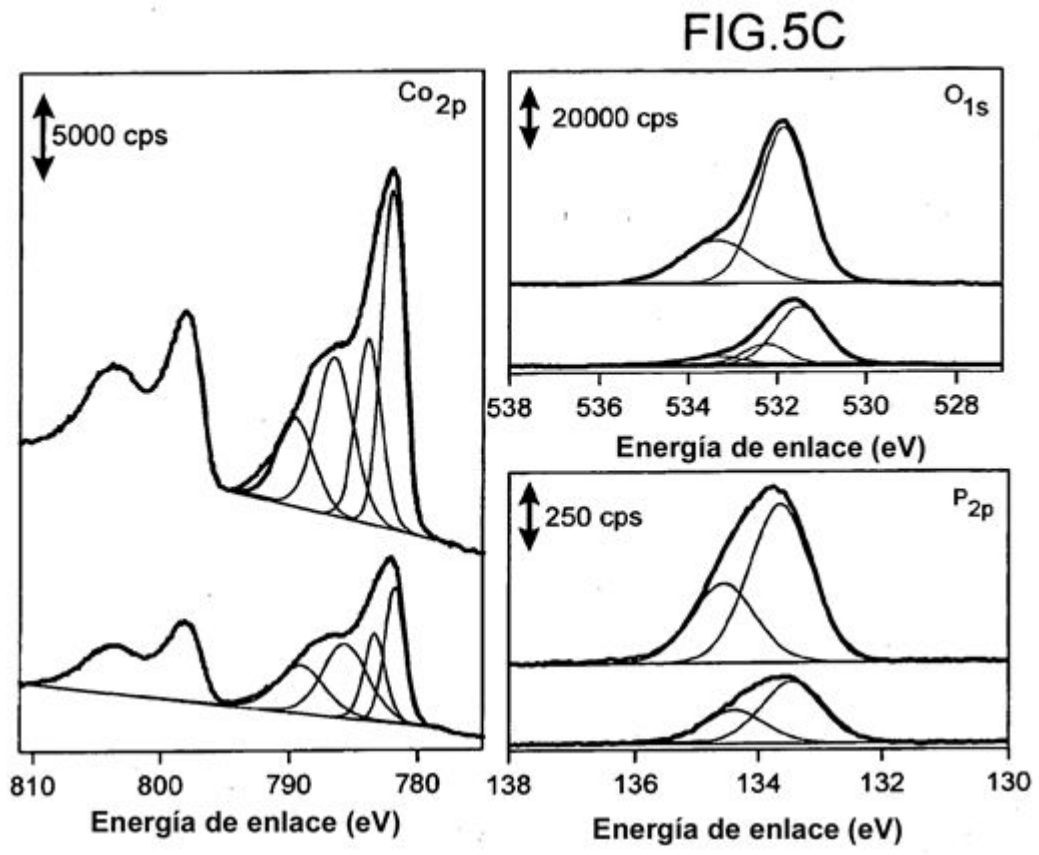


FIG.5A



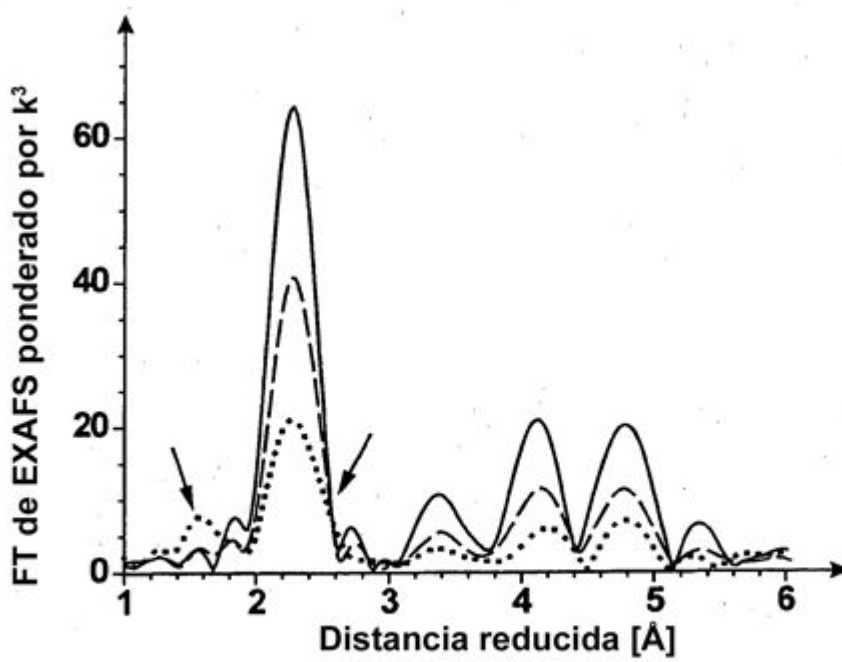
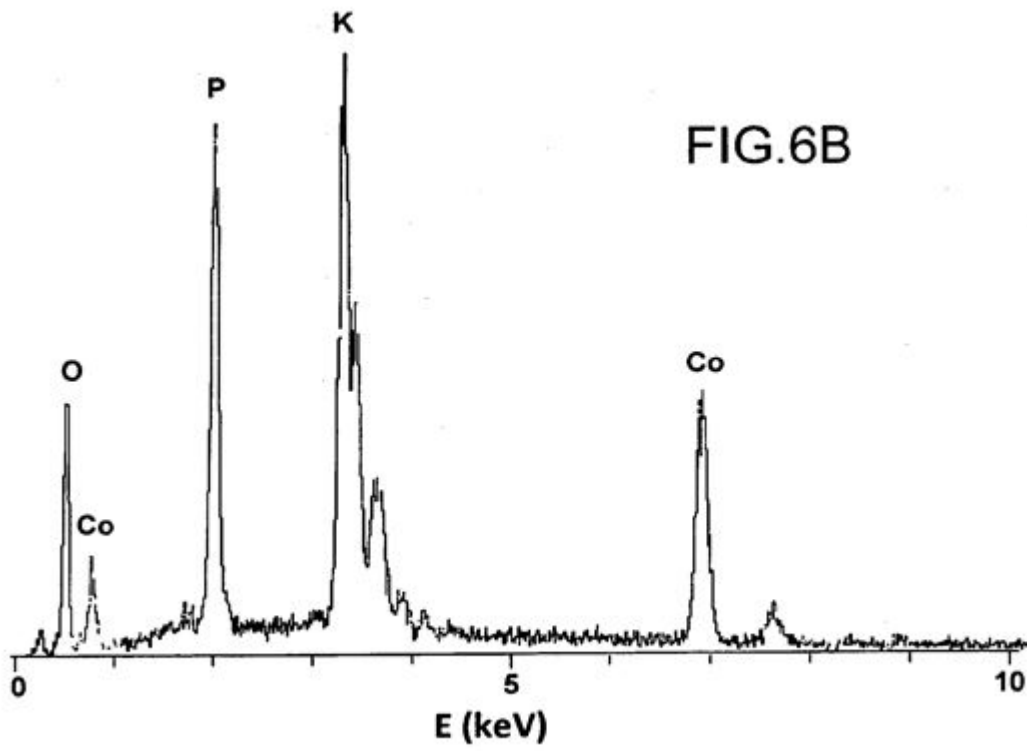
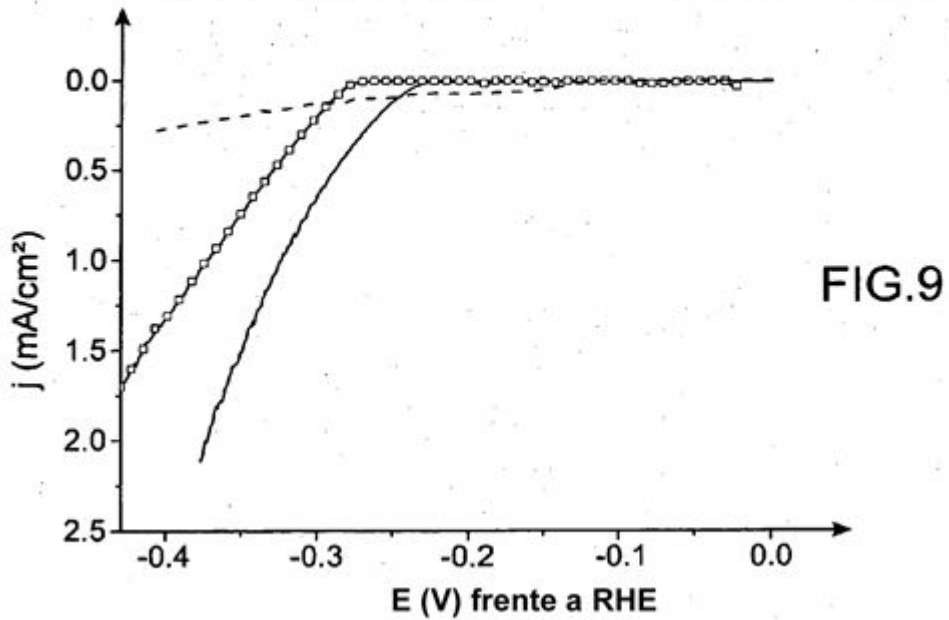
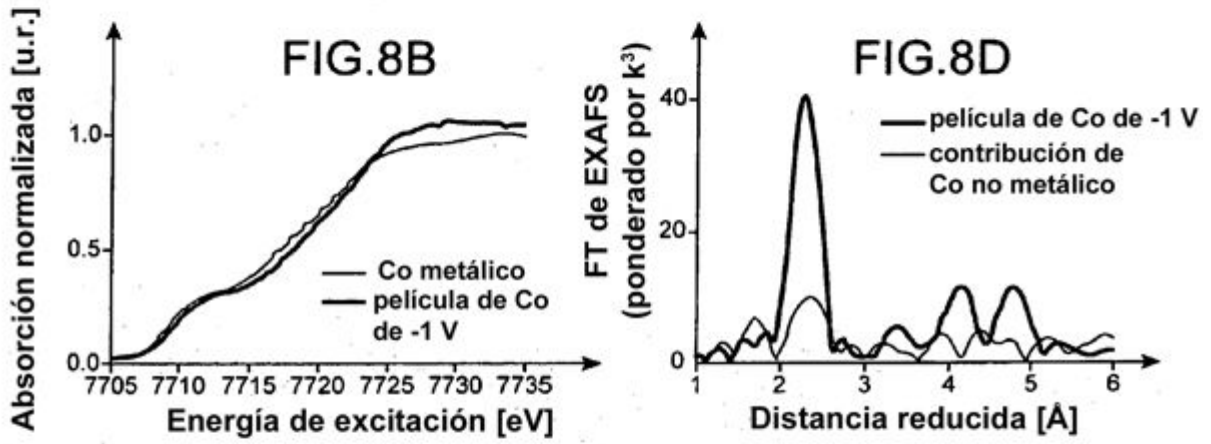
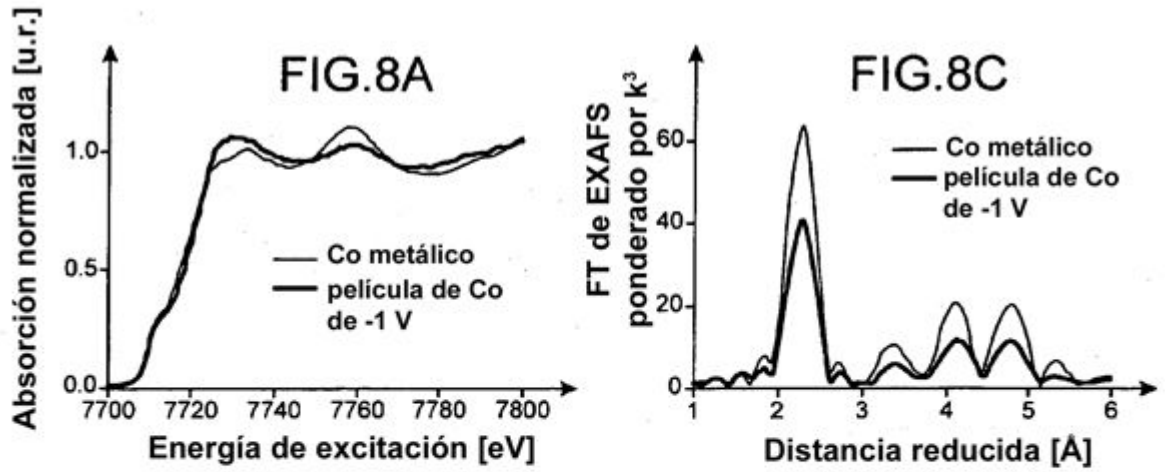


FIG.7





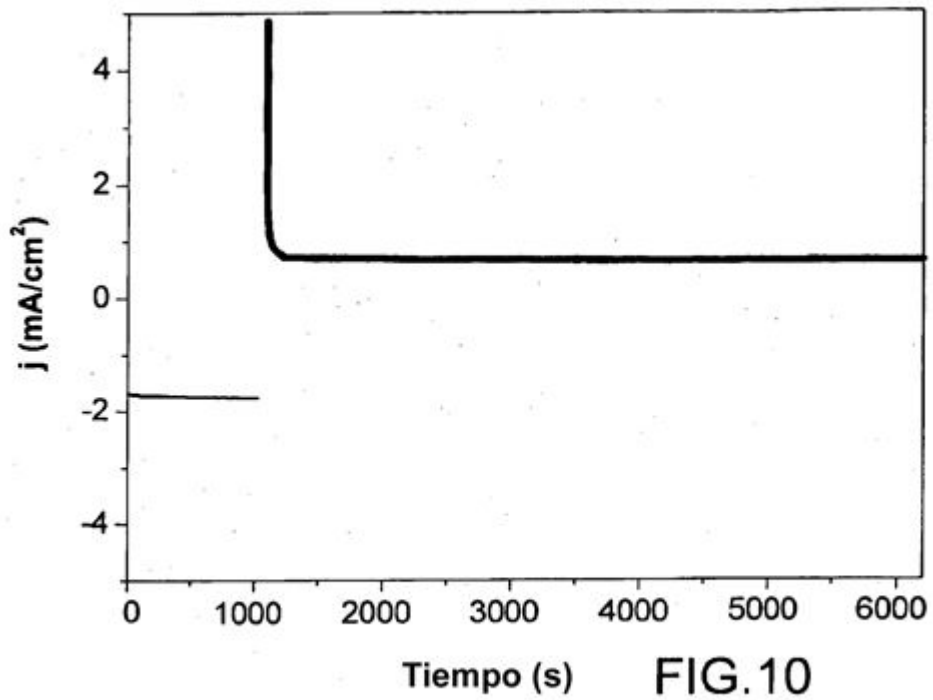


FIG.10

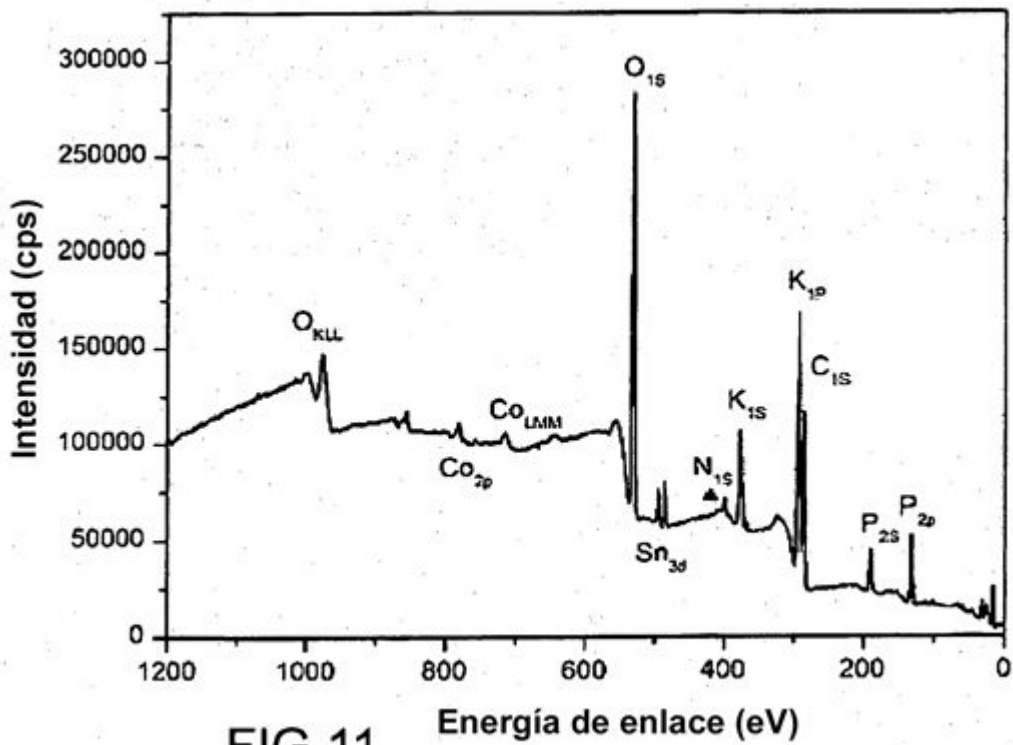


FIG.11

Energía de enlace (eV)

FIG.12A

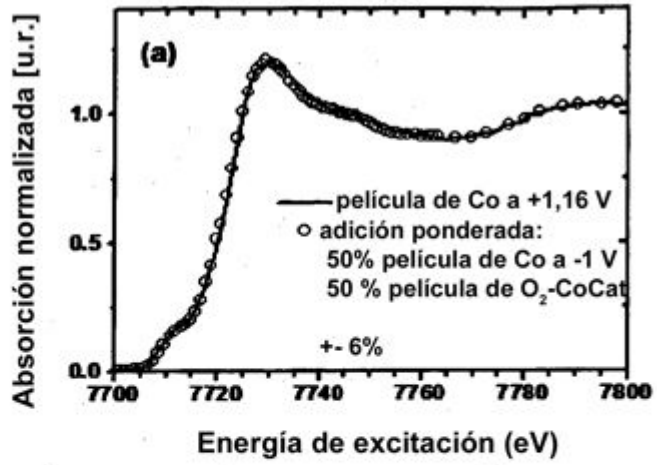


FIG.12B

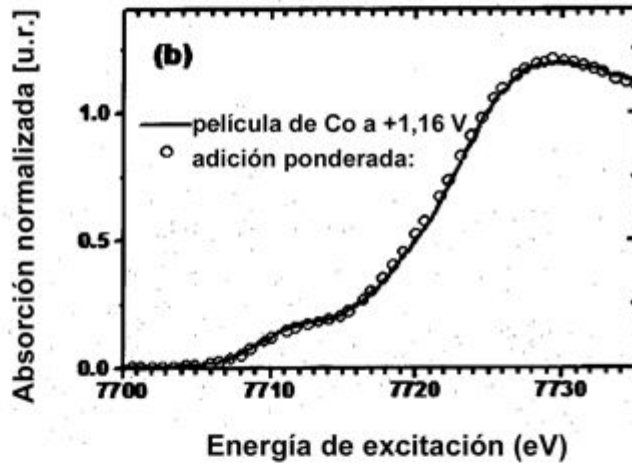
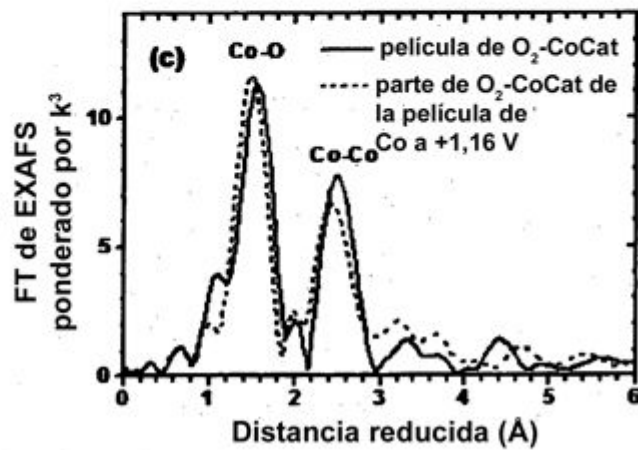


FIG.12C



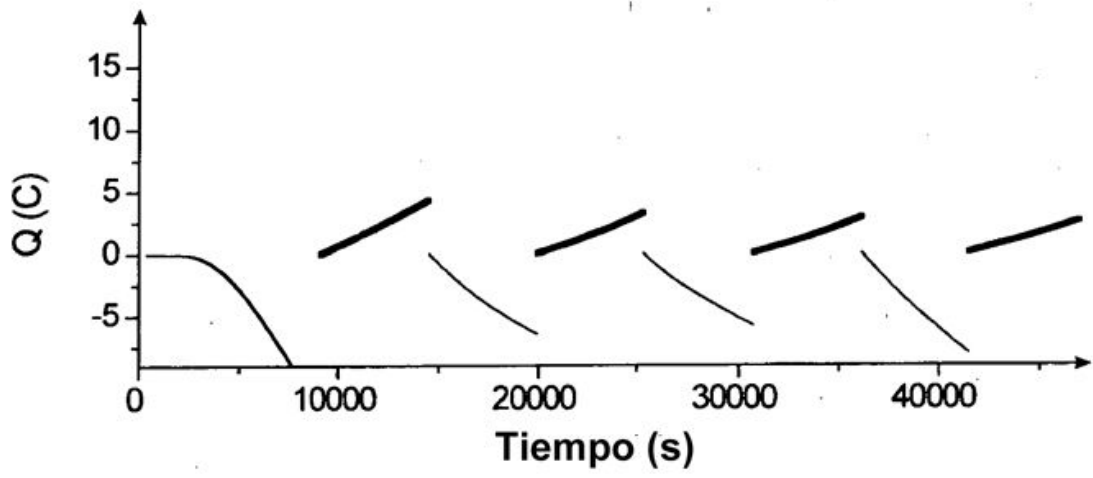


FIG.13A

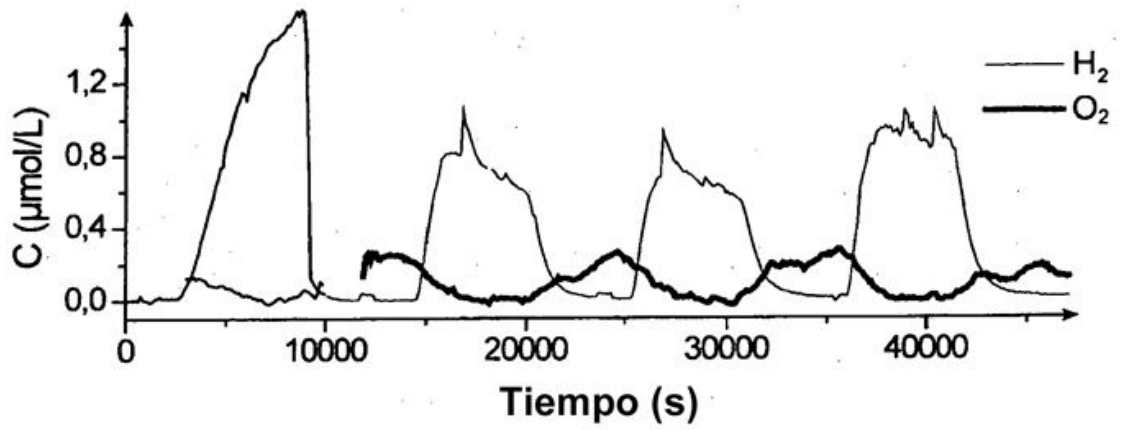


FIG.13B