

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 862 426**

21 Número de solicitud: 202000050

51 Int. Cl.:

B01J 35/08 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B01J 23/28 (2006.01)

C01B 32/949 (2007.01)

C25B 1/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

06.04.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.10.2021

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA (100.0%)

C/ Delgado Barreto s/n

38200 La Laguna (Santa Cruz de Tenerife) ES

72 Inventor/es:

GARCÍA SILVESTRO, Gonzalo;

PASTOR TEJERA, Elena María;

DÍAZ COELLO, Sergio y

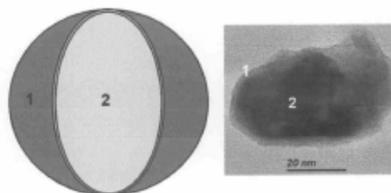
LUIS SUNGA, Maximina

54 Título: **NANOMATERIALES ALTAMENTE EFICIENTES**

57 Resumen:

Uso de nanopartículas con actividad fotoelectrocatalítica altamente eficiente. La obtención de morfologías del tipo núcleo-coraza formada por carburos-óxidos de metales de transición produce un efecto de sinergia para evitar los procesos de recombinación electrón/hueco, aumentar la conductividad eléctrica y la actividad electrocatalítica y fotoelectrocatalítica. Así, se aumenta el rendimiento fotoelectrocatalítico que presentan hacia distintas reacciones fotoelectroquímicas de interés, como puede ser la generación de hidrógeno, reducción de dióxido de carbono y de nitrato.

Figura 1



DESCRIPCIÓN

Nanomateriales altamente eficientes

5 **Sector de la técnica**

La siguiente invención se enmarca en el sector de la nanotecnología y ciencia de los materiales.

10 **Antecedentes de la invención**

Recientemente, los procesos fotoelectroquímicos han adquirido especial relevancia en el campo de las energías renovables. Esto es debido a que, en los dispositivos de conversión electroquímica de energía, como las pilas de combustible y los electrolizadores, es posible disminuir la cantidad de energía necesaria para llevar a cabo las reacciones electroquímicas mediante absorción de fotones de luz. Así, se ha demostrado que cuando un fotón de luz impacta sobre la superficie de un semiconductor, se produce la liberación de un electrón (con carga formal negativa) y un hueco (con carga formal positiva). Tras la formación del par electrón/hueco, ambos deben migrar hacia zonas diferentes del material para producir el par de reacciones electroquímicas de interés [1], [2].

Sin embargo, los materiales (semiconductores) utilizados como catalizadores en este tipo de tecnología presentan varios inconvenientes que restan efectividad a los dispositivos donde es necesario convertir energía en productos químicos de interés: i) baja actividad electrocatalítica hacia las reacciones de interés; ii) baja conductividad eléctrica; y iii) pérdida de actividad fotocatalítica y/o fotosensibilizadora por procesos de recombinación de los portadores de carga (electrón/hueco). En este último proceso, los pares electrón/hueco formados por el mecanismo explicado previamente, pueden volver a combinarse en el interior del material, sin producir las reacciones de interés [1]-[3].

30

Explicación de la invención

La presente invención divulga el uso de nanomateriales de metales de transición de estructura núcleo-coraza que resuelven los inconvenientes descritos anteriormente (i, ii y iii), debido a que desarrollan: i) alta conductividad eléctrica, ii) alta actividad electrocatalítica hacia las reacciones de interés y iii) alta actividad fotocatalítica para generar el par electrón/hueco con nula o baja recombinación de los mismos en un amplio rango de longitudes de onda (UV y visible).

35

La solución alcanzada consiste en sintetizar nanopartículas de compuestos (carburos y óxidos) de metales de transición con morfología de núcleo-coraza. Mediante la metodología propuesta, se pueden obtener materiales de este tipo, donde el núcleo está formado por fases de carburo de metal de transición (grupos del 3 al 12 y periodos del 4 al 7 de la tabla periódica) mientras que la coraza está formada por distintos óxidos del mismo metal de transición, tal y como se muestra en la Figura 1.

40

Para obtener estas nanopartículas con la morfología núcleo-coraza deseada, se pueden realizar varias rutas de síntesis con capacidad para controlar tanto las propiedades fisicoquímicas (naturaleza química, fases cristalinas, tamaño, etc.) del núcleo y la coraza, como las propiedades optoelectrónicas del nanomaterial (Figuras 2 y 3) [4]-[6].

45

Gracias a la formación de nanopartículas con morfología de núcleo-coraza se consigue minimizar (o anular) el efecto de recombinación de los pares electrón/hueco (Figura 4) donde la

sinergia entre las propiedades fisicoquímicas de las fases químicas obtenidas en el material aparece como una de las características principales para evitar los procesos descritos debido a la formación de la coraza de óxidos semiconductores del orden de los nanómetros de espesor.

El núcleo, formado por carburos de metales de transición, aporta una buena conductividad eléctrica al material además de una excelente actividad electrocatalítica hacia la reacción de interés [7]. Se ha demostrado que esta actividad catalítica se debe a que los carburos de metales de transición tienen una estructura electrónica similar a la del grupo del platino (PGM) cerca del nivel de Fermi [8]. Es por ello, que se esperan desempeños de la reacción de interés similares por parte de estos nanomateriales.

La coraza, formada por el óxido del mismo metal de transición del que está formado el núcleo, aporta la capacidad fotosensibilizadora del material debido a las propiedades semiconductoras de dicha fase química. Además, esta fase de óxido semiconductor tiene un grosor de unos pocos nanómetros. Debido a esto, los electrones y huecos generados en la coraza pueden migrar más fácilmente hacia los lugares de reacción, de modo que se minimizan o anulan los procesos de recombinación.

Debido a estas características, se concluye que los procesos observados en este tipo de materiales mejoran mucho el desempeño, y, por lo tanto, la eficiencia fotoelectroquímica hacia las reacciones de interés. Además, debido al bajo coste de los reactivos de partida, se comprende que los materiales obtenidos son considerados como catalizadores de bajo coste, que además se pueden obtener mediante etapas y procesos sintéticos rutinarios.

Referencias

- [1] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*. 2006.
- [2] S. Ghosh, R. Vasant Kumar, and M. Coto, "Visible-Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications," in *Visible Light-Active Photocatalysis*, 2018.
- [3] P. Salvador and C. Gutiérrez, "Analysis of the transient photocurrent-time behaviour of a sintered n-SrTiO₃ electrode in water photoelectrolysis," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 160, no. 1-2, pp. 117-130, 1984.
- [4] G. García, M. Roca-Ayats, O. Guillén-Villafuerte, J. L. Rodríguez, C. Arévalo, and E. Pastor, "Electrochemical performance of α -Mo₂C as catalyst for the hydrogen evolution reaction," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 793, pp. 235-241, 2017.
- [5] C. Giordano, C. Erpen, W. Yao, and M. Antonietti, "Synthesis of Mo and W Carbide and Nitride Nanoparticles via a Simple 'Urea Glass' Route," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 12, pp. 4659-4663, Dec. 2008.
- [6] G. García, O. Guillén-Villafuerte, J. L. Rodríguez, M. C. Arévalo, and E. Pastor, "Electrocatalysis on metal carbide materials," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 43, pp. 19664-19673, 2016.
- [7] Y. Liu, T. G. Kelly, J. G. Chen, and W. E. Mustain, "Metal carbides as alternative electrocatalyst supports," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 6, pp. 1184-1194, 2013.

[8] Y. Liu, T. G. Kelly, J. G. Chen, and W. E. Mustain, "Metal carbides as alternative electrocatalyst supports," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 6, pp. 1184-1194, 2013.

Breve descripción de los dibujos

5

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

10

Figura 1. Esquema del tipo de nanopartícula sintetizada donde (1) es la coraza con propiedades fotosensibilizadoras formada de óxidos de metales de transición y (2) es el núcleo electrocatalítico de la nanopartícula formado por carburos de metales de transición (imagen izquierda). En el lado derecho de la figura se puede ver una imagen por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartícula sintetizada donde se observa el núcleo (2) compuesto por el carburo de metal de transición (Mo_2C) y la coraza (1) compuesta por óxidos del metal de transición (MoOx).

15

20

Figura 2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) que revela la superficie del nanomaterial compuesto por óxidos del metal de transición (MoOx).

Figura 3. Difracción de rayos X (XRD) indicando la estructura cristalina del núcleo del carburo de transición (Mo_2C).

25

Figura 4. Transitorio de corriente que muestra el comportamiento teórico de un semiconductor en presencia (Encendido) y ausencia (Apagado) de luz (a). Transitorio de corriente asociado a la generación de hidrógeno molecular sobre las nanopartículas sintetizadas de Mo_2C obtenido a $-0,20$ V (vs electrodo reversible de hidrógeno (ERH) en hidróxido de sodio $0,1$ M en presencia (Encendido) y ausencia (Apagado) de luz solar (AM1.5G; $7,6$ $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ Área geométrica = $0,785$ cm^2) (b). 1: Fotocorriente generada debido a la acción de la luz; y 2: Pérdida de corriente por fenómenos de recombinación de los portadores de carga (hueco y electrón).

30

35

Figura 5. Incremento del tamaño de cristalita del núcleo del Mo_2C con el aumento del tiempo en la síntesis carbotérmica a 800°C .

Figura 6. Espectros de absorción UV-Visible de distintas dispersiones de Mo_2C en etanol y diagrama de Tauc indicando la energía de banda prohibida que es cercana a $2,9$ eV (b).

40

Figura 7. Fotocorriente asociada a la generación de hidrógeno molecular sobre nanopartículas de Mo_2C (obtenidas a distintos tiempos de síntesis carbotérmica a 800°C) a $-0,24$ V vs ERH en hidróxido de sodio $0,1$ M.

45

Figura 8. Transitorios de corriente asociados a la generación de hidrógeno molecular sobre partículas de Mo_2C comerciales (línea negra) obtenido a $-0,42$ V vs RHE y sobre nanopartículas sintetizadas de Mo_2C (línea gris) obtenido a $-0,24$ V vs RHE en ácido sulfúrico $0,5$ M en presencia (Encendido) y ausencia (Apagado) de luz solar (AM1.5G; $7,6$ $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

50

Figura 9. Transitorio de corriente asociados a la electroreducción de dióxido de carbono sobre nanopartículas sintetizadas de Mo_2C obtenido a $-0,10$ V vs RHE en ácido sulfúrico $0,5$ M en presencia (ON) y ausencia (OFF) de luz solar (AM1.5G; $7,6$ $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Figura 10. Transitorio de corriente asociados a la electroreducción de nitrato sobre nanopartículas sintetizadas de Mo₂C obtenido a -0,10 V vs RHE en ácido sulfúrico 0,5 M + nitrato de potasio 0,1 M en presencia (ON) y ausencia (OFF) de luz solar (AM1.5G; 7.6 mW-cm⁻²).

5

Realización de la invención

En una primera realización de la invención se muestra la actividad fotoelectrocatalítica de las nanopartículas de núcleo de carburo de molibdeno (Mo₂C) con un recubrimiento de óxido de molibdeno (MoOx) sintetizadas mediante un método carbotérmico para reacciones de generación de hidrógeno molecular.

Primero se sintetiza un precursor de las nanopartículas a partir de una disolución de 1,8 g de óxido de molibdeno (IV) en 30 ml de amonio al 30% v/v. Por otra parte, se dispersan 0,15 g de negro de carbón en etanol absoluto mediante ultrasonidos. La disolución de negro de carbón se añade sobre la disolución de óxido de molibdeno gota a gota manteniendo la agitación continua. Posteriormente se lleva a sequedad a 60°C, obteniendo el precursor. El producto anterior se debe llevar desde temperatura ambiente hasta 800°C en un homo tubular a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, dejando el producto a distintos tiempos de la temperatura máxima para obtener distintos tamaños de cristalita. Este procedimiento se realiza bajo flujo de una mezcla de H₂/N₂ gaseoso al 5% v/v en hidrógeno, programando un flujo de la mezcla de gases a través del homo tubular de 140 ml/min.

Esta síntesis da lugar a las nanopartículas con la morfología explicada anteriormente, donde el tamaño de la partícula se encuentra entre 10 - 60 nm (dependiendo del tiempo a temperatura máxima, ver Figura 5), que se caracterizan por estar formadas por un núcleo cristalino de carburo de molibdeno (Mo₂C; ver Figura 3), y un recubrimiento de fases amorfas de distintos óxidos de molibdeno (ver Figura 2).

Se ha comprobado la actividad fotoelectrocatalítica de las nanopartículas. Para ello se ha empleado una celda de tres electrodos, usando un electrodo reversible de hidrógeno (ERH) como referencia y un contraelectrodo de carbón vítreo. Como electrodo de trabajo se ha empleado un depósito de 20 µL de la tinta catalítica sobre un electrodo de disco de carbón vítreo (área geométrica = 0,785 cm²). La tinta catalítica está formada por 4 mg del material sintetizado, 500 µL de agua ultra pura y 15 µL de Nafion®. La Figura 4b muestra el rendimiento del carburo de molibdeno (Mo₂C) hacia la **reacción de evolución de hidrógeno** (reacción de generación fotoelectroquímica de hidrógeno gaseoso a partir de una disolución acuosa a **pH = 13**, usando NaOH como electrolito de fondo). La Figura 8 muestra el rendimiento del carburo de molibdeno (Mo₂C) hacia la **reacción de evolución de hidrógeno** en una disolución acuosa a **pH = 1**, usando ácido sulfúrico como electrolito de fondo. La celda tiene una ventana de cuarzo, a través de la cual se ilumina la superficie del electrodo de trabajo con una lámpara de xenón que está equipada con un filtro simulador de luz solar AM1.5G programado para iluminar con una irradiancia de 7,6 mW-cm⁻². En las Figuras 4b y 8 se puede observar el comportamiento de las nanopartículas cuando se iluminan con luz solar a un potencial constante. Así, al iluminar la superficie, se observa la obtención de una fotocorriente (1), que cuando pasa el tiempo, llega a un valor constante en el que no se observan pérdidas debido a procesos de recombinación electrón/hueco, como las que se observaban en el comportamiento teórico de la Figura 4A.

En otra realización de la invención se muestra la actividad fotoelectrocatalítica de las nanopartículas sintetizadas en reacciones de **reducción de dióxido de carbono** en la Figura 9. Para ello se ha empleado una configuración análoga al caso anterior, realizando el

- 5 experimento en una disolución de ácido sulfúrico 0,5 M (**pH = 1**) saturada de dióxido de carbono (CO₂). En la Figura 9 se puede observar como cuando se ilumina la muestra con la luz solar simulada, se obtiene una fotocorriente, que al igual que en el caso de la generación fotoelectroquímica de hidrógeno, se mantiene constante con el paso del tiempo, indicando que para la reducción de dióxido de carbono tampoco se observan pérdidas de fotocorriente debido a los procesos de recombinación electrón/hueco.
- 10 En una tercera realización se demuestra la actividad fotoelectrocatalítica de las nanopartículas sintetizadas en la **reducción de nitrato**, como muestra la Figura 10. De esta forma, en la misma configuración de celda electroquímica de los experimentos anteriores, se ha realizado la electrorreducción del anión nitrato (NO₃) presente en una concentración de 0,1 M en una disolución de ácido sulfúrico 0,5 M (**pH = 1**). En la misma figura se observa la ausencia de pérdidas de eficacia fotoelectroquímica debida a procesos de recombinación hueco/electrón.
- 15 Mediante las distintas realizaciones de la invención se demuestra que el material sintetizado es fotoelectroactivo hacia diversas reacciones en un amplio rango de pH con alto impacto en el campo de la energía y el medioambiente. Además, se pone de manifiesto que la estructura de núcleo/coraza de las nanopartículas sintetizadas tienen la propiedad de minimizar las pérdidas de fotocorriente debido a procesos de recombinación hueco/electrón cuando se realizan
- 20 procesos de fotoelectrorreducción de distintas sustancias químicas (generación de hidrógeno, reducción de dióxido de carbono y reducción de anión nitrato) en presencia de luz solar simulada.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Nanomateriales altamente eficientes caracterizados por presentar una estructura de núcleo-coraza de entre 10-60 nm de tamaño de partícula que presentan propiedades fotoelectrocatalíticas al ser iluminados con luz de amplio rango de longitud de onda que va desde el UV hasta el visible.
- 10 2. Nanomateriales según reivindicación 1 que comprenden un núcleo conductor eléctrico y electroactivo de carburos de metales de transición.
3. Nanomateriales según reivindicación 2 que comprenden una coraza de fases amorfas de óxidos semiconductores fotoactivos del mismo metal de transición que el comprendido en el núcleo.
- 15 4. Nanomateriales según reivindicación 3 donde el núcleo es de carburo de molibdeno y la coraza de óxido de molibdeno.
- 20 5. Uso del material según reivindicación 4 como fotoelectrocatalizador en reacciones de generación de hidrógeno molecular en todo el rango de PH.
6. Uso del material según reivindicación 4 como fotoelectrocatalizador en reacciones de reducción de dióxido de carbono.
- 25 7. Uso del material según reivindicación 4 como fotoelectrocatalizador en reacciones de reducción de nitrato.

Figura 1

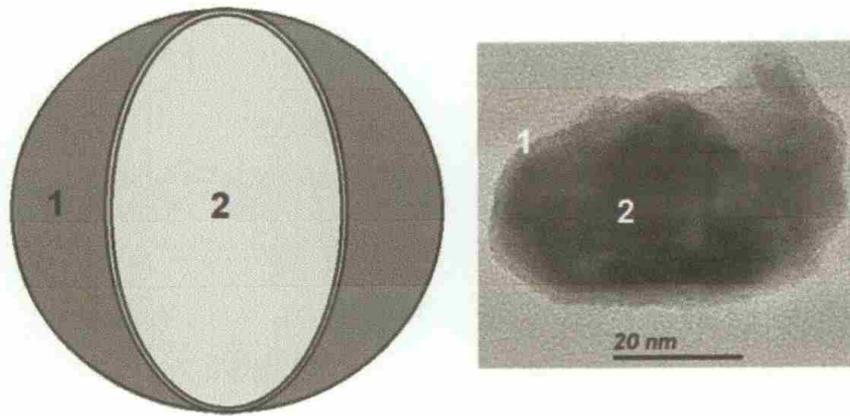


Figura 2

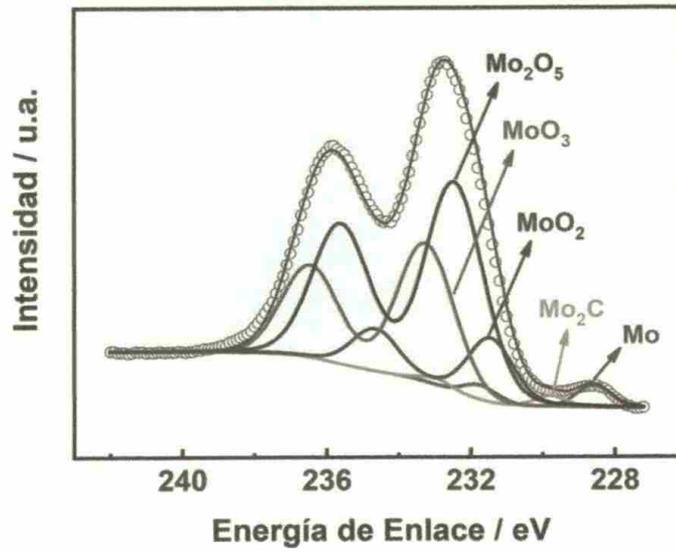


Figura 3

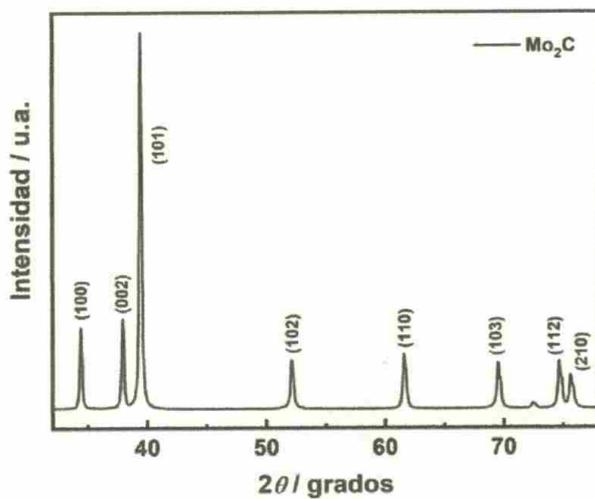


Figura 4

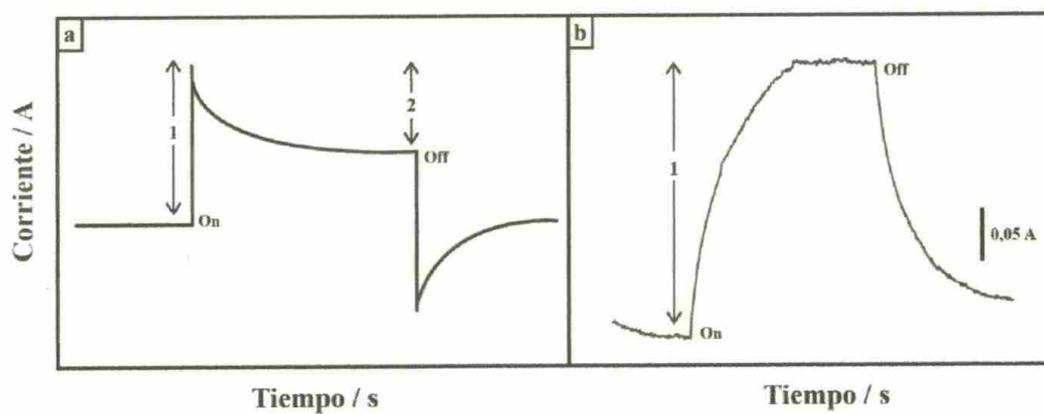


Figura 5

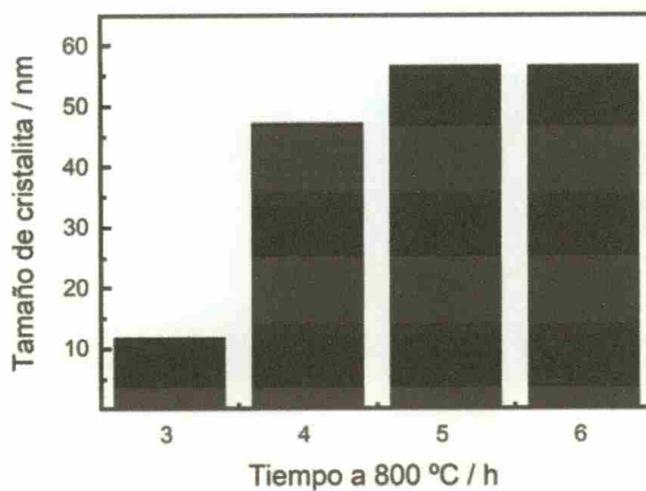


Figura 6

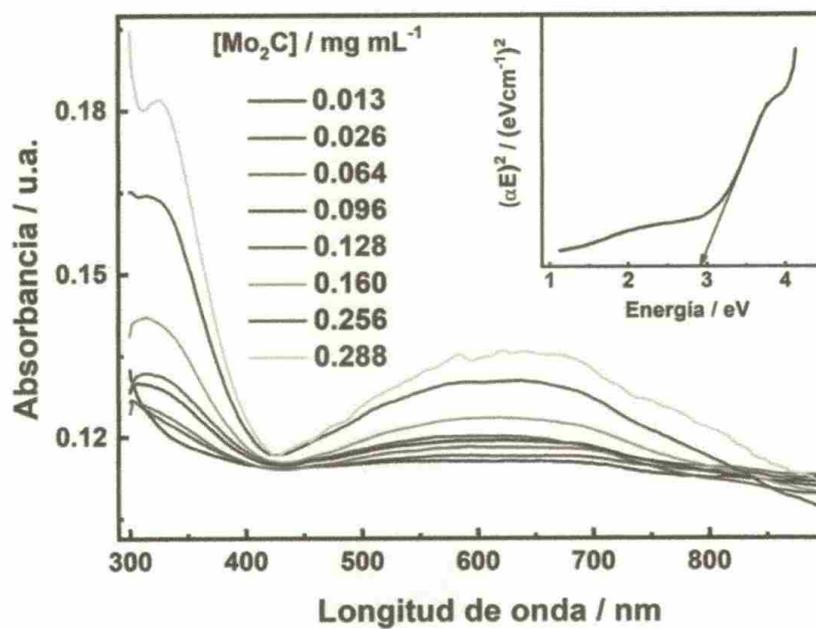


Figura 7

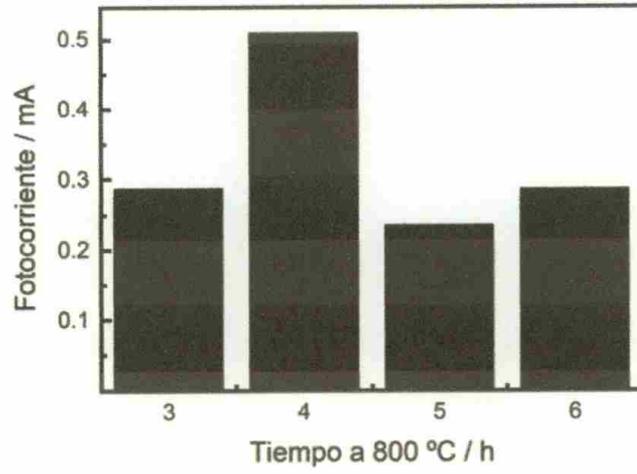


Figura 8

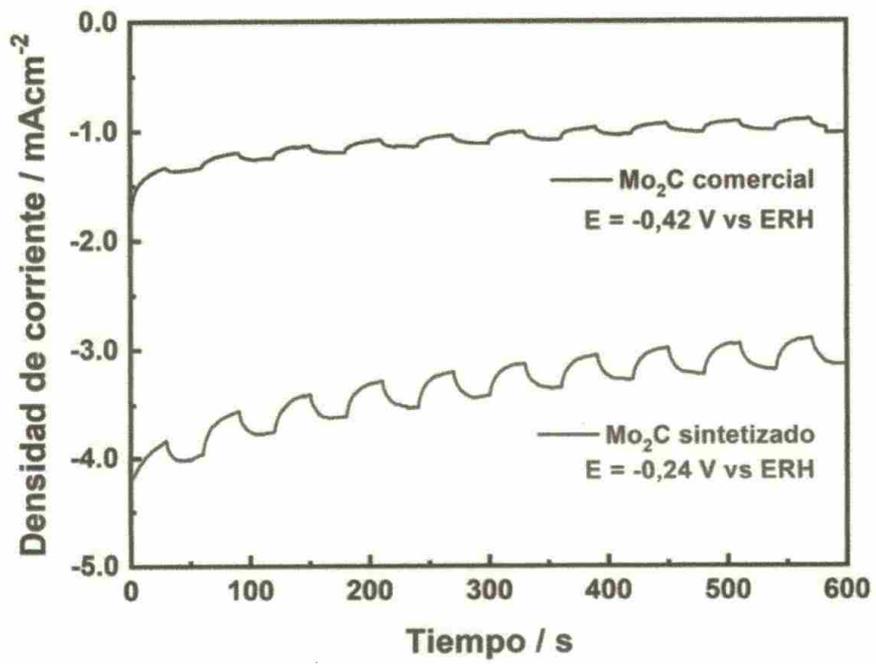


Figura 9

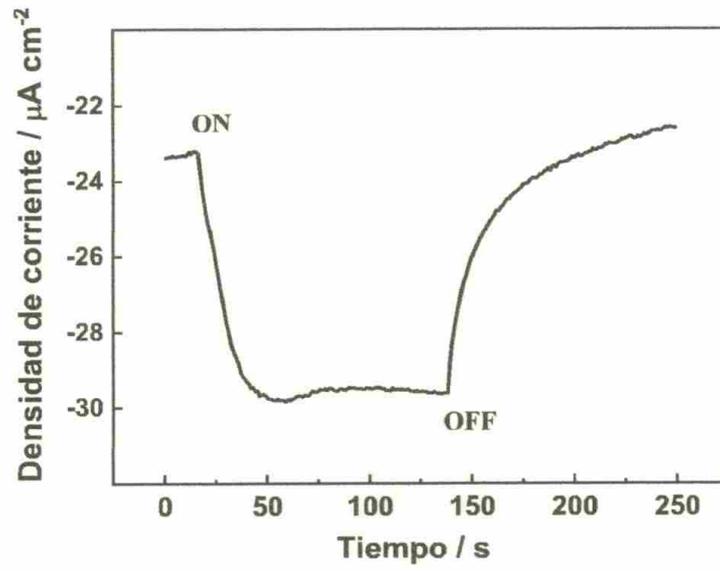
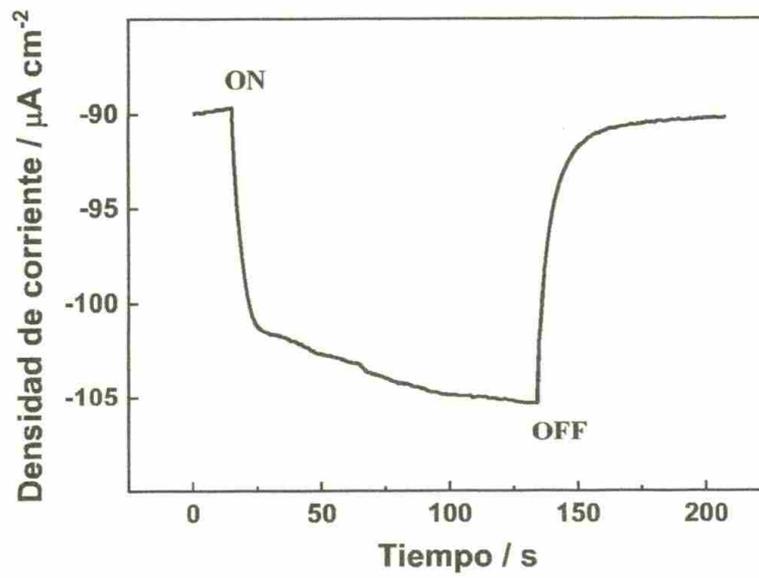


Figura 10





- ②¹ N.º solicitud: 202000050
②² Fecha de presentación de la solicitud: 06.04.2020
③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JING, X., et al., Design and synthesis of Mo ₂ C/MoO ₃ with enhanced visible-light photocatalytic performance for reduction of Cr (VI) and degradation of organic pollutants, Materials Science in Semiconductor Processing, 31/08/2019, Vol. 100, páginas 262 - 269, ISSN 1369-8001 (print), <DOI: doi:10.1016/j.mssp.2019.05.004>. Resumen, figs. 1e, 2f.	1-4
X	LIU, Y., et al., Hydrothermal synthesis of core-shell MoO ₂ /α-Mo ₂ C heterojunction as high performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, Applied Surface Science, 19/08/2017, Vol. 427, páginas 693 - 701, ISSN 0169-4332, <DOI: doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.098>. Resumen, esquema 1, fig.4.	1-4
X	BOCZAR, D., et al., Visible-light driven Fe _x O _y /TiO ₂ /Au photocatalyst – synthesis, characterization and application for methyl orange photodegradation, Journal of Electroanalytical Chemistry, 09/01/2020, Vol. 859, páginas 113829. Resumen, figs.	1
X	OH, W.-C., et al., Photocatalytic effect of TiO ₂ -coated CaLa ₂ (MoO ₄) ₄ and CaLa ₂ (MoO ₄) ₄ :Er/Yb nano core-shells and up conversion photoluminescence properties of CaLa ₂ (MoO ₄) ₄ :Er/Yb phosphors, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 02/09/2015, Vol. 32, páginas 225- 232, ISSN 1226-,086X, <DOI: doi:10.1016/j.jiec.2015.08.018>resumen, conclusiones, fig.2.	1
A	CN 105772048 A (UNIV JILIN) 20/07/2016, resumen.	1-7
A	CN 106475118 A (UNIV TIANJIN CHENGJIAN) 08/03/2017, resumen.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
24.08.2020

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J35/08 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B01J23/28 (2006.01)

C01B32/949 (2017.01)

C25B1/02 (2006.01)

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

B01J, B82Y, C01B, C25B

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, INSPEC, COMPENDEX