

**Sofia León Duval**

**Síntesi de nanopartícules de fòsfurs metàl·lics: un electrocatalitzador eficaç per a l'HER en electròlisi PEM**

**TREBALL DE FI DE GRAU**

**Supervisat per Dr. Roger Miró**

**Tutor acadèmic: Dra. Marta Calull**

**Grau en Química**



**UNIVERSITAT  
ROVIRA i VIRGILI**

**eurecat**  
Centre Tecnològic de Catalunya

**Tarragona**

**2024**



## Confidencialitat

Aquest treball de Fi de Grau està lligat a un acord de confidencialitat entre Eurecat i la Universitat Rovira i Virgili (URV). Per tant, en la memòria pública d'aquest treball es troben censurades les parts corresponents al mètode innovador aplicat a les nanopartícules per a la reacció d'evolució de l'hidrogen (HER).



## Treball de Fi de Grau

# AUTORITZACIÓ

per al dipòsit de la memòria del Treball de Fi de Grau  
per a la seva avaluació i defensa

Nom de l'alumne/a: Sofia León Duval

Títol del TFG: Síntesi de nanopartícules de fosfurs metàl·lics: un electrocatalitzador eficaç  
per a l'HER en l'electròlisi PEM.

Nom del director/a del treball:

Roger Miró Serra

Data: 13/6/2024

Signatura:



Nom del/de la tutor/a acadèmic/a (si s'escau):

Data:

Signatura:

Marta Calull  
Blanch - DNI  
39672671V  
(TCAT)

Firmado  
digitalmente por  
Marta Calull  
Blanch - DNI  
39672671V (TCAT)  
Fecha: 2024.06.12  
09:45:44 +02'00'



## Índex

1. Resum .....	9
2. Introducció.....	10
3. Objectiu.....	17
4. Part experimental .....	18
4.1. Condicions generals.....	18
4.1.1. Reactius.....	18
4.1.2. TGA.....	18
4.1.3. HRTEM.....	18
4.1.4. XRD.....	18
4.1.5. XPS.....	18
4.1.6. Raman .....	19
4.2. Síntesis de catalitzadors .....	19
4.2.1. Síntesi de catalitzadors monometàl·lics .....	19
4.2.2. Síntesi de catalitzadors bimetàl·lics .....	20
4.2.3. Síntesi de catalitzador trimetàl·lic.....	20
4.3. Tractament de les nanopartícules .....	20
4.3.1. Eliminació de lligands amb $\text{HPF}_6$ .....	20
4.3.2. <span style="background-color: black; color: black;">XXXXXXXXXX</span> c .....	20
4.4. Experiments amb muntatge de tres elèctrodes .....	21
4.5. Experiments amb l'electrolitzador PEM .....	22
4.6. Preparació de la MEA .....	23
5. Resultats i discussions.....	25
5.1. Síntesi de les nanopartícules .....	25
5.2. Caracterització de les nanopartícules.....	26
5.2.1. HRTEM i EDS.....	26
5.2.2. XRD.....	31
5.2.3. XPS.....	35
5.2.4. Raman .....	37
5.3. Tests electroquímics: muntatge de tres elèctrodes .....	37
5.4. Tests electroquímics: electrolitzador PEM .....	38
6. Conclusions .....	42
7. Bibliografia.....	44
8. Annex .....	48



## 1. Resum

El desenvolupament de catalitzadors eficients, estables i de baix cost per a la reacció d'evolució de l'hidrogen (HER) és crucial per avançar en la producció de l'hidrogen verd. Tot i que els catalitzadors de fosfurs de metalls de transició (TMPs) són excel·lents candidats, presenten baixa eficiència i estabilitat en la transferència d'electrons. Aquest estudi es centra en el desenvolupament de catalitzadors basat en metalls no-nobles per a la reacció HER, mitjançant un nou mètode simple i innovador per preparar nanopartícules de TMPs [REDACTED], per millorar el rendiment en la HER.

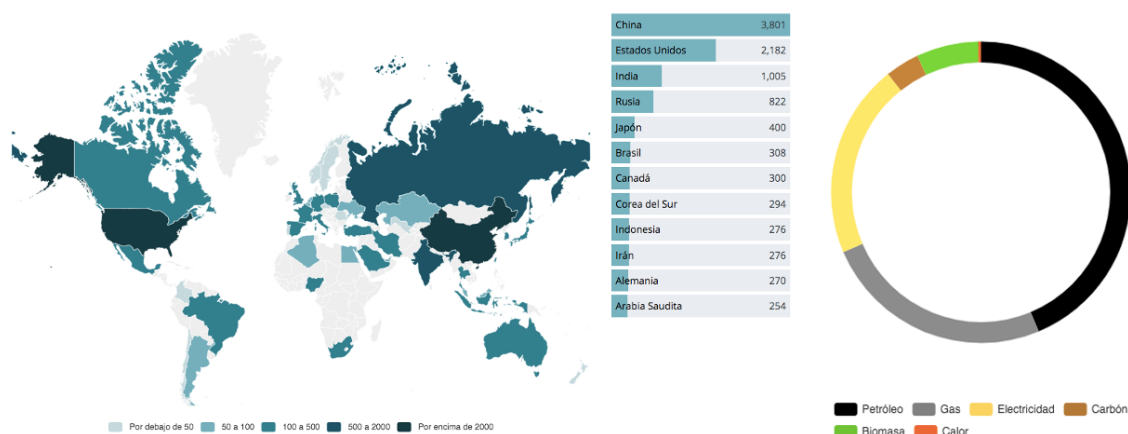
El rendiment dels diferents catalitzadors es va avaluar en un electrolitzador d'aigua amb membrana d'intercanvi de protons (PEM). Es va observar una millora molt significativa en la reacció HER utilitzant els catalitzadors [REDACTED] en comparació amb els catalitzadors [REDACTED]. Es va preparar diferents catalitzadors, sent el catalitzador [REDACTED] el que mostra la millor eficiència en la HER, assolint un corrent constant de [REDACTED] A/cm<sup>2</sup> a 2.0 V durant un mínim de 16 hores.

The development of efficient, stable, and low-cost catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) is crucial to advancing green hydrogen production. Transition metal phosphides (TMPs) are promising candidates, however, they typically suffer from low efficiency and stability in electron transfer. This study focuses on developing non-noble metals based catalysts for the HER using a novel, simple and innovative method to prepare TMP nanoparticles [REDACTED] to enhance HER performance.

The performance of different catalysts was evaluated in a proton exchange membrane (PEM) water electrolyzer. A significant improvement in the HER reaction was observed when using catalysts [REDACTED] compared to those without [REDACTED]. Various catalysts were prepared, with the [REDACTED] catalyst demonstrating the best HER efficiency, achieving a constant current of [REDACTED] A/cm<sup>2</sup> at 2.0 V for a minimum of 16 hours.

## 2. Introducció

La demanda energètica mundial està en constant augment, l'esgotament accelerat dels combustibles fòssils i les conseqüències ecològiques associades són una constant preocupació. Per tant, per a poder reduir l'impacte mediambiental que causa la utilització de carboni per a la producció d'energia, es busquen portadors d'energia verda, és a dir, la producció de recursos energètics sense l'ús del carboni.<sup>1</sup>

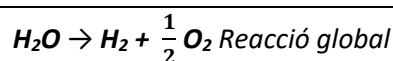
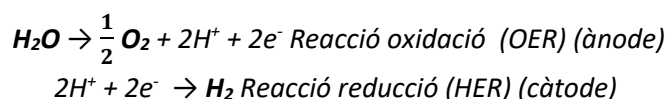


**Figura 1:** Gràfic de demanda energètica mundial en Mtoe i tipus d'energia demandada.<sup>2</sup>

La producció d'hidrogen emergeix com una solució prometedora. Tot i que no es troba en grans quantitats a la natura, és una molècula rica en energia i, en cremar-la, únicament produeix aigua.<sup>3</sup> Actualment, la producció global d'hidrogen es realitza principalment a partir de combustibles fòssils, com els hidrocarburs que formen el gas natural, compost majoritàriament per metà (CH<sub>4</sub>). Tot i tenir la capacitat de subministrar grans quantitats d'hidrogen a baix cost, presenta el gran desavantatge de produir emissions de CO<sub>2</sub>.<sup>4</sup> Per aquest motiu, és necessari una ruta alternativa per a la producció d'hidrogen sense l'ús de carboni per poder produir hidrogen verd.

L'electròlisi de l'aigua sembla ser el camí correcte, aquest és un procés electroquímic on es descompon l'aigua (H<sub>2</sub>O) en oxigen (O<sub>2</sub>) i hidrogen (H<sub>2</sub>) mitjançant el pas d'un corrent elèctric. Aquest procés es realitza en una cèl·lula d'electròlisi que consta de dos elèctrodes (ànode i càtode) submergits en una solució d'electròlit.<sup>5</sup> Aquest mètode permet generar hidrogen verd perquè no produeix emissions de carboni i l'energia necessària per a dur a terme la reacció pot provenir d'energies renovables.

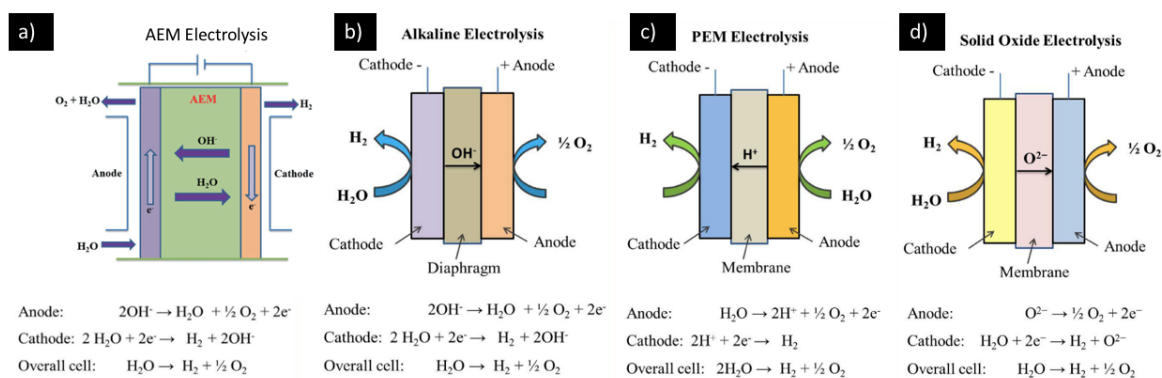
L'electròlisi consisteix en la reacció següent:



Hi ha diferents mètodes d'electròlisi en desenvolupament, un d'ells és l'electròlisi alcalina (AEL) (Figura 2b) que es caracteritza per tenir dos elèctrodes submergits en un electròlit aquós, normalment compost per un 25-40 % en pes (4.5-7.1 M) d'hidròxid de potassi (KOH). Solen utilitzar elèctrodes de

baix cost fets de níquel Raney, acer niquelat o per una malla de níquel/acer inoxidable. Conté un diafragma microporós, permeable als ions  $\text{OH}^-$ , que separa els gasos produïts entre els dos elèctrodes.

La pèrdua òhmica causada per la formació de bombolles de gas i els diafragmes gruixuts emprats redueix significativament l'eficiència de voltatge (76-82 %) i limita severament el seu rendiment a alta densitat de corrent, que assoleix entre 250 i 450  $\text{mA/cm}^2$ . Té una capacitat de resposta lenta i pot operar a una pressió de 30 atm i a una temperatura entre 65-100°C.<sup>6,7</sup> Un altre mètode en desenvolupament és l'electròlisi de membrana d'intercanvi d'anions (AEM) (Figura 2a), on s'utilitza una membrana que permet el pas d'anions ( $\text{OH}^-$ ) generats en el càtode. S'utilitza una solució diluïda de KOH (1 M) com a electròlit, pot operar entre 50-70 °C i 15-30 bar, assoleix una densitat de corrent limitada entre 100-500  $\text{mA/cm}^2$ .<sup>7</sup> A més, també trobem l'electròlisi d'òxid sòlid (SOE) (Figura 2d), es caracteritza per estar constituïda per una membrana permeable als  $\text{O}^{2-}$ , formats al càtode a partir de l'aigua. És capaç d'operar a una pressió entre 1-10 bar i temperatures elevades (500–850 °C), usant vapor d'aigua, millorant l'eficiència. La seva poca estabilitat i degradació el fan un mètode poc efectiu.<sup>8</sup>

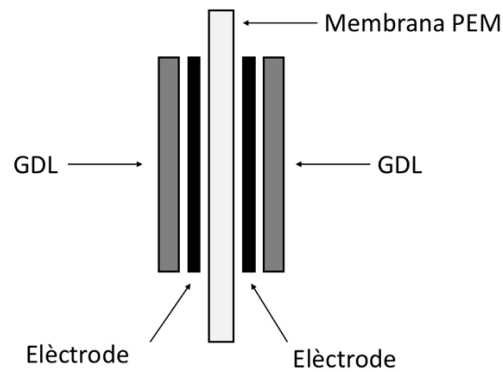


**Figura 2.** Esquema de cel·les d'electròlisi d'aigua. a) Cel·la d'electròlisi AEM. b) Cel·la d'electròlisi alcalina. c) Cel·la d'electròlisi PEM. d) Cel·la d'electròlisi d'òxid sòlid.<sup>7,8</sup>

El quart mètode més usat és l'electròlisi de membrana d'intercanvi de protons (PEM), es basa en una membrana polisulfonada sòlida com a electròlit. En les membranes estan formades per un ionòmer, el qual té propietats de transport iònic a les capes catalítiques. L'ionòmer afavoreix el transport de protons des de les capes d'elèctrode fins a la membrana, augmentant així l'eficiència de la cel·la en reduir les pèrdues òhmiques de la cel·la. A més, la solució de ionòmer actua com a aglutinant, proporcionant una estructura dimensionalment estable al catalitzador i oferint estabilitat mecànica. D'altra banda, amb l'increment del contingut de ionòmer, es redueix la conductivitat elèctrica perquè aquest és aïllant elèctric. Per tant, és necessari optimitzar el contingut de ionòmer.<sup>8</sup>

Les membranes PEM més usades són les Nafion o Aquivion per la seva excel·lent conductivitat iònica, resistència mecànica i estabilitat química. Difereixen l'una de l'altre en termes del pes equivalent i la longitud dels grups laterals terminats amb àcid sulfònic. L'Aquivion ha demostrat un bon rendiment amb densitats de corrent de fins a 775  $\text{mA/cm}^2$  a 1.8 V i 130 °C en proves de PEM.<sup>9</sup> La membrana es situa en mig de la cel·la, permetent el pas dels protons formats a l'ànode, en la reacció (OER), cap al càtode per a la formació d'hidrogen (HER). A més, tenen grans avantatges com la baixa permeabilitat del gas, alta conductivitat de protons ( $0,1 \pm 0,02 \text{ S/cm}$ ), menor gruix (20-30 nm), operen a altes pressions (30 bar) i baixa temperatura (80-90 °C), alta densitat de corrent ( $2 \text{ A/cm}^2$ ) i permeten obtenir

hidrogen altament pur.<sup>8</sup> La membrana junt amb els electrocatalitzadors de l'ànode i del càtode, formen el conjunt d'elèctrodes de membrana anomenat MEA (Figura 3).

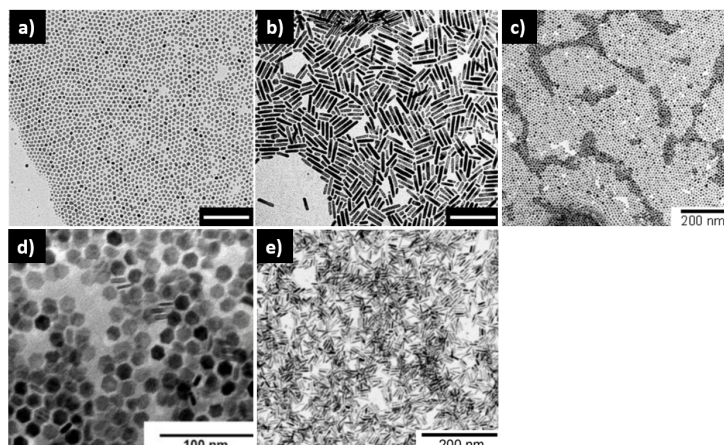


**Figura 3:** Esquema d'una secció transversal d'una MEA.

En aquest treball, s'utilitzarà l'electròlisi PEM perquè permet treballar a baixes temperatures (50-80 °C), s'obté una resposta ràpida i l'hidrogen produït és d'alta puresa. A més, es pot treballar a densitat de corrent elevat (2 A/cm<sup>2</sup>). Característiques que són avantatjoses per apropar els resultats obtinguts a una possible aplicació a major escala.

Avui en dia els catalitzadors basats en metalls nobles, concretament el platí (Pt negre) per a la reacció HER, i el iridi (Ir negre o IrO<sub>2</sub>) per a la reacció OER, són els més eficients per a la reducció d'hidrogen i l'oxidació d'aigua, respectivament. No obstant això, la seva aplicació ve limitada pel seu alt cost i la seva baixa abundància. Per tant, hi ha una recerca important sobre catalitzadors constituïts per metalls no nobles per aconseguir una eficàcia similar a l'IrO<sub>2</sub> i Pt a un menor cost.<sup>10</sup>

Una recent alternativa als metalls nobles són els fosfurs de metalls de transició (TMPs), els quals són compostos formats per la combinació de metalls de transició amb fosfurs. Es caracteritzen per les seves diverses estructures cristal·lines, excel·lent estabilitat química i destacada activitat catalítica.<sup>11</sup> A més, han estat usats com a alternativa als metalls nobles en bateries d'ions, com absorbents en fotovoltaiques i com a superconductors. Gràcies a la seva excel·lent estabilitat i conductivitat han demostrat bons resultats en un muntatge de tres elèctrodes per a la reducció de protons.<sup>12</sup> S'han sintetitzat diferents TMPs amb metalls com el níquel, cobalt, ferro i manganès a partir d'un precursor clorat del metall corresponent, una font de fòsfor com la trioctilfosfina (TOP) o el trifeníl fosfit (TPOP) en presència d'ammines alifàtiques i àcids.<sup>13,14</sup>

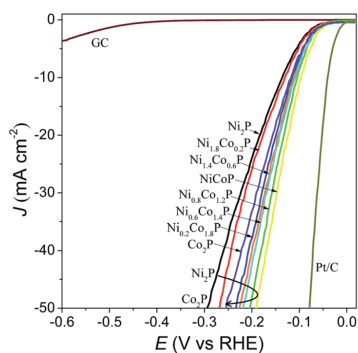


**Figura 4.** a) Imatge de TEM de  $\text{Co}_2\text{P}$  a alt flux de argó durant la síntesi. b) Imatge de TEM de  $\text{Co}_2\text{P}$  a baix flux de argó durant la síntesi. c) Imatge de TEM de  $\text{Ni}_2\text{P}$ . d) Imatge de TEM de  $\text{Cu}_2\text{P}$  e) Imatge de TEM de  $\text{Fe}_2\text{P}$ .<sup>14</sup>

El fòsfur de cobalt ( $\text{Co}_x\text{P}$ ) ha atret l'atenció a causa de la seva conductivitat, mètode de síntesi senzill i alta estabilitat. Aquesta estabilitat és crucial per a aplicacions en entorns corrosius i a alta temperatura. A més, la variació de l'estructura de la seva fase cristal·lina fa variar l'activitat catalítica, permetent millorar-la.<sup>7</sup> S'ha pogut observar que les diferents condicions de reacció, com per exemple el flux d'argó usat a la síntesi afecta a la geometria de les NPs sintetitzades (Figura 4a i b).<sup>14</sup>

La síntesi de fòsfurs de metall multimetàl·lics es considera un dels mètodes més efectius per millorar el rendiment, ja que condueix a la redistribució de càrregues superficials en els metalls, alterant l'estructura electrònica i optimitzant l'activitat electrocatalítica. Es poden utilitzar metalls com el níquel o el ferro per ajuda a compensar la baixa conductivitat inherent i els llocs actius insuficients dels TMPs. A més, també es pot dopar els materials de carboni amb nitrogen o bor per augmentar l'efectivitat dels catalitzadors.<sup>11</sup>

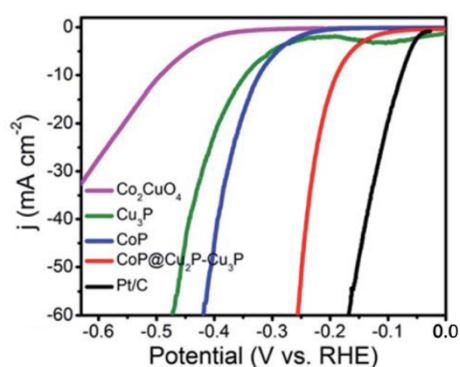
La síntesi de fòsfurs de metall multimetàl·lics amb níquel provoca un desplaçament cap avall del centre de la banda d, facilitant que l'hidrogen adsorbit s'alliberi de la superfície del catalitzador, millorant significativament la seva activitat HER.<sup>11</sup> Es va estudiar en un muntatge de tres elèctrodes l'activitat del  $\text{Ni}_2\text{P}$  per a la reacció de reducció de protons (HER) i es va obtenir un sobrepotencial de 136 mV a  $J=10 \text{ mA/cm}^2$ . Quan el cobalt va ser introduït dins de les NP es van obtenir millores en les prestacions i el sobrepotencial a  $J=10 \text{ mA/cm}^2$  va disminuir fins a 97 mV per als NCs de  $\text{NiCoP}$ . En augmentar la quantitat de Co per sobre de la relació metàl·lica Co:Ni de 1:1, es van mesurar novament pitjors propietats electrocatalítiques fins a una sobrepotencial de 118 mV per a  $\text{Co}_2\text{P}$ .<sup>13</sup>



**Figura 5.** LSV del catalitzador  $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}$ .<sup>13</sup>

La introducció del ferro en l'estructura del catalitzador de fòsfor de cobalt, formant nanopartícules de CoFeP, ha demostrat augmentar l'àrea superficial electroquímica del catalitzador, optimitzant la capacitat d'adsorció d'hidrogen i, per tant, millorant el rendiment del HER.<sup>11</sup>

També s'han sintetitzat catalitzadors de CoP@Cu<sub>2</sub>P-Cu<sub>3</sub>P, aquest mostra un comportament excel·lent en OER i HER en un medi alcalí amb un sobrepotencial de 255 mV i 188 mV per obtenir 10 mA/cm<sup>2</sup>, respectivament. El sistema trifàsic mesoporós ofereix clarament un rendiment superior en comparació amb els fòsfurs de fase única (CoP i Cu<sub>3</sub>P). L'increment del rendiment catalític prové de la seva activitat intrínseca així com de la seva conductivitat. Així, mitjançant efectes sinèrgics derivats de l'estructura, la interconnexió dels porus i el comportament catalític, el CoP@Cu<sub>2</sub>P-Cu<sub>3</sub>P mesoporós ofereix activitats excel·lents. Quan s'avalua en una electròlisi d'aigua alcalina, amb CoP@Cu<sub>2</sub>P-Cu<sub>3</sub>P com a ànode i càtode, és possible operar a un voltatge de cel·la baix d'1.54 V amb una durabilitat de 24 hores. També s'ha observat una retenció morfològica i estabilitat electrocatalítica.<sup>15</sup>



**Figura 6:** LSV de diferents catalitzadors en KOH 1 M saturat d'O<sub>2</sub> (Co<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, CoP, Cu<sub>3</sub>P, CoP@Cu<sub>2</sub>P-Cu<sub>3</sub>P i catalitzador de referència Pt/C).<sup>15</sup>

Amb els mateixos metalls, s'han sintetitzat fòsfurs bimetal·lics constituïts per Cu<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>P. Es va mostrar una tendència del coure a residir en el nucli de les estructures, creant una barreja de les fases cristal·lines segregades i la formació d'una coberta externa que esdevé punxeguda amb un contingut més elevat de Co. S'atribueixen els canvis morfològics a la segregació de fases, on tres fases competidores creixen al mateix temps. Aquestes estructures comprenen petits dominis amb paràmetres de xarxa distorsionats, i les irregularitats contribueixen a l'abundància de llocs actius amb propietats químiques millorades. La composició dels fòsfurs bimetal·lics es pot modular de manera que mostrin una millor activitat que els fòsfurs d'un sol metall corresponents per a la HER i OER en medi alcalí. Els resultats experimentals mostren que la ruptura de l'aigua, és particularment favorable en Cu<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>P (especialment quan x = 50%), millorant el seu rendiment HER com es pot veure a la Figura 7. Per tant, l'alta activitat catalítica bifuncional dels fòsfurs bimetal·lics s'atribueix a la seva morfologia alterada, superfície, llocs d'adsorció i estat de valència, que junts promouen una electrocatalisi eficient d'ambdós costats de la reacció de descomposició de l'aigua.<sup>16</sup>

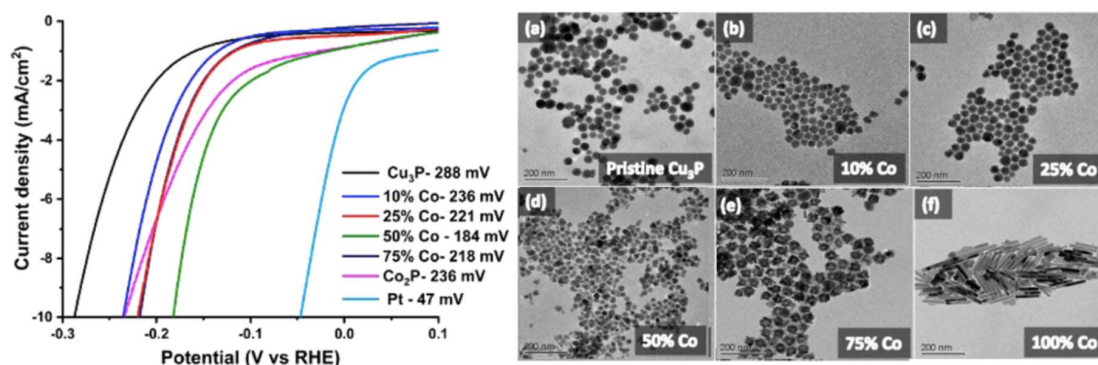


Figura 7: LSV i HRTEM de nanopartícules bimetal·liques de  $Cu_xCo_yP$ .<sup>16</sup>

A més, també s'ha sintetitzat el catalitzador  $Cu_3P$  en escuma de níquel (NF), demostrant un sobrepotencial de  $\sim 115$  mV per aconseguir una densitat de corrent de  $10 \text{ mA/cm}^2$  a l'HER. El  $Cu_3P$ /oxidat in situ NF i el  $Cu_3P$ /NF preparats s'apliquen com a ànode i càtode respectivament en la descomposició de l'aigua, i es mostra un potencial d'1.63 V per assolir la densitat de corrent de  $10 \text{ mA/cm}^2$  i una bona estabilitat de 20 h.<sup>17</sup>

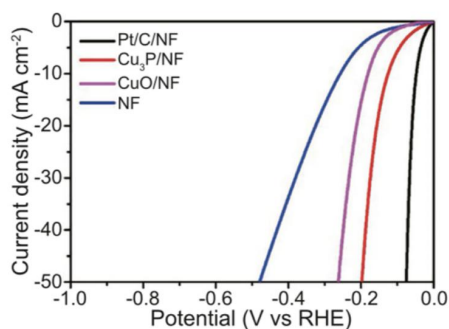


Figura 8: LSV per a HER amb  $Cu_3P/NF$ ,  $CuO/NF$ , NF,  $Pt/C/NF$ .<sup>17</sup>

Per aprofitar al màxim els avantatges dels TMPs, s'han dissenyat diverses estratègies, incloent-hi la construcció de nanoestructures recobrint les nanopartícules metàl·liques amb materials de carboni, de carboni dopat amb nitrogen, el qual millora significativament el rendiment catalític a causa de l'alta conductivitat elèctrica i gran àrea superficial que aporten.<sup>10,11,18</sup> Tanmateix, la síntesi no és senzilla i requereix passos complexos, a més és crucial avaluar l'eficàcia a l'integrar-los com a catalitzadors dins l'electrolitzador PEM.

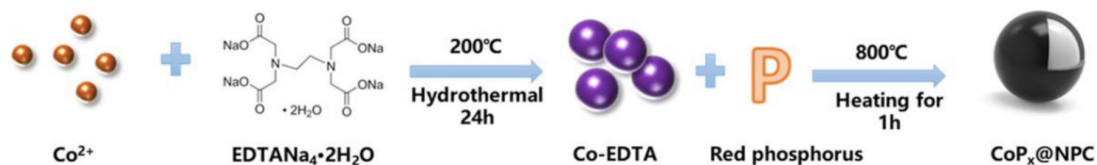


Figura 9: Síntesi de nanopartícules de  $CoP_x$  encapsulades per carboni dopat amb nitrogen i fòsfor.<sup>18</sup>

En aquest treball s'han sintetitzat diferents catalitzadors compostos per nanopartícules [redacted], constituïdes per fosfurs de metalls de transició basades en metalls [redacted]

no nobles, a partir d'una nova metodologia. Els materials sintetitzats han revelat una gran eficiència i estabilitat com a catalitzadors per a HER en l'electrolitzador tipus PEM. Els resultats obtinguts han posat en manifest la importància [REDACTED] al qual se sotmeten les nanopartícules per obtenir un [REDACTED]. Aquest [REDACTED] millora les propietats físiques i químiques del sistema electrocatalític i el rendiment dels catalitzadors en la HER.

S'optimitzaran les variables a modificar amb el Co<sub>2</sub>P i un cop observats els resultats, es procedirà a comparar l'activitat de cada metall en l'electrolitzador PEM a iguals condicions entre els metalls. Per a validar els resultats es compararan amb el Pt, sent aquest el catalitzador de referència per la reacció HER.

### 3. Objectiu

L'objectiu principal d'aquest treball és sintetitzar i caracteritzar nous catalitzadors basats en fòsfors de metalls de transició (TMP) no nobles per a dur a terme la reacció de reducció de protons i, posteriorment, la formació d'hidrogen verd utilitzant un electrolitzador de membrana d'intercanvi de protons (PEM).

Els objectius parcials d'aquest treball són:

- Sintetitzar diferents nanopartícules compostes per TMPs [REDACTED] [REDACTED] utilitzant un sistema innovador.
- Caracteritzar morfològicament i electroquímicament els catalitzadors sintetitzats.
- Estudiar l'efecte de diferents [REDACTED] en la síntesi dels catalitzadors i observar l'efecte que produeixen en la reacció de reducció de protons.
- Explorar l'ús de diversos metalls en la reacció de reducció de protons.

## 4. Part experimental

### 4.1. Condicions generals

#### 4.1.1. Reactius

Tots els reactius usats són comprats a Sigma-Aldrich amb la màxima puresa. Es pot trobar l'annex (Taula 2) on es plasmen els reactius més usats amb les seves característiques.

#### 4.1.2. TGA

Les mesures de TGA es van realitzar amb una termobalança Mettler-Toledo TGA 2 (Columbus, OH, EUA). Tots els experiments es van dur a terme en atmosfera inerta de N<sub>2</sub> a 50 mL/min. Les mostres amb una massa aproximada de 10 mg es van escalfar des de 30 °C fins a 900 °C a una velocitat de 10 °C/min.

#### 4.1.3. HRTEM

Per a la caracterització mitjançant microscòpia electrònica de transmissió d'alta resolució (HRTEM) es va utilitzar un JEOL F200 TEM ColdFEG operat a 200 kV. Les imatges TEM es van adquirir amb una càmera Gatan OneView, un detector basat en CMOS acoblat a fibra òptica de 4096 per 4096 píxels. Es va utilitzar el programa Gatan Digital Micrograph per processar les imatges TEM. Les imatges STEM (1024 x 1024 píxels) es van enregistrar des dels detectors JEOL de camp brillant (BF) i de camp fosc anular d'angle alt (HAADF) mitjançant la unitat d'escaneig Gatan DigiScan3 amb una longitud de càmera de 250 mm. Les mostres es van inserir en un suport de doble inclinació de beril·li JEOL per a l'espectroscòpia de raigs X amb dispersió d'energia (EDS). El mapatge STEM-EDS es va registrar des d'un detector EDS Centurio (deriva de silici) amb una àrea efectiva de 100 mm<sup>2</sup> i 133 eV de resolució energètica. Els mapes STEM-EDS (512 x 512 píxels) es van processar amb el programari d'anàlisi JEOL.

#### 4.1.4. XRD

Les mesures de difracció de raigs X (XRD) es van realitzar utilitzant un difractòmetre Bruker-AXS D8-Advance amb goniòmetre vertical teta-teta, amb ranures Soller de 2.5 ° per al feix incident i difractat, una ranura receptora fixa de 0.5 graus i un ganivet d'aire de dispersió automàtica sobre la superfície de la mostra. El rang angular 2θ va estar entre 5 i 80 °. Les dades es van recollir amb un pas angular de 0.02 ° a un pas/temps de 0.5 segons. La radiació CuKα es va obtenir d'un tub de raigs X de coure operat a 40 kV i 40 mA. Els raigs X difractats es van detectar amb un detector PSD LynxEye-XE-T amb un angle d'obertura de 2.94 °. La mostra es va dipositar sobre un suport de baix fons (Si (510)). Els difractogrames es van interpretar amb el programari DIFFRAC.EVA 6.1 de BRUKER.AXS i la base de dades PDF-2 versió 2022 de l'ICDD (Centre Internacional de Dades de Difracció).

#### 4.1.5. XPS

Les mesures de espectroscòpia de fotoelectrons excitats per raig X (XPS) es van realitzar amb el sistema XPS ProvenX-NAP, utilitzant una font d'energia de raigs X monocromàtica (μ-FOCUS 600 NAP) d'AlKα (1486.6 eV). La mida de la taca del feix en la posició de la mostra era de 300 micròmetres de diàmetre. Les dades es van enregistrar amb un analitzador d'energia d'electrons multicanal PHOIBOS

150 NAP 1D-DLD (SPECS GmbH, Berlín, Alemanya), en UHV ( $\sim 1 \cdot 10^{-9}$  mbar) utilitzant una potència de raigs X de 60 W i una energia de pas de 30 eV, amb una ranura d'entrada de 7x20 mm i una ranura de sortida oberta amb una malla. Les energies de vinculació es van calibrar en relació amb la fotoemissió de C1s a 284.5 eV. Les dades de XPS es van resoldre en corbes utilitzant el programari CasaXPS després de la subtracció del fons Shirley. Els espectres es van ajustar amb el nombre mínim de pics necessaris per reproduir les característiques espectrals. Per a cada component, es van utilitzar perfils gaussians (70%)–lorentzians (30%), definits a CasaXPS com a GL(30)2.

#### 4.1.6. Raman

Els espectres Raman de les nanopartícules es van obtenir amb un confocal Raman Renishaw InVia. Els espectres es van registrar amb una excitació làser de 785 nm.

## 4.2. Síntesis de catalitzadors

En aquest treball s'han sintetitzat catalitzadors monometàl·lics, bimetàl·lics i trimetàl·lics.

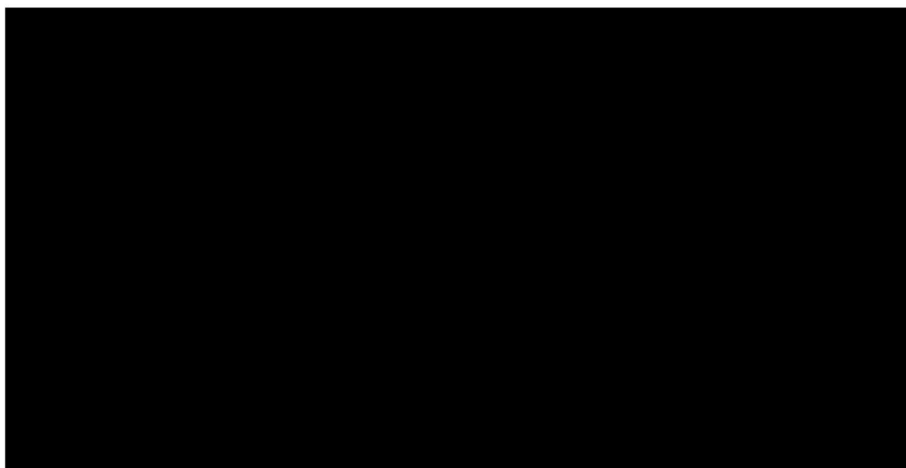
### 4.2.1. Síntesi de catalitzadors monometàl·lics

Per a sintetitzar les nanopartícules (NPs) monometàl·liques tipus TMPs de cobalt, níquel i coure s'usa clorur anhidre del metall corresponent junt amb trifenil fosfit (TPOP) en presència de hexadecilamina (HDA) i dissolt en 1-octadecè (ODE). Es va preparar amb una relació M:HDA:TPOP = 1:10:10, on M = metall.<sup>13</sup>

Concretament, es va partir de 1.0 mmol de  $MCl_2$ , 10.0 mmol de HDA (2.4 g), 10.0 mL de ODE i 10 mmol (3.1 g) de fosfit de trifenil (TPOP).<sup>13</sup>

La reacció es du a terme en un matràs de fons rodó de 3 boques, on a la boca gran s'acobla una columna refrigerant amb entrada i sortida d'aigua. A la boca de la dreta s'acobla una pipeta de vidre que permet el pas d'argó des de la línia de gas fins a la solució. A la boca de l'esquerra s'introdueix una termosonda per controlar la temperatura de la reacció. La solució està en constant agitació per l'acció d'un imant.

El muntatge descrit es troba damunt d'una cistella calefactora i una placa que permet la rotació de l'imant. El sistema s'escalfa a 150°C durant una hora i a 290°C una hora més, sempre sota una atmosfera d'argó.



**Figura 10.** a) Fotografia del muntatge per a la síntesi de les NPs. b) Fotografia de les NPs de  $\text{Co}_2\text{P}$  precipitades en acetona abans de centrifugar.

Un cop acabada la reacció, es deixa refredar lentament a temperatura ambient fins a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  retirant la cistella calefactora i seguidament s'introdueix en un bany d'aigua fins a arribar a temperatura ambient. La solució es traspassa del matràs a tubs de centrifugat i amb l'ajuda d'acetona es produeix la precipitació de les NPs. Seguidament, es centrifuga a 7000 rpm durant 5 min, es decanta l'acetona i es procedeix a rentar 3 cops, realitzant cicles de redispersió i precipitació, amb cloroform i acetona.

#### 4.2.2. Síntesi de catalitzadors bimetal·lics

Els catalitzadors bimetal·lics van ser sintetitzats seguint el mateix procediment que per a la síntesi de nanopartícules monometal·liques. En la síntesi de catalitzadors bimetal·lics es va seguir la relació  $\text{M:HDA:TPOP} = 1:10:10$ ; on M és el total de metall, sent la relació entre els 2 metalls usats 1:1, amb un total d'1.0 mmol de metall total.

#### 4.2.3. Síntesi de catalitzador trimetal·lic

El catalitzador trimetal·lic va ser sintetitzat seguint el mateix procediment que per a la síntesi de nanopartícules monometal·liques. Es va seguir una relació  $\text{M:HDA:TPOP} = 1:10:10$ , sent la relació entre metalls 1:1:1, amb un total d'1.0 mmol de metall.

### 4.3. Tractament de les nanopartícules

#### 4.3.1. Eliminació de lligands amb $\text{HPF}_6$

Les NPs de  $\text{Co}_2\text{P}$  son dispersades en cloroform (100 mg en 20 mL) i barrejades, durant 2 h a temperatura ambient, amb una solució de 6.3 % d'àcid hexafluorofosfòric ( $\text{HPF}_6$ ) en formamida.<sup>13</sup> Finalment, la solució de formamida que conté les nanopartícules, va ser rentada en cloroform. El precipitat va ser recollit per a obtenir les nanopartícules de  $\text{Co}_2\text{P}$ .

#### 4.3.2. [Redacted]

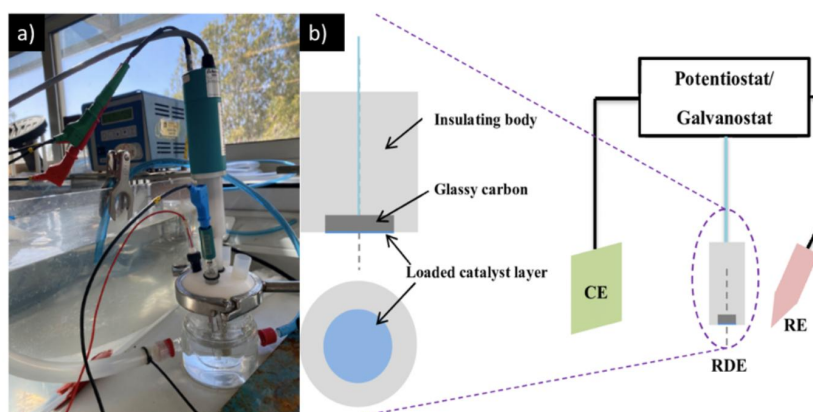
Les NPs sintetitzades, [Redacted]

#### 4.4. Experiments amb muntatge de tres elèctrodes

El muntatge de tres elèctrodes usat per a realitzar mesures electroquímiques, es compon per: un elèctrode de disc rotatori (RDE) que correspon a l'elèctrode de treball, compost per carboni vitri de 3 mm de diàmetre ( $0.07 \text{ cm}^2$ ), on es diposita la tinta del catalitzador sintetitzat i es produeix la reacció. L'elèctrode de referència (RE) de Ag|AgCl 3M, proporciona un potencial constant durant l'experiment permetent a l'elèctrode de treball proporcionar mesures precises i reproduïbles, i l'elèctrode auxiliar (CE) de Pt que ajuda a regular i equilibrar el corrent.

Per preparar la tinta, es pesen 5 mg del catalitzador, 5 mg de carboni vulcanitzat (Vulcan XC-72), 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  milliQ, 500  $\mu\text{L}$  de isopropanol i 35  $\mu\text{L}$  de Nafion 5% i la mescla es sònica durant 30 min.<sup>13</sup>

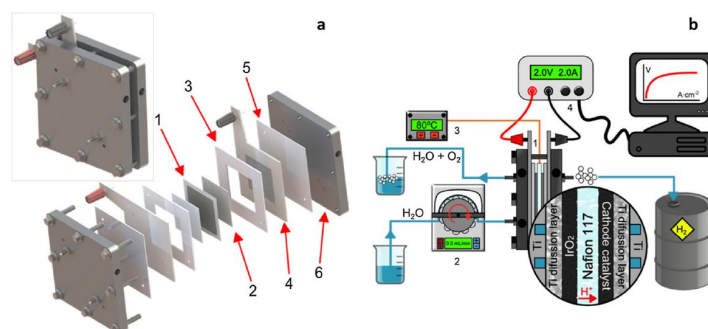
A continuació, es dipositen 2  $\mu\text{L}$  de la tinta sobre l'elèctrode de disc rotatori, com podem veure a la Figura 11b.<sup>20</sup> Per últim es deixa assecar a temperatura ambient i es repeteix el procediment de deposició 2 cops, per realitzar un total de 3 deposicions.



**Figura 11.** a) Fotografia del muntatge de tres elèctrodes utilitzat. b) Esquema dels components del muntatge de tres elèctrodes.<sup>21</sup>

Les mesures electroquímiques es van dur a terme a temperatura ambient i en un medi àcid, concretament en una solució de 50 mL 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=0$ ), que actua com a electròlit, on primer es bombolleja nitrogen durant 30 min. Després es realitza la voltametria d'escombrat lineal (LSV), per a la reacció HER es va realitzar de 0 a  $-0.7 \text{ V}$  vs Ag|AgCl a una velocitat d'escanejat de  $5 \text{ mV/s}$  i utilitzant un potenciòstat d'Autolab PGSTAT302N.<sup>13</sup>

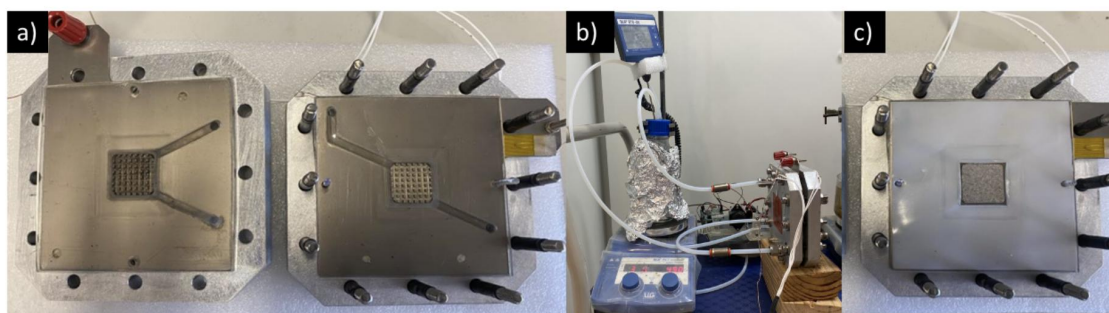
#### 4.5. Experiments amb l'electrolitzador PEM



**Figura 12.** a) Esquema de les diferents parts de l'electrolitzador PEM; 1: MEA; 2: GDL; 3: junta de PTFE; 4: col·lector de corrent; 5: junta de PTFE; 6: placa final. b) Esquema del muntatge del banc de proves de l'electrolitzador PEM. <sup>22</sup>

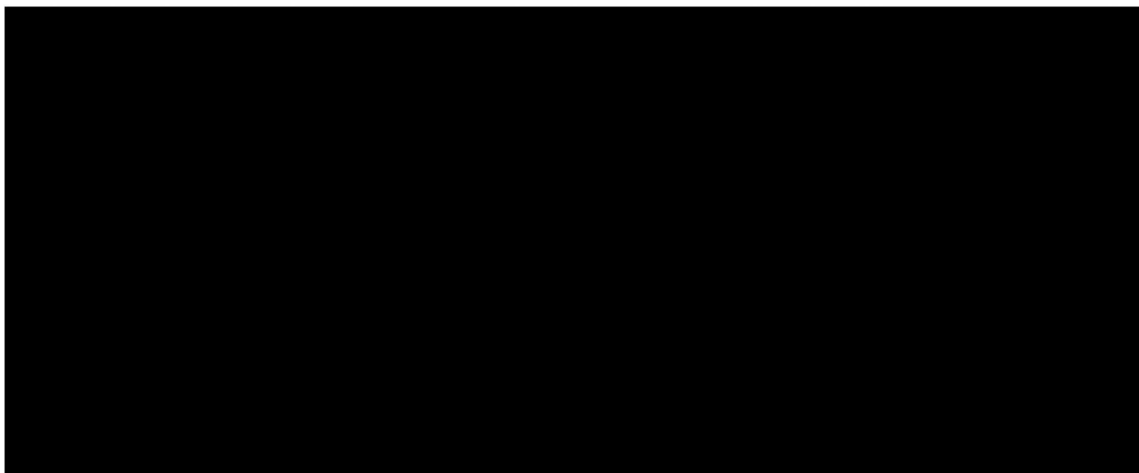
En aquest treball s'han utilitzat dos electrolitzadors diferents. L'electrolitzador PEM1, és un electrolitzador comercial comprat a FuelCellStore i l'electrolitzador PEM2, el qual és un electrolitzador dissenyat i construït a Eurecat.

L'electrolitzador PEM1 conté la MEA col·locada entre dues capes poroses de difusió de gas de Ti (GDL) de 0.25 mm de grossor i 5 cm<sup>2</sup> d'àrea, per a repartir homogeniament el líquid i el gas format, i posicionada entre dos col·lectors de corrent de Ti. Aquest muntatge, incloent-hi la carcassa metàl·lica de l'electrolitzador, es va tancar utilitzant juntes de tefló (PTFE) i amb l'ajuda de plaques finals d'alumini, aplicant un parell de torsió de 5 Nm. L'aïllament elèctric de les plaques finals es va realitzar utilitzant juntes de silicona. <sup>23</sup>



**Figura 13.** a) Fotografia de l'electrolitzador PEM1 obert. b) Fotografia del muntatge de l'electrolitzador PEM1 amb el pas d'aigua a 80°C. c) Fotografia de la placa de tefló i GDLs introduïdes en l'electrolitzador PEM1.

L'electrolitzador PEM2 és un electrolitzador dissenyat i construït a Eurecat. El funcionament és el mateix que en l'electrolitzador PEM1, però s'usen GDLs de 0.4 mm i les plaques exteriors són d'acer inoxidable.



*Figura 14. Fotografia de les diferents parts de l'electrolitzador PEM2.*

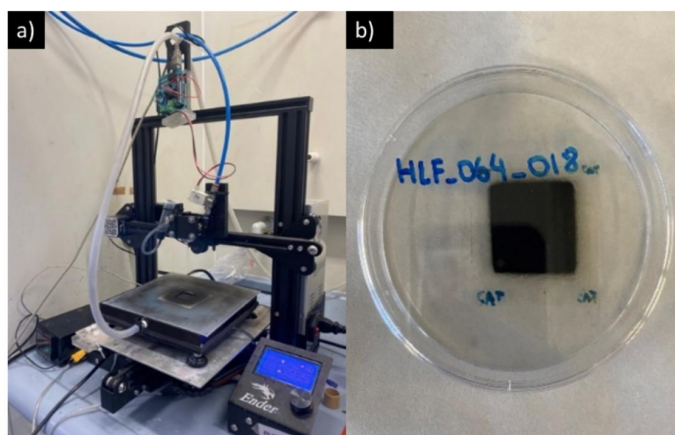
Un cop muntat l'electrolitzador, tancat a una força de 5 Nm, es deixa que s'estabilitzi durant 1 h amb el pas constant d'aigua MilliQ a 80 °C i a un flux de 40 mL/min al costat de l'ànode mitjançant una bomba peristàtica. El costat de càtode es manté sec, sense passa aigua. L'electrolitzador s'escalfa a 80 °C mitjançant un sistema de control de temperatura integrat amb les plaques exteriors, les quals estan equipades amb accessoris de calefacció. Com a font d'energia per aplicar el corrent o voltatge desitjat s'utilitza l'emulador de bateria Keysight E36731A.

En l'electrolitzador es duen a terme dos tipus de mesures electroquímiques: (i) una corba de polarització, la qual s'obté galvanostàticament, aplicant diferents corrents d'intensitats, amb una durada de cada etapa de 5 min, on el voltatge màxim permès és 2.4 V durant l'experiment. Aquesta mesura es va produir per a quantificar l'energia necessària que necessita el sistema per a produir la reacció. (ii) Una cronoamperometria a 2.0 V durant 16 h per avaluar l'estabilitat dels catalitzadors. Els gassos generats ( $O_2$  i  $H_2$ ) es van alliberar a l'atmosfera a través de les sortides de l'electrolitzador.

#### 4.6. Preparació de la MEA

La MEA està constituïda per una membrana Aquivion® E98-15S (150  $\mu\text{m}$  de gruix) o Nafion® N-117 (180  $\mu\text{m}$  de gruix), la qual ha estat prèviament activada amb una solució del 5 % de  $H_2O_2$  a 80 °C, seguidament amb una solució de 0.5 M de  $H_2SO_4$  a 80 °C 1h i per finalitzar s'introdueix en  $H_2O$  a 100 °C durant 1 h.<sup>22</sup> La membrana Aquivion® E98-15S s'ha fet servir per tots els experiments amb l'electrolitzador PEM1, en canvi, la membrana Nafion® N-117 s'ha fet servir per tots els experiments amb l'electrolitzador PEM2. En la membrana, la tinta de l'ànode és espraïada per una cara de la membrana i la tinta del càtode s'espraïa per l'altra cara de la membrana utilitzant l'impresora 3D de la Figura 15a modificada per a poder espraïar solucions amb una càrrega de catalitzador constant de 2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ .

Per preparar la MEA, s'introdueix la membrana ( $4 \times 4 \text{cm}^2$ ) al muntatge de la Figura 15a, on s'escalfa a 90 °C a la placa calefactora que exerceix el buit sobre la membrana perquè no es desplaci.



**Figura 15.** a) Fotografia del muntatge d'esprai de la tinta utilitzat per a la fabricació de la MEA. b) Fotografia d'una MEA preparada amb membrana Aquivion, ànode de IrO<sub>2</sub> i càtode de Co<sub>2</sub>P@NdC<sub>450</sub>.

Seguidament es realitza la tinta de l'ànode a un vial on s'utilitzen 22.8 mg IrO<sub>2</sub>, 2.3 mL de H<sub>2</sub>O MilliQ, 4.8 mL d'isopropanol i 19 µL d'una solució de Nafion al 20 %. La tinta preparada es sònica en un bany amb gel a 5.7 kJ durant 30 s dues vegades utilitzant el Bandelin Sonoplus HD 4200 Ultrasonic Homogenizer. A continuació s'espraia la tinta preparada sobre la membrana (Figura 15a).

Es van preparar diferents tipus de tinta pel càtode, variant els ràtios de catalitzadors (Cat) i carboni vulcanitzat (C):

**Taula 1.** Composició de la tinta del càtode

Ràtio Cat:C	Cat. (mg)	Carboni (XC-72) (mg)	H <sub>2</sub> O MilliQ (mL)	Isopropanol (mL)	Nafion 20% (µL)
■	22.8	-	2.3	4.8	19
■	22.8	22.8	3.6	9.6	38
■	22.8	68.4	9.2	19.2	76
■	22.8	7.6	3.1	6.4	25

Es van preparar tintes sense carboni vulcanitzat (XC-72) i amb carboni vulcanitzat utilitzant diferents ràtios de catalitzador: carboni, sempre usant en una càrrega de catalitzador constant de 2 mg/cm<sup>2</sup>.

Un cop preparades i sonicades, s'espraia la tinta del càtode de la mateixa forma que la de l'ànode, girant la membrana per espraïar al costat oposat. Finalitzat aquest procés, es realitza una premsa en calent a 120 °C durant 2 min, aplicant una pressió aproximada de 1700 N/cm<sup>2</sup>.

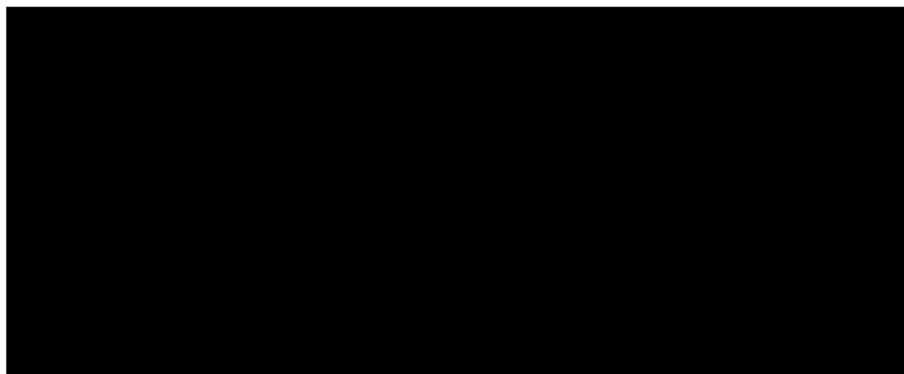
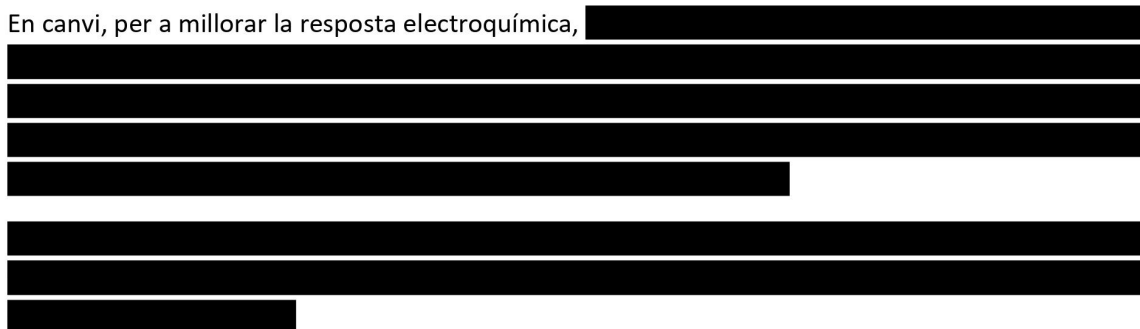
## 5. Resultats i discussions

### 5.1. Síntesi de les nanopartícules

Les nanopartícules de  $\text{Co}_2\text{P}$  van ser sintetitzades a partir del clorur de cobalt ( $\text{CoCl}_2$ ) junt amb el trifenil fosfit (TPOP) i la hexadecilamina (HDA) en una proporció 1:10:10 molar respectivament, dissolt en 1-octadecè (ODE).

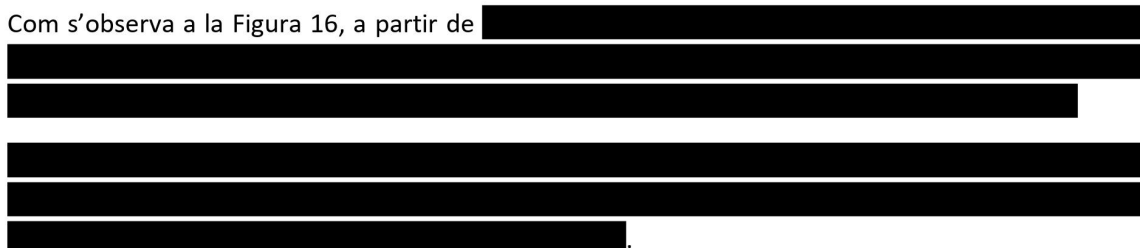
La reacció es va dur a terme en 2 etapes. Primer, la solució es escalfada fins a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  sota una atmosfera d'argó durant 1 h per eliminar les impureses que tenen un punt d'ebullició baix. Després, s'esclafa la solució a  $290\text{ }^\circ\text{C}$  durant 1 h, sota argó, per a realitzar la nucleació de les nanopartícules. Finalment, la barreja es va refredar i les nanopartícules de  $\text{Co}_2\text{P}$  es van purificar mitjançant múltiples passos de precipitació i redispersió utilitzant 2-propanol i cloroform. En el mètode tradicional, es du a terme l'eliminació del lligand hexadecilamina rentant les nanopartícules de  $\text{Co}_2\text{P}$  amb una solució d'àcid hexafluorofosfòric ( $\text{HPF}_6$ ) al 6.3 % en formamida a temperatura ambient, eliminant el lligand en forma d'una sal d'amoni ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_3][\text{PF}_6]$ ).<sup>13</sup>

En canvi, per a millorar la resposta electroquímica,



*Figura 16. a) Anàlisi termogravimètric de*

Com s'observa a la Figura 16, a partir de



Per a la síntesi de les nanopartícules dels diferents metalls es va realitzar el mateix procediment que per a la síntesi de les nanopartícules de  $\text{Co}_2\text{P}$ . Sempre en una relació 1:10:10 del diclorur del metall corresponent, trifenil fosfit i hexadeciamina. Per a la síntesi de d'aquestes nanopartícules,

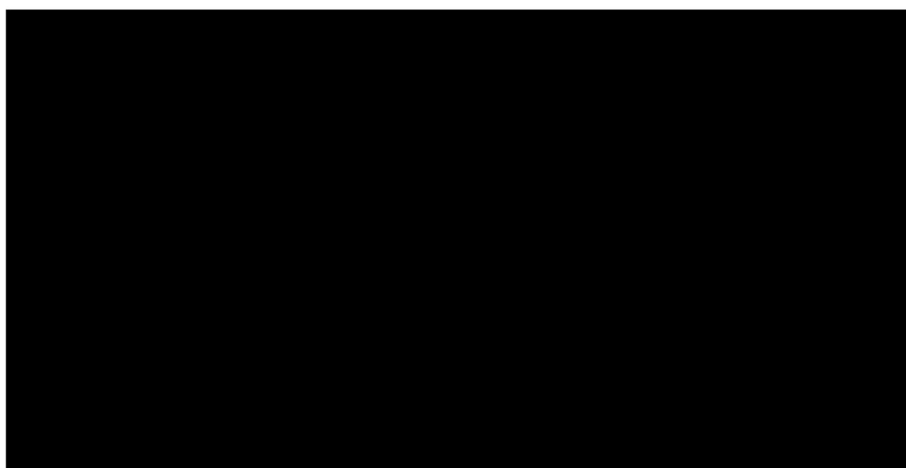
## 5.2. Caracterització de les nanopartícules

### 5.2.1. HRTEM i EDS

#### 5.2.1.1. $\text{Co}_2\text{P}$

Es van obtenir els següents resultats per a la caracterització de les nanopartícules de  $\text{Co}_2\text{P}$  amb els diferents tractaments, per HRTEM i EDS:

- $\text{Co}_2\text{P}$  rentades amb una solució de  $\text{HPF}_6$ :



**Figura 17.** a) Imatge HRTEM de NPs de  $\text{Co}_2\text{P}$  tractades amb  $\text{HPF}_6$ . b) Anàlisi EDS de NPs de  $\text{Co}_2\text{P}$  amb el lligand rentat. c) Distribució Gaussiana de la mida de les NPs de  $\text{Co}_2\text{P}$  amb el lligand rentat.

En la Figura 17a es poden observar les nanopartícules de  $\text{Co}_2\text{P}$  amb una mida de  $13 \pm 4$  nm, segons la distribució Gaussiana realitzada. Tenen una clara forma de nanorod i estan ben disperses. Segons l'anàlisi EDS es pot veure una distribució homogènia d'àtoms de Co i P en tota la mostra.

- Co<sub>2</sub>P [redacted]:



Figura 18. a) Imatge HRTEM de NPs de Co<sub>2</sub>P [redacted]

En canvi, en la Figura 18 on s'ha realitzat el tractament tèrmic a 450 °C es pot observar com les nanopartícules són de mida més petita,  $7.1 \pm 1.7$  nm, no tenen una forma tan definida com les anteriors, sinó que tendeixen a formar nanorods més petits, hi ha alguna nanopartícula esfèrica. Aquest canvi en la morfologia pot ser degut a les petites variacions en el flux d'argó durant la síntesi.<sup>24,25</sup> [redacted]

- Co<sub>2</sub>P [redacted]:

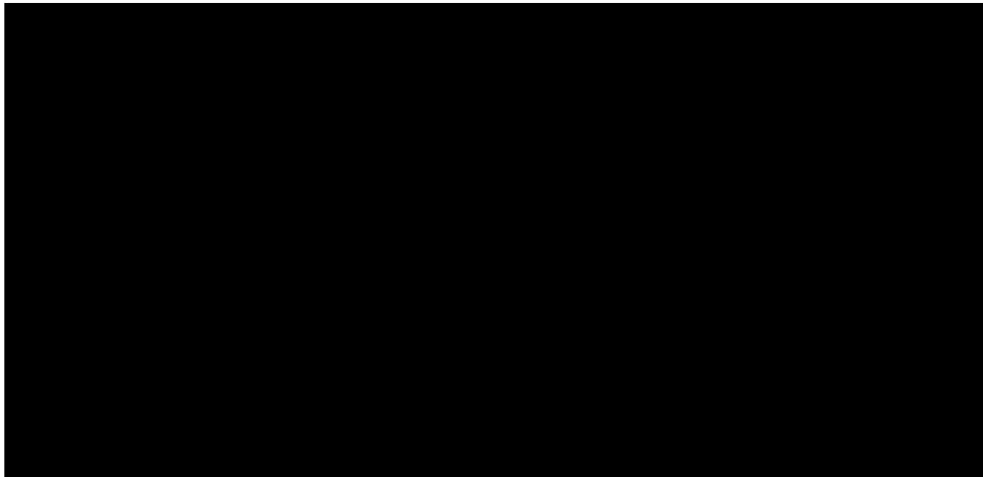


Figura 19. a) Imatge HRTEM de NPs de Co<sub>2</sub>P [redacted]

Augmentant [redacted] es pot observar un clar canvi de la morfologia de les nanopartícules. En la Figura 19a es pot observar que les nanopartícules [redacted] En l'anàlisi EDS es pot veure que continua havent-hi una distribució uniforme dels àtoms de Co i P.

- $\text{Co}_2\text{P}@$  [redacted]:



Figura 20. a) Imatge HRTEM de NPs de  $\text{Co}_2\text{P}$  [redacted]

En canvi, [redacted] Figura 20a es pot observar que les nanopartícules perden completament la seva morfologia, formant, a causa de l'aglomeració, partícules de major mida i sense una forma definida en comparació amb les anteriors.

[redacted] L'anàlisi EDS mostra una distribució uniforme dels àtoms de Co i P.

#### 5.2.1.2. $\text{Cu}_3\text{P}$ [redacted]

També es van caracteritzar per HRTEM i EDS les nanopartícules sintetitzades de coure, [redacted]

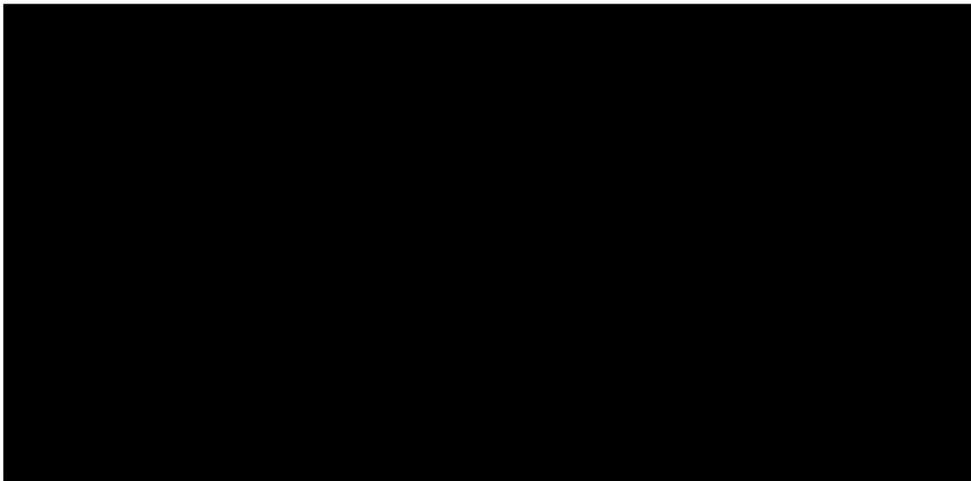


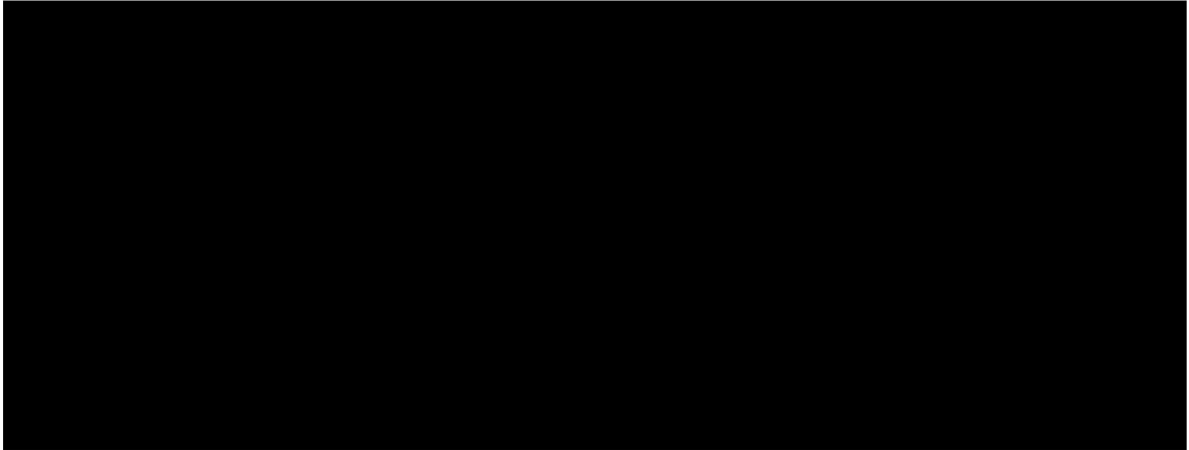
Figura 21. a) Imatge HRTEM del  $\text{Cu}_3\text{P}$  [redacted]

En la Figura 21a es poden observar les nanopartícules de  $\text{Cu}_3\text{P}$  [redacted]

[redacted] Encara que la reixeta usada per introduir la mostra en el HRTEM sigui de coure, es pot confirmar la seva presència en el catalitzador sintetitzat

per l'anàlisi EDS. A través d'aquesta anàlisi EDS, no s'observa el 100% correlació entre els àtoms de Cu i de P, indicant la formació de coure metàl·lic.

#### 5.2.1.3. Ni<sub>2</sub>P [REDACTED]

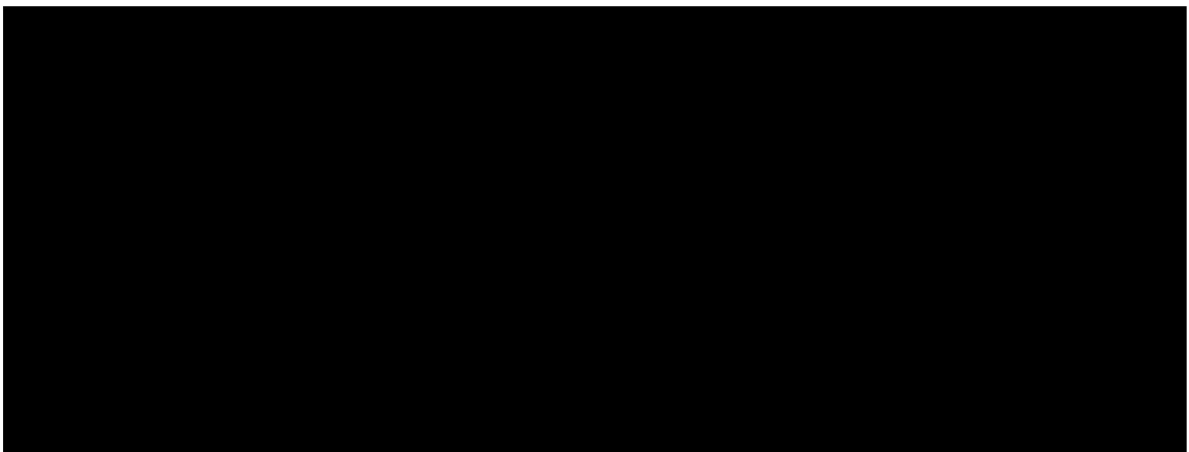


*Figura 22. a) Imatge HRTEM Ni<sub>2</sub>P [REDACTED]*

A la Figura 22 es poden observar les nanopartícules de Ni<sub>2</sub>P [REDACTED]  
[REDACTED] Les nanopartícules de Ni<sub>2</sub>P tenen una mida de  $6.8 \pm 1.1$  nm. [REDACTED]

[REDACTED] En l'anàlisi EDS es pot observar la composició atòmica homogènia de les nanopartícules, corresponent a Ni i P.

#### 5.2.1.4. CoNi [REDACTED]



*Figura 23. a) Imatge HRTEM de CoNi [REDACTED]*

En la Figura 23a s'observen les nanopartícules de CoNiP [REDACTED] amb una morfologia esfèrica i una mida de  $6.6 \pm 1.1$  nm. [REDACTED]

[REDACTED] A més, en l'anàlisi EDS s'observa la formació d'una barreja homogènia dels metalls junt amb el fòsfor.

#### 5.2.1.5. CuCo [REDACTED]

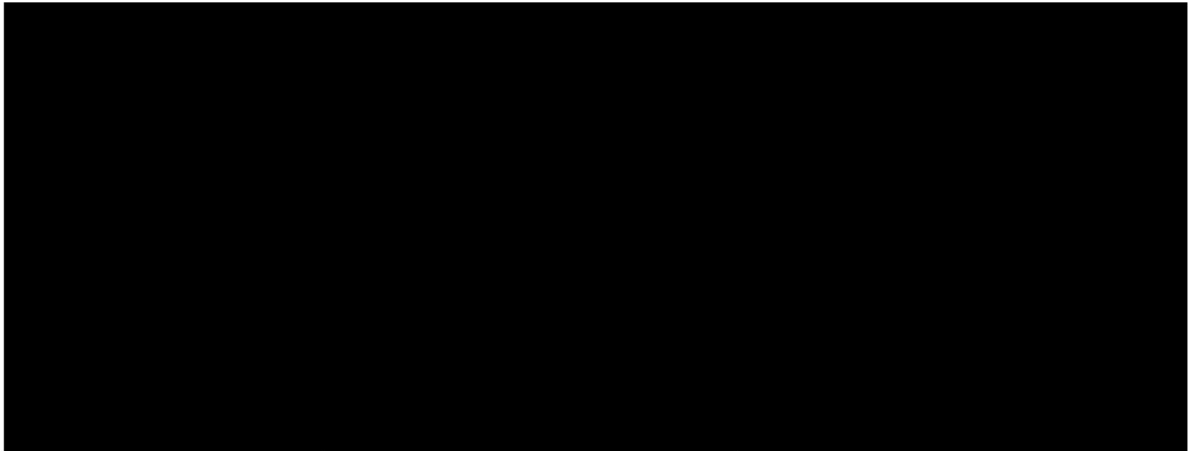


Figura 24. a) Imatge HRTEM de CuCo [REDACTED]

Segons la Figura 24, les nanopartícules de CuCoP [REDACTED] són de forma esfèrica i de mida  $8.3 \pm 1.1$  nm. [REDACTED]. Es pot observar en l'anàlisi EDS la formació d'una mescla homogènia dels àtoms de coure, cobalt i fòsfor.

#### 5.2.1.6. CuNi [REDACTED]

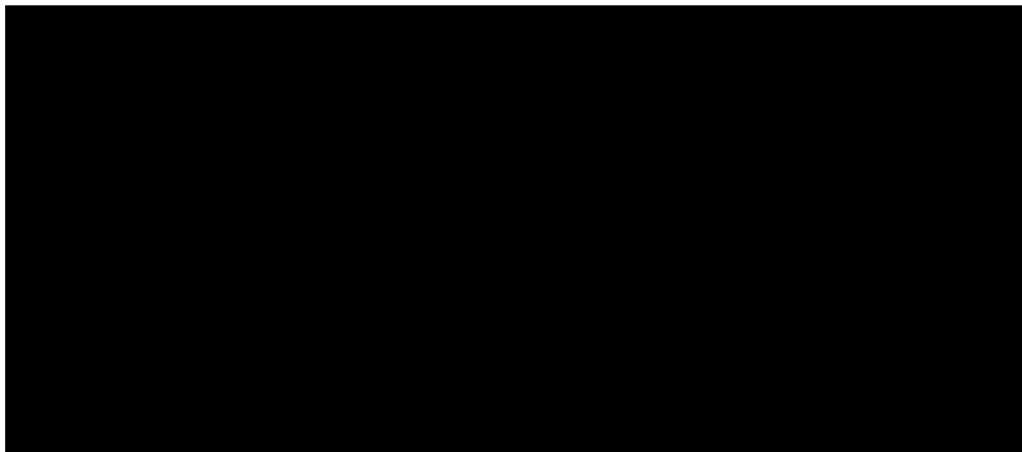
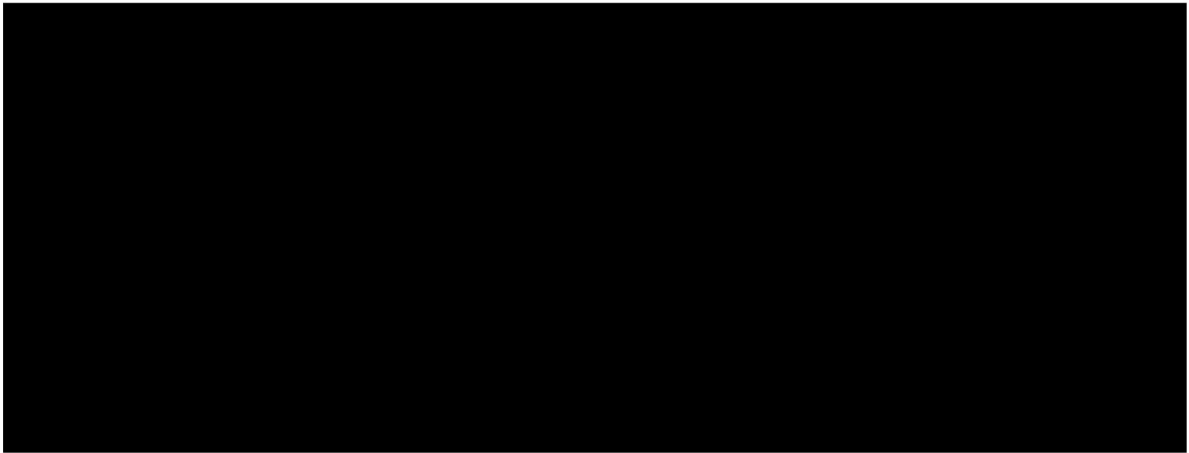


Figura 25. a) Imatge HRTEM de CuNi [REDACTED]

La Figura 25a, corresponent a la imatge HRTEM de CuNiP [REDACTED] mostra la formació de nanopartícules de mida i forma molt diferenciades entre elles. S'han obtingut nanopartícules de mida força gran ( $\approx 100$  nm). [REDACTED]. En l'anàlisi EDS es pot observar que no es forma una mescla homogènia dels àtoms metàl·lics corresponent al níquel i al coure, sinó que, per una banda s'observen grans agrupacions de coure i fòsfor formant nanopartícules i, per altra banda, agrupacions de níquel i fòsfor formant unes altres nanopartícules. No s'ha format una barreja homogènia d'àtoms metàl·lics.

#### 5.2.1.7. [REDACTED]



*Figura 26. a) Imatge HRTEM de [REDACTED]*

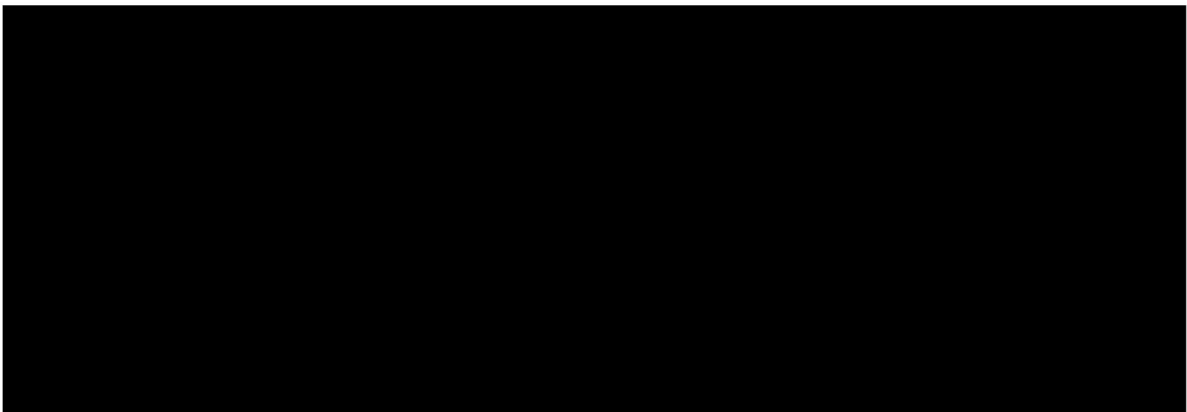
En la Figura 26 s'observen les nanopartícules de [REDACTED] amb forma de nanorods i ben definits, amb una mida de  $35 \pm 7$  nm. [REDACTED]

[REDACTED], donant una distribució homogènia dels àtoms.

#### 5.2.2. XRD

Es van analitzar els catalitzadors sintetitzats dels diferents metalls per XRD.

##### 5.2.2.1. $\text{Co}_2\text{P}$



*Figura 27. Diffractograma XRD de NPs de  $\text{Co}_2\text{P}$  [REDACTED]*

Les diferents nanopartícules de  $\text{Co}_2\text{P}$  es van analitzar per XRD. Els resultats de l'anàlisi indiquen la formació de les estructures cristal·lines [REDACTED]

En canvi, [redacted] les estructures cristal·lines varien. L'anàlisi XRD de la mostra [redacted] [redacted] [redacted] Encara que en la mostra [redacted] s'ha obtingut la fase cristal·lina [redacted] pura, a mesura [redacted] es forma progressivament la fase cristal·lina [redacted] aproximadament s'obté una ràtio [redacted] 65:35 %. En canvi, [redacted] hi ha una [redacted] 30:70%. [redacted] En les mostres de [redacted] també es pot observar una banda ampla entre 20 i 30° indicant la presència de [redacted] en les nanopartícules. En la mostra [redacted] també es pot veure una tercera fase cristal·lina corresponent [redacted], obtenint un 29 % d'aquesta fase. [redacted] [redacted] [redacted]

#### 5.2.2.2. $\text{Cu}_3\text{P}$ [redacted]

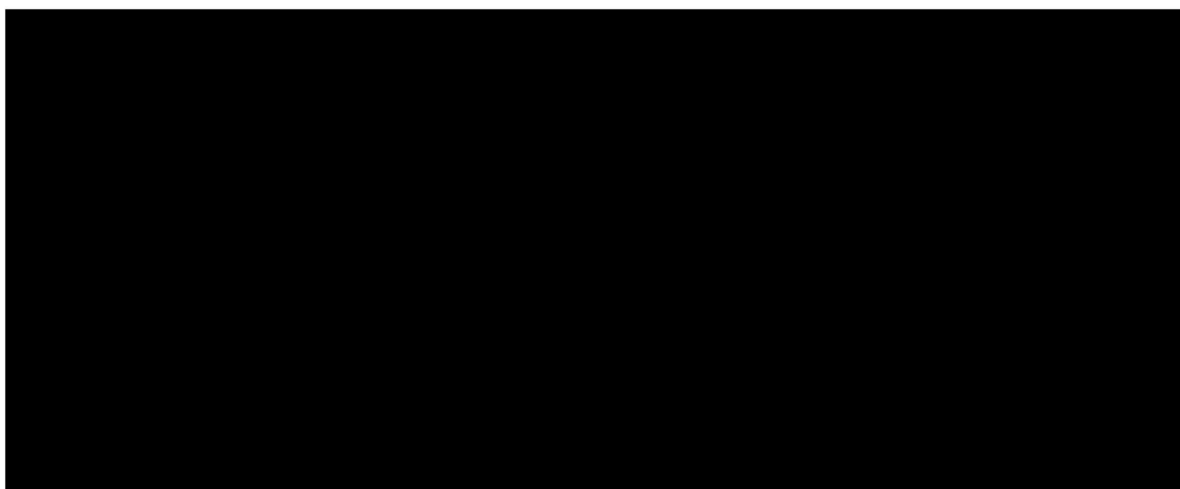
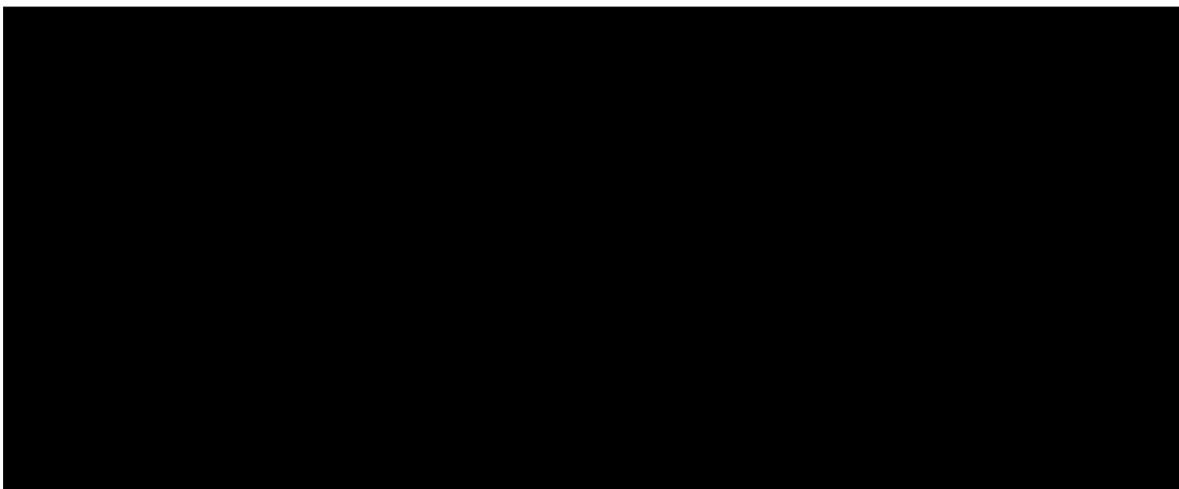


Figura 28: Diffractograma XRD de  $\text{Cu}_3\text{P}$  [redacted].

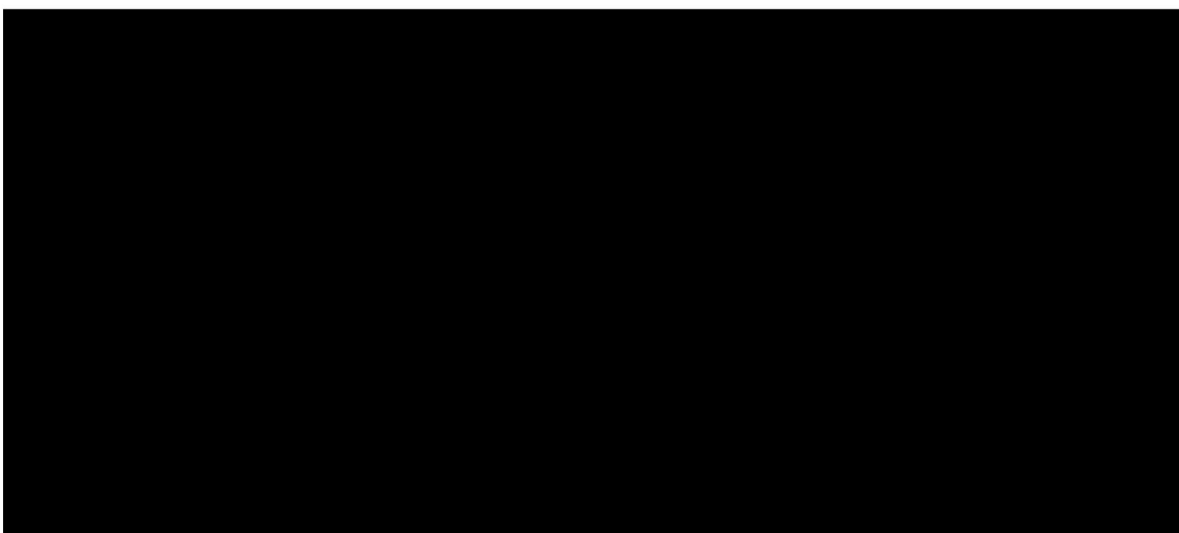
En l'anàlisi XRD de les nanopartícules de  $\text{Cu}_3\text{P}$  [redacted] [redacted] [redacted] [redacted] [redacted] [redacted] [redacted]

5.2.2.3. Ni<sub>2</sub>P@ [redacted]



En l'anàlisi XRD de les nanopartícules de Ni<sub>2</sub>P [redacted]  
[redacted]  
[redacted] 28

5.2.2.4. CoNi [redacted]



**Figura 30:** Diffractograma XRD de CoNi [redacted]

En l'anàlisi XRD de CoNiP [redacted]  
[redacted]  
[redacted]  
[redacted]  
[redacted] 28



#### 5.2.2.7. [REDACTED]



*Figura 33:* Difractograma XRD de [REDACTED]

En la Figura 33 s'observa la formació d'una única estructura cristal·lina, [REDACTED]



#### 5.2.3. XPS

El XPS és un instrument de caracterització que es basa en la relació entre l'energia del fotó incident, l'energia cinètica de l'electró emès i l'energia de vinculació de l'electró. Es destaca que aquesta energia no és una quantitat d'un sol electró, sinó la diferència entre l'estat inicial no ionitzat i l'estat final ionitzat. S'analitzen els espectres de nivell fonamental amb l'objectiu de relacionar les característiques de les BEs (Binding Energies) de XPS amb processos físics i interaccions químiques.<sup>30</sup>

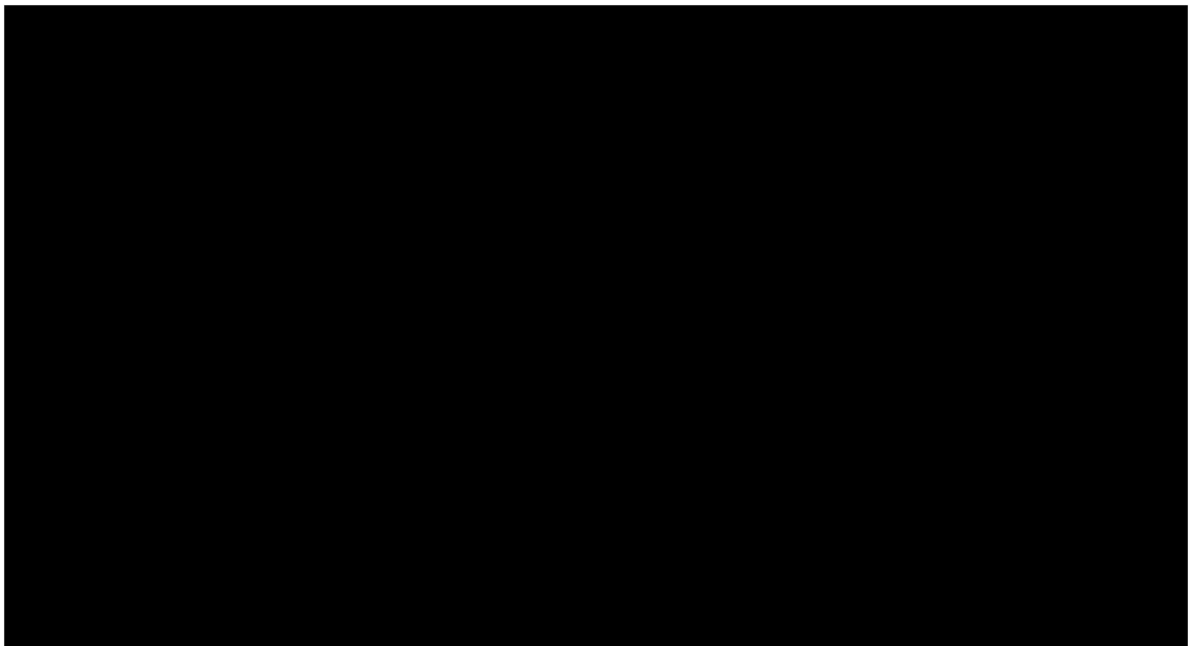


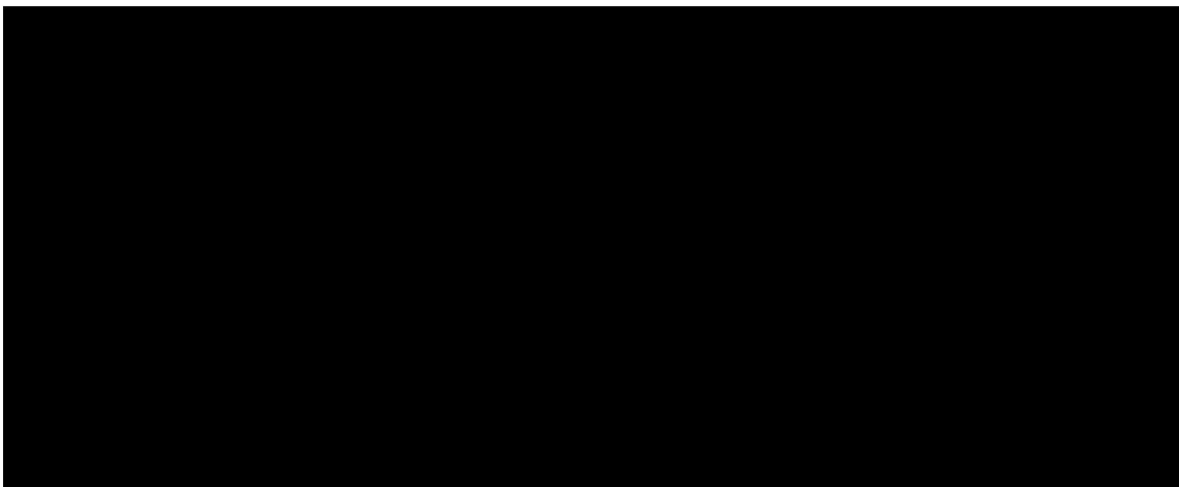
Figura 34: Espectres XPS del Co<sub>2</sub>P

La mostra de Co<sub>2</sub>P es va analitzar per XPS per poder analitzar la seva composició superficial i els estats d'oxidació. En Figura 34 es poden observar els resultats obtinguts de l'anàlisi XPS del catalitzador Co<sub>2</sub>P. En els espectres de Co 2p (Figura 34.b), la regió de Co 2p<sub>3/2</sub> presenta tres pics d'energia de vinculació primaris (BE) a 779.2 eV, 782.5 eV i 786.4 eV, corresponents a Co coordinat en forma de Co-P, estat oxidat del cobalt (Co<sup>2+</sup> o Co<sup>3+</sup>), i el pic satèl·lit, respectivament.<sup>31,32</sup> La regió de N 1s (Figura 34.c) revela quatre tipus de pics de nitrogen en la mostra Co<sub>2</sub>P

<sup>32,33</sup> A la regió de P 2p (Figura 34.d), els pics a 129.6 eV, 130.5 eV i 134.1 eV corresponen a P 2p<sub>3/2</sub>, P 2p<sub>1/2</sub> en CoP, i espècies de fòsfor oxidat, respectivament.<sup>31,32</sup> Finalment, en l'espectre de C 1s (Figura 34.e), s'observen

<sup>32,34</sup>

#### 5.2.4. Raman



*Figura 35: Espectre Raman de Co<sub>2</sub>P amb els [redacted].*

A les diferents mostres [redacted] se'ls hi va fer una anàlisi Raman per confirmar la [redacted]. Es va enregistrar l'espectre Raman de 800 a 2000 cm<sup>-1</sup> amb una excitació làser de 785 nm (Figura 35). A partir de l'espectre Raman de les nanopartícules amb els diferents [redacted]



35

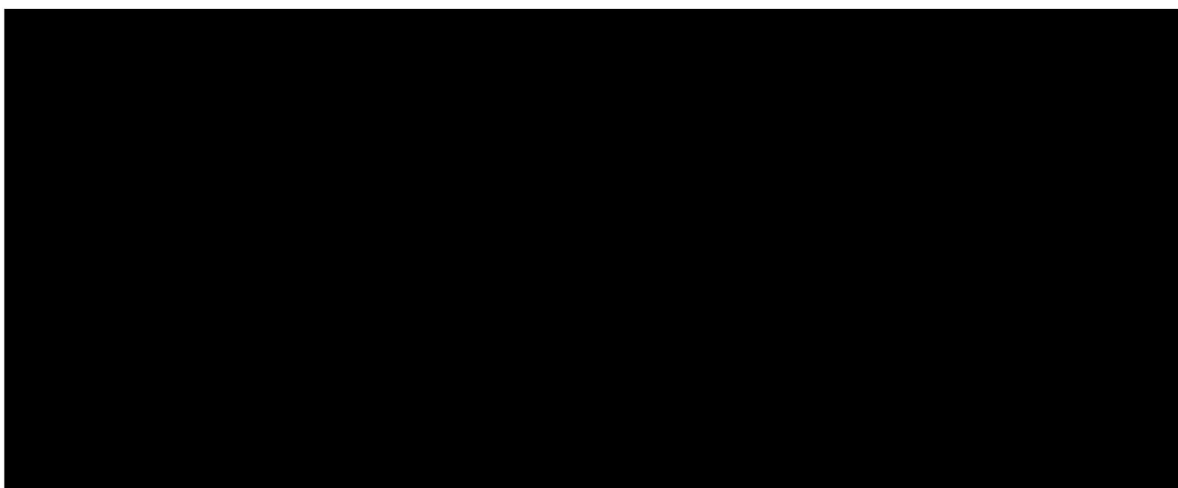
#### 5.3. Tests electroquímics: muntatge de tres elèctrodes

Inicialment, les activitats electrocatalítiques de les diferents mostres de Co<sub>2</sub>P preparades per a la reacció de reducció de protons es van mesurar en un muntatge de tres elèctrodes en medi àcid (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). En el muntatge de tres elèctrodes, com a elèctrode de treball es va usar un elèctrode de carboni vitri de disc rotatori recobert pel catalitzador sintetitzat, un fil de Pt com elèctrode auxiliar i un elèctrode de Ag|AgCl com a elèctrode de referència. L'elèctrode de treball es va preparar per deposició de degoteig d'una tinta composta pel corresponent catalitzador, carboni i solució de Nafion sobre l'elèctrode de carboni vitri (mirar part experimental, secció 4.4).

En la Figura 36 es pot observar els voltamogrames d'escombrat lineal (LSV) que es van obtenir realitzant les tintes amb el catalitzador Co<sub>2</sub>P amb el tractament d'eliminació dels lligands amb HPF<sub>6</sub> [redacted]. Els catalitzadors es van comparar amb el catalitzador de referència de Pt/C i també amb l'ús de l'elèctrode de carboni vitri sense dipositar cap catalitzador (GCE).

El Pt/C mostra una excel·lent resposta davant de la reacció HER, obtenint un sobrepotencial molt baix, contretament s'ha obtingut un sobrepotencial de -0.04 V vs RHE a 10 mA/cm<sup>2</sup>. En canvi, utilitzant el GCE sense catalitzador, s'obté una activitat negligible per a la HER. El catalitzador que ha estat sotmès a l'eliminació del lligand mostra un valor de sobrepotencial molt elevat, 0.29 V vs RHE a 10 mA/cm<sup>2</sup>. Per tant, aquest és el catalitzador amb pitjors propietats electroquímiques. A continuació, s'observa

una millora molt significativa en els catalitzadors on s'ha realitzat [REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED] s'observa un sobrepotencial menys negatiu. Concretament, en el catalitzador [REDACTED] s'obté la millor resposta electrocatalítica per a la reacció HER amb una disminució significativa del sobrepotencial, [REDACTED]  
[REDACTED]  
[REDACTED].



*Figura 36: LSV dels catalitzadors de Co<sub>2</sub>P, Pt/C i del carboni vitri.*

#### 5.4. Tests electroquímics: electrolitzador PEM

Per demostrar la utilitat dels catalitzadors preparats pel mètode convencional i pel nou mètode, [REDACTED], es van testear els catalitzadors com a càtode en electrolitzadors d'aigua tipus PEM de 5 cm<sup>2</sup> d'àrea activa. L'electrolitzador PEM es va testear sota les condicions de càtode sec, on només en el compartiment de l'ànode es subministra aigua MilliQ calenta (80 °C) amb un flux de 40 mL/min. El càtode és mantingut sec i els gasos formats són alliberats a l'atmosfera.

Com a referència, es va realitzar una MEA utilitzant com a ànode IrO<sub>2</sub> i com a càtode Pt, que són els dos catalitzadors de referència per a la reacció d'oxidació d'aigua i la reacció de reducció de protons, respectivament. La MEA de referència s'ha utilitzat per poder comparar amb les MEAs que tenen els catalitzadors sintetitzats, tots els tests s'han fet sota les mateixes condicions i protocols, per poder mitigar les possibles ambigüitats derivades de diferents paràmetres experimentals. Els següents experiments es van realitzar utilitzant l'electrolitzador PEM1 (Vegeu part experimental, secció 4.5). La Figura 37 mostra les corbes de polarització del catalitzador Co<sub>2</sub>P rentat amb HPF<sub>6</sub> (Co<sub>2</sub>P), [REDACTED]

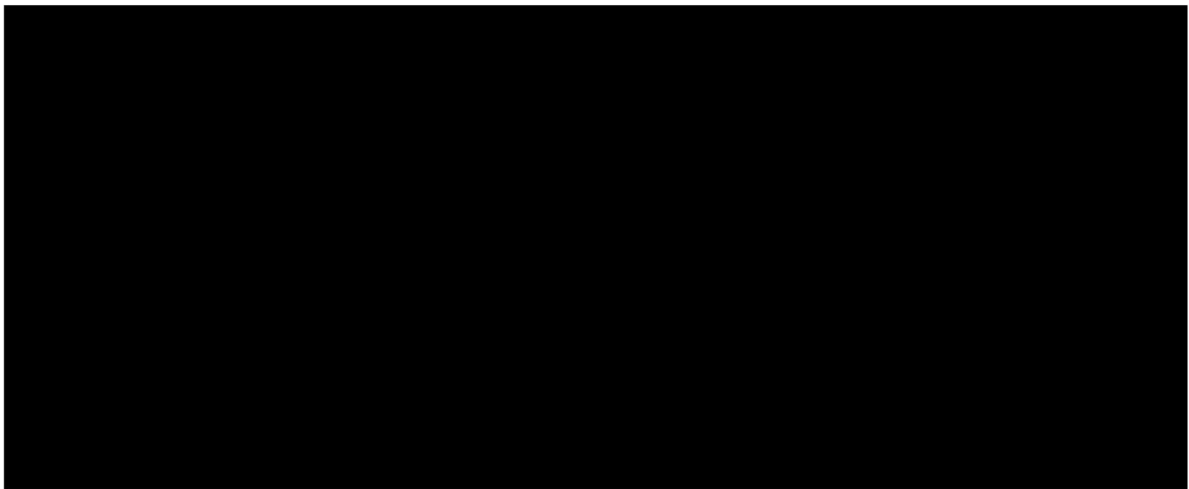
[REDACTED] Aquesta mesura es va fer amb l'objectiu de mesurar els potencials (V) obtinguts en aplicar diferents corrents d'intensitat (A) durant 5 minuts, sent el catalitzador més eficient el qual obté valors de potencial (V) més baixos a corrents (A/cm<sup>2</sup>) més elevades. Això és crucial, ja que el corrent representa l'energia necessària per dur a terme la reacció. Per aquest motiu, un catalitzador capaç d'assolir els 2.4 V (valor de tall) a corrents més altes, serà sinònim de menor consum d'energia i, per tant, menor cost en la producció d'hidrogen. Això fa que sigui un catalitzador més eficient.

Inicialment, es va avaluar [REDACTED] on es va poder observar una clara millora en el rendiment en l'electrolitzador PEM gracies a [REDACTED] comparat amb el catalitzador rentat amb  $\text{HPF}_6$  (Figura 37). El catalitzador  $\text{Co}_2\text{P}$  va assolir els 2.4 V a una densitat de corrent de  $0.25 \text{ A/cm}^2$ , sent aquest resultat el més deficient. En canvi, la resta de catalitzadors; [REDACTED] van assolir aquest voltatge amb una densitat de corrent entre 0.7 i  $0.8 \text{ A/cm}^2$ . Aquesta millora és a causa de la [REDACTED], a més d'augmentar el rendiment en la HER.<sup>23</sup>

Es va veure una clara similitud entre els resultats obtinguts amb el muntatge de tres elèctrodes i els de l'electrolitzador PEM. S'obté un major rendiment per al catalitzador [REDACTED]. Aquesta variació és deguda a les propietats físiques i químiques anteriorment discutides degudes [REDACTED] on per HRTEM s'ha observat [REDACTED].

A continuació, es va investigar l'impacte de combinar el catalitzador [REDACTED] amb un material elèctricament conductor (carboni vulcanitzat) en el rendiment de l'electròlisi PEM. Es va utilitzar una barreja física de [REDACTED] i carboni vulcanitzat en diverses proporcions de pes (1:0, 3:1, 1:1 i 1:3), mantenint constant la quantitat de catalitzador ( $2 \text{ mg/cm}^2$ ). En la Figura 37, es pot observar que el rendiment del [REDACTED].<sup>23</sup>

Finalment, es va avaluar l'estabilitat dels diferents catalitzadors de  $\text{Co}_2\text{P}$  mitjançant proves cronoamperomètriques on s'analitza l'estabilitat del catalitzador al llarg del temps, concretament durant 16 hores i a una temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'objectiu és obtenir un corrent d'intensitat el més semblant a la del Pt, aplicant 2V. Per tant, es van realitzar diferents MEAs amb els diferents catalitzadors, constituïts per les nanopartícules de  $\text{Co}_2\text{P}$  [REDACTED]. Es pot observar a la Figura 37a que [REDACTED], en concret, el catalitzador [REDACTED] produeix el major rendiment mantenint un corrent constant de [REDACTED] durant tot l'experiment. En canvi, els catalitzadors [REDACTED] mostren una menor densitat de corrent, contretament en el [REDACTED], s'observa una clara pendent descendent, sinònim de baixa estabilitat. D'igual manera que en la corba de polarització, es va avaluar l'estabilitat amb les mateixes proporcions de carboni vulcanitzat amb el catalitzador amb millors resultats, sent de nou el [REDACTED]. S'observa que el catalitzador constituït per [REDACTED] dona els millors resultats, aconseguint una corrent constant de [REDACTED] durant un mínim de 16 h. [REDACTED].



**Figura 37.** a) Corba de polarització dels catalitzadors de  $\text{Co}_2\text{P}$  [redacted]. b) Cronoamperometria dels catalitzadors de  $\text{Co}_2\text{P}$  [redacted].

Basant-nos en els resultats obtinguts amb les nanopartícules de  $\text{Co}_2\text{P}$  [redacted], s'observa que el [redacted] milloren els resultats. Així doncs, es va procedir a realitzar comparacions entre diferents fosfurs metàl·lics, bimetàl·lics i un trimetàl·lic sota les mateixes condicions, en aquest cas es va utilitzar l'electrolitzador PEM2 per a fer els següents experiments.



**Figura 38.** a) Corba de polarització de diferents fosfurs metàl·lics de [redacted]. b) Cronoamperometria de diferents fosfurs metàl·lics [redacted].

Es va realitzar una corba de polarització (Figura 38a) amb els fosfurs [redacted]. Aquesta menor eficàcia del  $\text{Ni}_2\text{P}$  respecte el  $\text{Co}_2\text{P}$  ja ha estat observada anteriorment.<sup>13</sup> A més, per XRD també s'ha observat que el catalitzador [redacted], podent afectar negativament al rendiment del catalitzador en la HER. Degut a la falta de temps no s'ha pogut

optimitzar la síntesi de les nanopartícules de [REDACTED]. El [REDACTED] és el catalitzador monometàl·lic que millor resposta produeix, ja que assoleix els 2.4 V a una densitat de corrent més elevada que la resta. [REDACTED] obtinguda (Figura 27) i la seva distribució homogènia dels àtoms de Co i P (Figura 18b) [REDACTED].

A continuació, s'analitzen els fosfurs bimetal·lics [REDACTED]. La seva resposta es veu afectada per la formació de la fase cristal·lina [REDACTED]. [REDACTED] s'obté, es mostra pitjor eficàcia per la HER. El catalitzador [REDACTED] ha obtingut 2.4 V a una densitat de corrent d'1.2 A/cm<sup>2</sup>. En el catalitzador [REDACTED] s'ha observat que la composició de les nanopartícules no consisteix en una barreja homogènia dels fosfurs metàl·lics, sinó que s'ha obtingut la formació de nanopartícules independents de [REDACTED], de gran tany, sense la formació d'un aliatge. Aquest fenomen provoca [REDACTED].

Per altre banda, el catalitzador [REDACTED] és el fosfur bimetal·lic que millor resposta mostra, assolint 2.4 V a una densitat de corrent d'1.4 A/cm<sup>2</sup>. El catalitzador [REDACTED] mostra millors resultats, encara que segons la literatura s'ha observat que amb el catalitzador [REDACTED] s'obté major rendiment en la reacció HER.<sup>13</sup> Aquesta diferència pot ser deguda a la mida i forma de la nanopartícula, obtinguda en aquest treball comparada amb la reportada, [REDACTED]. A més, en la literatura es duu a terme en un muntatge de tres elèctrodes i en aquest treball s'ha utilitzat un electrolitzador tipus PEM, el qual pot afectar en el comportament del catalitzador.<sup>13</sup> Es necessari fer més caracterització de les nanopartícules de [REDACTED] obtingudes, per exemple per espectrometria de masses per plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS), per comprovar quina és la ràtio exacte de Ni:Co, ja que com es mostra en la literatura, aquesta ràtio té una gran influència en el rendiment de la reacció HER.<sup>13</sup>

Finalment, es va mesurar l'activitat del fosfur [REDACTED]. [REDACTED] aquesta resposta elevada pot ser deguda a causa de l'obtenció [REDACTED] que compon el catalitzador. Per XRD es pot concloure que hi ha hagut [REDACTED].

En la Figura 38b es pot observar la cronoamperometria dels mateixos fosfurs [REDACTED] dels quals s'ha realitzat la corba de polarització. S'observa com el catalitzador [REDACTED] obté una excel·lent estabilitat a la major densitat de corrent, corresponent a [REDACTED]. Seguit del [REDACTED] el qual s'obté una densitat de corrent de 0 [REDACTED]. [REDACTED] per tan podem afirmar que aquest fenomen ajuda a l'estabilitat dels catalitzadors. Els resultats obtinguts de densitat de corrent utilitzant els catalitzadors de [REDACTED], tots els catalitzadors mostren una gran estabilitat durant 16h.



catalysts. Moreover, in catalysts where a [REDACTED] mixture of metal phosphide nanoparticles has been obtained, such as [REDACTED], high current densities and great stability are not achieved.

Therefore, the [REDACTED] catalyst, synthesized using the innovative methodology developed in this study from abundant and non-noble metals, could serve as a potential electrocatalyst for large-scale practical applications in PEM electrolysis. Its high stability allows it to achieve a current of [REDACTED] at 2V for a minimum of 16 hours.

## 7. Bibliografía

- (1) Chatenet, M.; Pollet, B. G.; Dekel, D. R.; Dionigi, F.; Deseure, J.; Millet, P.; Braatz, R. D.; Bazant, M. Z.; Eikerling, M.; Staffell, I.; Balcombe, P.; Shao-Horn, Y.; Schäfer, H. Water Electrolysis: From Textbook Knowledge to the Latest Scientific Strategies and Industrial Developments. *Chem Soc Rev* **2022**, *51*, 4583–4762. <https://doi.org/10.1039/d0cs01079k>.
- (2) *Estadísticas de consumo energético mundial | Enerdata*. <https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html> (accessed 2024-06-08).
- (3) Corrales-Sánchez, T.; Ampurdanés, J.; Urakawa, A. MoS<sub>2</sub>-Based Materials as Alternative Cathode Catalyst for PEM Electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2014**, *39*, 20837–20843. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.078>.
- (4) Le, P. A.; Trung, V. D.; Nguyen, P. L.; Bac Phung, T. V.; Natsuki, J.; Natsuki, T. The Current Status of Hydrogen Energy: An Overview. *RSC Adv* **2023**, *13* (40), 28262–28287. <https://doi.org/10.1039/d3ra05158g>.
- (5) Khan, M. A.; Zhao, H.; Zou, W.; Chen, Z.; Cao, W.; Fang, J.; Xu, J.; Zhang, L.; Zhang, J. Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis. *Environ. Eng. Res* **2018**, *1*, 483–530. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0014-z>.
- (6) Abbasi, R.; Setzler, B. P.; Lin, S.; Wang, J.; Zhao, Y.; Xu, H.; Pivovar, B.; Tian, B.; Chen, X.; Wu, G.; Yan, Y. A Roadmap to Low-Cost Hydrogen with Hydroxide Exchange Membrane Electrolyzers. *J. Adv. Mater.* **2019**, *31*. <https://doi.org/10.1002/adma.201805876>.
- (7) Li, C.; Baek, J. B. The Promise of Hydrogen Production from Alkaline Anion Exchange Membrane Electrolyzers. *Nano Energy*. Elsevier Ltd September 1, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106162>.
- (8) Shiva Kumar, S.; Himabindu, V. Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2019**, *2*, 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.
- (9) Wang, Y.; Pang, Y.; Xu, H.; Martinez, A.; Chen, K. S. PEM Fuel Cell and Electrolysis Cell Technologies and Hydrogen Infrastructure Development - a Review. *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 2288–2328. <https://doi.org/10.1039/d2ee00790h>.
- (10) Pan, Y.; Lin, Y.; Chen, Y.; Liu, Y.; Liu, C. Cobalt Phosphide-Based Electrocatalysts: Synthesis and Phase Catalytic Activity Comparison for Hydrogen Evolution. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 4745–4754. <https://doi.org/10.1039/c6ta00575f>.
- (11) Su, S.; Zhang, W.; Xie, Y.; Qi, L.; Wang, S.; An, L.; Pan, K. Synthesis of Fe Atom-Doped Monodisperse Co<sub>2</sub>P Nanorods with a Dual-Ligand Strategy for Excellent Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 14459–14468. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02438>.
- (12) Bhunia, K.; Chandra, M.; Kumar Sharma, S.; Pradhan, D.; Kim, S. J. A Critical Review on Transition Metal Phosphide Based Catalyst for Electrochemical Hydrogen Evolution

Reaction: Gibbs Free Energy, Composition, Stability, and True Identity of Active Site. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 478. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214956>.

- (13) Liu, J.; Wang, Z.; David, J.; Llorca, J.; Li, J.; Yu, X.; Shavel, A.; Arbiol, J.; Meyns, M.; Cabot, A. Colloidal Ni<sub>2</sub>-XCoxP Nanocrystals for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 11453–11462. <https://doi.org/10.1039/c8ta03485k>.
- (14) Liu, J.; Meyns, M.; Zhang, T.; Arbiol, J.; Cabot, A.; Shavel, A. Triphenyl Phosphite as the Phosphorus Source for the Scalable and Cost-Effective Production of Transition Metal Phosphides. *J. Mater. Chem.* **2018**, 30, 1799–1807. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00290>.
- (15) Saad, A.; Cheng, Z.; Shen, H.; Guo, H.; Atfield, J. P.; Thomas, T.; Yang, M. Interface Engineering of Mesoporous Triphasic Cobalt-Copper Phosphides as Active Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, 5, 1366–1373. <https://doi.org/10.1039/d0se01745k>.
- (16) Bandyopadhyay, D.; Ghosh, S.; Houben, L.; Bar-Ziv, R.; Bar-Sadan, M. Full Water Splitting Electrolyzed by Cu-Co Bimetallic Phosphides. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, 6, 10987–10995. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c01761>.
- (17) Yang, Z.; Tuo, Y.; Lu, Q.; Chen, C.; Liu, M.; Liu, B.; Duan, X.; Zhou, Y.; Zhang, J. Hierarchical Cu<sub>3</sub>P-Based Nanoarrays on Nickel Foam as Efficient Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Energy Environ. Sci.* **2022**, 7, 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.jee.2020.09.002>.
- (18) Guo, X.; Pan, L.; Yu, J.; Shen, H.; Thomas, T.; Yang, M. Carbon-Encapsulated Cobalt Phosphide Catalyst for Efficient Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide. *J. Electrochem. Soc.* **2022**, 169, 024509. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4daf>.
- (19) Liu, G.; Wang, M.; Xu, Y.; Wang, X.; Li, X.; Liu, J.; Cui, X.; Jiang, L. Porous CoP/Co<sub>2</sub>P Heterostructure for Efficient Hydrogen Evolution and Application in Magnesium/Seawater Battery. *J. Power Sources* **2021**, 486. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229351>.
- (20) Van Nguyen, T.; Tekalgne, M.; Nguyen, T. P.; Van Le, Q.; Ahn, S. H.; Kim, S. Y. Electrocatalysts Based on MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> for Hydrogen Evolution Reaction: An Overview. *Battery Energy* **2023**, 2. <https://doi.org/10.1002/bte2.20220057>.
- (21) *Schematic diagram of typical rotating-disk electrode (RDE) testing... | Download Scientific Diagram.* [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-typical-rotating-disk-electrode-RDE-testing-setup-in-three\\_fig1\\_279298218](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-typical-rotating-disk-electrode-RDE-testing-setup-in-three_fig1_279298218) (accessed 2024-05-13).
- (22) Ampurdanés, J.; Chourashiya, M.; Urakawa, A. Cobalt Oxide-Based Materials as Non-PGM Catalyst for HER in PEM Electrolysis and in Situ XAS Characterization of Its Functional State. *Catal. Today* **2019**, 336, 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.033>.
- (23) Li, J.; Miró, R.; Wrzesińska-Lashkova, A.; Yu, J.; Arbiol, J.; Vaynzof, Y.; Shavel, A.; Lesnyak, V. Aqueous Room-Temperature Synthesis of Transition Metal Dichalcogenide Nanoparticles: A Sustainable Route to Efficient Hydrogen Evolution. *Adv. Funct. Mater.* **2024**. <https://doi.org/10.1002/adfm.202404565>.

- (24) Liu, J.; Meyns, M.; Zhang, T.; Arbiol, J.; Cabot, A.; Shavel, A. Triphenyl Phosphite as the Phosphorus Source for the Scalable and Cost-Effective Production of Transition Metal Phosphides. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 1799–1807. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00290>.
- (25) Luo, Z.; Ibáñez, M.; Antolín, A. M.; Genç, A.; Shavel, A.; Contreras, S.; Medina, F.; Arbiol, J.; Cabot, A. Size and Aspect Ratio Control of Pd<sub>2</sub>Sn Nanorods and Their Water Denitration Properties. *Langmuir* **2015**, *31*, 3952–3957. <https://doi.org/10.1021/la504906q>.
- (26) Kochergin, V. K.; Kotkin, A. S.; Manzhos, R. A.; Krivenko, A. G.; Khodos, I. I.; Kabachkov, E. N. CoP/EEBP/N-FLGS Nanocomposite as an Efficient Electrocatalyst of Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media. *J. Compos. Sci.* **2023**, *7*. <https://doi.org/10.3390/jcs7080328>.
- (27) Jin, M.; Zhang, X.; Han, M.; Wang, H.; Wang, G.; Zhang, H. Efficient Electrochemical N<sub>2</sub> Fixation by Doped-Oxygen-Induced Phosphorus Vacancy Defects on Copper Phosphide Nanosheets. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 5936–5942. <https://doi.org/10.1039/c9ta13135c>.
- (28) Kucernak, A. R. J.; Naranammalpuram Sundaram, V. N. Nickel Phosphide: The Effect of Phosphorus Content on Hydrogen Evolution Activity and Corrosion Resistance in Acidic Medium. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17435–17445. <https://doi.org/10.1039/c4ta03468f>.
- (29) Chodankar, N. R.; Shinde, P. A.; Patil, S. J.; Hwang, S. K.; Raju, G. S. R.; Ranjith, K. S.; Dubal, D. P.; Huh, Y. S.; Han, Y. K. Solution-Free Self-Assembled Growth of Ordered Tricopper Phosphide for Efficient and Stable Hybrid Supercapacitor. *Energy Storage Mater.* **2021**, *39*, 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.023>.
- (30) Bagus, P. S.; Ilton, E. S.; Nelin, C. J. The Interpretation of XPS Spectra: Insights into Materials Properties. *Surf. Sci. Rep.* **2013**, *68*, 273–304. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2013.03.001>.
- (31) Xu, P.; Wang, J.; Xiao, X.; Ke, Z.; Wang, H.; He, D.; Song, X.; Tang, C.; Liu, J.; He, L.; Jiang, C. Co<sub>2</sub>P Nanoparticles Wrapped in Amorphous Porous Carbon as an Efficient and Stable Catalyst for Water Oxidation. *fchem.* **2018**, *6*, 580. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00580>.
- (32) Wu, X.; Lao, C.; Li, Y. Carbon-Encapsulated Cobalt Phosphide Catalyst for Efficient Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide. **2022**. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4daf>.
- (33) Li, J.; Liu, Y.; Sun, D.; Li, X.; Hu, X.; Bao, S.; Su, Z. Co<sub>2</sub>P@C Derived from Metal-Organic Coordinate Interactions Using Polyaniline as Soft Template for Electrocatalytic Hydrogen Production. **2021**. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122184>.
- (34) Li, H.; Xu, S.-M.; Yan, H.; Yang, L.; Xu, S.; Li, H.; Xu, S.; Yan, H.; Yang, L.; Xu, S. Cobalt Phosphide Composite Encapsulated within N,P-Doped Carbon Nanotubes for Synergistic Oxygen Evolution. **2018**. <https://doi.org/10.1002/sml.201800367>.
- (35) Liu, Q.; Hu, Z.; Liang, Y.; Li, L.; Zou, C.; Jin, H.; Wang, S.; Lu, H.; Gu, Q.; Chou, S. L.; Liu, Y.; Dou, S. X. Facile Synthesis of Hierarchical Hollow CoP@C Composites with Superior

Performance for Sodium and Potassium Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5159–5164. <https://doi.org/10.1002/anie.201913683>.

## 8. Annex

*Taula 2: Característiques dels reactius usats en la part experimental*

<b>Reactiu</b>	<b>Puresa</b>	<b>Identificació de perillositat</b>	<b>Manipulació</b>
CoCl <sub>2</sub>	≥ 98%	Irritant Nociu Tòxic Tòxic pel medi ambient	Bata Guants Ulleres de seguretat
1-Octadecè (ODE)	90%	Nociu	Bata Guants Ulleres de seguretat
Hexadecilamina(HDA)	90%	Corrosiu Tòxic pel medi ambient	Bata Guants Ulleres de seguretat
Trifenil fosfit (TPP)	97%	Irritant Nociu Tòxic pel medi ambient	Bata Guants Ulleres de seguretat
NiCl <sub>2</sub>	98%	Tòxic Tòxic pel medi ambient	Bata Guants Ulleres de seguretat
HPF <sub>6</sub>	55%	Tòxic Corrosiu	Bata Guants Ulleres de seguretat Vitrina
Nafion	99%	Corrosiu Inflamable Irritant	Bata Guants Ulleres de seguretat
Isopropanol	≥ 98%	Inflamable Irritant	Bata Guants Ulleres de seguretat
Pt/C	99.9%	Inflamable Tòxic	Bata Guants Ulleres de seguretat
IrO <sub>2</sub>	99.9%	Tòxic Tòxic pel medi ambient Irritant	Bata Guants Ulleres de seguretat
CuCl <sub>2</sub>	99%	Corrosiu Tòxic pel medi ambient Nociu	Bata Guants Ulleres de seguretat
NiCl <sub>2</sub>	99.99%	Tòxic Cancerigen Tòxic pel medi ambient	Bata Guants Ulleres de seguretat
Cloroform	≥99.9%	Tòxic per inhalació Cancerigen	Bata Guants Ulleres de seguretat Vitrina