

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA  
QUÍMICA**



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



INSTITUT DE  
TECNOLOGIA  
QUÍMICA



**CSIC**

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

# **Nanomateriales basados en grafeno y su aplicación en nuevos sistemas de energía**

**Tesis Doctoral**

Presentada por:  
**Marcos Latorre Sánchez**

Dirigida por:  
**Hermenegildo García Gómez**  
**Ana Primo Arnau**

Valencia, mayo 2015



A mi familia



## **Agradecimientos**

En primer lugar querría dar las gracias al profesor Hermenegildo García por darme la oportunidad de desarrollar esta tesis doctoral en su grupo de investigación, por poner todos los medios para conseguir los mejores resultados y por todo lo que me ha enseñado. A Ana Primo y Mercedes Álvaro por su gran apoyo y ayuda durante estos 4 años. No solo en nuevos conocimientos y métodos de trabajo he aprendido de vosotros, también como persona.

Me gustaría agradecer a todo el personal del ITQ que ha hecho mi trabajo mucho más fácil: a los profesores Avelino Corma y Vicente Fornés, los técnicos Javier Zamarripa, Javier Pérez, Paquito, Patricia, Rosa, Adelina, Amparo, Maribel y a todo el personal de administración.

Gracias a todos mis compañeros del ITQ con los que he compartido este inolvidable periodo: Esther, Abde, Fran, Nacho, Marta, Ferrán, Iván, Josep, Marco, Stefan, Jose, Juan Antonio, a las “chicas de pilas”. A mis compañeros de laboratorio Pedro y Amparo, por lo que me habéis ayudado y las risas y buenos ratos que hemos pasado.

A toda la gente del Departamento de Química, con los que he compartido todos esos viernes de seminarios: Sergio, Belén, Moorthy, Herme, Mireia, Maykel, Rafa, David, Roberto. A Gonzalo Abellán, de la Universidad de Valencia, por su colaboración y ayuda en varios trabajos.

También querría dar las gracias al profesor Markus Antonietti por darme la oportunidad de realizar una estancia en el Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, y a todos los que me hicieron pasar unos meses muy agradables en Potsdam: Menny, Marc, Alen, Roberto, Debora, Nina, Seunjae, Jingsan, Xiaofei.

Gracias a todos mis compañeros del ITQ team y de las pachangas de los jueves: Miguel, Ángel, Andrés, Javi, Segundo, Sergio, Marcelo, Álvaro, Rafa, Manu, por ayudarme a “mantenerme en forma” y cargar pilas durante este tiempo.

También estoy muy agradecido a todos mis amigos, que han estado animándome durante todos estos años. A mi hermana Sara, por escucharme y estar siempre ahí.

A Marilluch. Siempre me has apoyado en todo lo que he hecho desde que empezamos la Universidad. Gracias por tu paciencia, tus consejos, por estar a mi lado y cuidarme cuando lo he necesitado. Hemos vivido muchos momentos inolvidables y nos quedan muchos más que compartir, aun más felices con Júlia. Gracias también a tus padres, Antonio y Mari, por el optimismo y las ganas que me han transmitido siempre.

Y a mis padres. Es mucho lo que tengo que agradecerlos. El gran esfuerzo que habéis hecho por darme la educación que he tenido. Gracias por vuestro apoyo, consejos y por creer en mí. Nada me haría más feliz que saber que os sentís orgullosos y espero haberlo logrado.

Gracias a todos, de corazón.

# Índice

|  |    |
|--|----|
| <b>Capítulo 1: Introducción</b> .....  | 13 |
| 1.1 Propiedades del grafeno .....  | 14 |
| 1.1.1 Propiedades mecánicas .....  | 15 |
| 1.1.2 Propiedades ópticas.....   | 15 |
| 1.1.3 Propiedades eléctricas.....  | 16 |
| 1.1.4 Propiedades térmicas .....   | 18 |
| 1.2 El grafeno en la práctica: desviaciones de la idealidad .....  | 18 |
| 1.3 Métodos de preparación del grafeno y caracterización .....   | 23 |
| 1.4 Aplicaciones del grafeno y materiales relacionados .....   | 35 |
| 1.4.1 Electrónica .....  | 37 |
| 1.4.2 Dispositivos fotovoltaicos.....  | 38 |
| 1.4.3 Sensores .....   | 39 |
| 1.4.4 Catálisis.....   | 40 |
| 1.4.5 Almacenamiento de energía.....   | 44 |
| 1.5 Referencias .....  | 51 |
| <br>   |    |
| <b>Capítulo 2: Objetivos</b> .....   | 61 |
| <br>   |    |
| <b>Capítulo 3: Síntesis de un material híbrido constituido por óxido mixto de Ni/Mn con grafeno y su uso en baterías de ion-Li</b> ..... | 67 |
| 3.1 Introducción .....   | 67 |
| 3.2 Resultados y discusión .....   | 69 |
| 3.2.1 Estudio termogravimétrico.....   | 70 |
| 3.2.2 Difracción de rayos X .....  | 71 |
| 3.2.3 Microscopía electrónica .....  | 73 |
| 3.2.4 Espectroscopía Raman .....   | 77 |
| 3.2.5 Estudio de la conductividad eléctrica .....  | 78 |
| 3.2.6 Comportamiento electroquímico .....  | 79 |
| 3.3 Conclusiones .....   | 81 |
| 3.4 Referencias .....  | 82 |

**Capítulo 4: Síntesis verde de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  incorporadas en una matriz de carbón poroso y su uso como material anódico en baterías de ion-Li..... 87**

|   |     |
|---|-----|
| 4.1 Introducción .....                            | 87  |
| 4.2 Resultados y discusión .....                  | 89  |
| 4.2.1 Preparación del material $Fe_3O_4$ -C ..... | 89  |
| 4.2.2 Caracterización de $Fe_3O_4$ -C .....       | 91  |
| 4.2.2 Medidas electroquímicas .....               | 96  |
| 4.3 Conclusiones .....                            | 100 |
| 4.4 Referencias .....                             | 100 |

**Capítulo 5: Generación fotocatalítica de  $H_2$  por irradiación con luz visible empleando como fotocatalizador óxido de grafeno sensibilizado con colorante 105**

|   |     |
|---|-----|
| 5.1 Introducción .....  | 105 |
| 5.2 Resultados y discusión .....  | 106 |
| 5.2.1 Generación de $H_2$ mediante irradiación láser.....               | 106 |
| 5.2.2 Colorantes como fotosensibilizadores de OG.....                   | 113 |
| 5.2.3 Generación fotocatalítica de $H_2$ usando luz solar simulada..... | 123 |
| 5.2.4 Estabilidad del fotocatalizador $Ru(bipy)_3^{2+}@OG1$ .....       | 125 |
| 5.2.5 Evolución de $O_2$ .....  | 128 |
| 5.3 Conclusiones .....  | 129 |
| 5.4 Referencias .....   | 130 |

**Capítulo 6: Grafeno dopado con fósforo obtenido por pirólisis de alginato modificado como fotocatalizador en la generación de  $H_2$  a partir de agua ..... 135**

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 6.1 Introducción .....           | 135 |
| 6.2 Resultados y discusión ..... | 136 |
| 6.3 Conclusiones .....           | 150 |
| 6.4 Referencias .....            | 151 |

**Capítulo 7: Heterounión p-n de películas de grafeno dopado obtenidas por pirólisis de biopolímeros naturales ..... 155**

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 7.1 Introducción .....           | 155 |
| 7.2 Resultados y discusión ..... | 158 |
| 7.3 Conclusiones .....           | 170 |
| 7.4 Referencias .....            | 170 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Capítulo 8: Experimental</b> .....     | 175 |
| 8.1 Síntesis de materiales .....          | 175 |
| 8.2 Técnicas de caracterización.....      | 182 |
| 8.3 Procedimientos experimentales.....    | 186 |
| 8.4 Referencias.....                      | 191 |
| <br><b>Capítulo 9: Conclusiones</b> ..... | 195 |
| <br><b>Abreviaturas</b> .....             | 198 |
| <br><b>Resúmenes</b> .....                | 199 |
| <br><b>Publicaciones</b> .....            | 205 |



# *Capítulo 1*

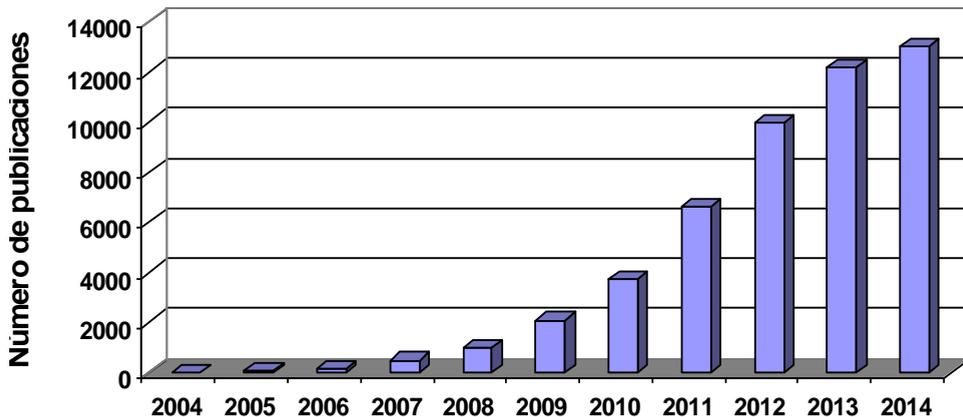
---



## 1. Introducción

---

Desde que la Real Academia de Ciencias de Suecia concedió el Premio Nobel de Física a Andre Geim y Konstantin Novoselov por sus trabajos pioneros sobre el grafeno y materiales relacionados en 2010 (fecha de inicio de la presente tesis doctoral), ha habido un interés creciente por estudiar las propiedades únicas de estos materiales y por aplicar las mismas más allá de la microelectrónica y, en particular, en el campo de materiales avanzados y en la química. Prueba de este considerable interés de la comunidad científica en el grafeno es el crecimiento exponencial en el número de publicaciones en los últimos años (Figura 1.1).

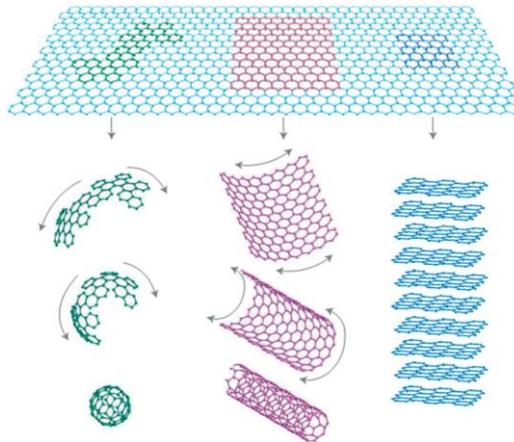


**Figura 1.1** Evolución del número de publicaciones científicas, conteniendo la palabra “graphene” en el título, en los últimos diez años. Fuente: ISI Web of knowledge.

El término “grafeno”, que tiene su raíz en las palabras “grafito” y “alqueno”, fue por primera vez acuñado para describir una única lámina bidimensional componente del grafito.<sup>[1]</sup> El grafeno puede definirse como una lámina de un átomo de espesor

## Capítulo 1

constituida por una disposición hexagonal de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ . Aunque la monolámina de grafeno está compuesta exclusivamente por anillos de seis miembros, con los defectos estructurales, puede tener anillos de cinco o siete miembros o combinación de ambos, lo cual origina una tensión que tiende al plegamiento o curvado de la lámina a partir de su superficie plana. La diferencia entre los dos defectos es que los defectos pentagonales ocupan menos espacio y causan que la estructura se enrolle, mientras que la conformación heptagonal necesita más espacio y da lugar a una distorsión en forma de silla. La alternancia entre anillos de carbono de seis y cinco miembros da lugar a la formación del fullereno.<sup>[2]</sup> El grafeno puede ser considerado como el origen de todas las otras formas gráficas, ya que puede empaquetarse una lámina sobre otra, para formar grafito (3D) o enrollarse en forma de nanotubos de carbono (1D) (Figura 1.2).



**Figura 1.2** El grafeno: el origen de los nanomateriales gráficas de 0D, 1D y 3D.<sup>[3]</sup>

### 1.1 Propiedades del grafeno

El grafeno constituye el límite físico de miniaturización de una superficie donde todos los átomos están accesibles en idénticas posiciones y dispuestos para interactuar con el medio. La naturaleza del grafeno da lugar a propiedades

mecánicas, ópticas y electrónicas que son únicas entre todos los materiales. A continuación se describen las propiedades del grafeno “prístino” (sin defectos). Las propiedades pueden verse alteradas cuando en el grafeno existen defectos en la red u otros elementos enlazados.

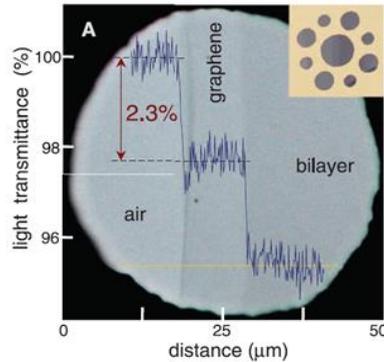
### **1.1.1 Propiedades mecánicas**

Mediante técnicas de microscopía de fuerza atómica se ha llegado a determinar la resistencia a la tracción (130 GPa) y el módulo de Young del grafeno (1 TPa), que se encuentran entre los valores más altos de todos los materiales.<sup>[4]</sup> Este elevado módulo de Young indica que el grafeno es un material sumamente elástico que puede soportar grandes presiones modificando su elongación sin sufrir ruptura. La elevada eficiencia mecánica a la ruptura del grafeno deriva de su estructura, constituida por enlaces dobles que provienen de recubrimiento de orbitales  $sp^2$  y de la nube  $\pi$ . Así, a pesar de ser un material sumamente ligero ( $0.77 \text{ mg m}^{-2}$ ) el grafeno es un material que introduce una alta resistencia mecánica en composites y cuando se emplea como aditivo en polímeros.

### **1.1.2 Propiedades ópticas**

Debido a que el grafeno es una capa de un único átomo de espesor se trata de un material de una elevada transparencia óptica en todo el rango de longitudes de onda de la zona visible y ultravioleta. De hecho, la medida del porcentaje de transmisión es una de las mejores técnicas para determinar la naturaleza de capa única en películas de materiales grafénicos. La Figura 1.3 muestra la variación de la transmitancia para una y dos láminas de grafeno. Como puede verse en esta figura monocapas de grafeno transmiten alrededor del 97.7% en la zona visible y por tanto son altamente transparentes.<sup>[5]</sup> Esta elevada transparencia, junto con su elevada

conductividad eléctrica, sitúan al grafeno como un candidato ideal para la fabricación de electrodos conductores transparentes, empleados por ejemplo en pantallas táctiles,<sup>[6]</sup> células fotovoltaicas orgánicas<sup>[7]</sup> y LEDs orgánicos.<sup>[8]</sup>



**Figura 1.3** Fotografía de microscopía óptica de una rejilla (imagen superior derecha) cubierta con una monolámina y una bilámina de grafeno. El perfil muestra la intensidad de luz blanca transmitida a lo largo de la línea amarilla.<sup>[5]</sup>

### 1.1.3 Propiedades eléctricas

Atendiendo a su estructura electrónica, cálculos teóricos indican que el grafeno es un semiconductor de banda prohibida nula, es decir, las diferencias de energía entre la banda de valencia y la de conducción es cero. La presencia de orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  antienlazante en un número tan elevado es responsable de que las bandas correspondientes a los orbitales llenos y vacíos se reduzca progresivamente hasta el extremo en que acaben tocándose en lo que resulta en una anchura de banda de 0 eV. Los orbitales de los átomos se combinan entre sí para generar estados electrónicos deslocalizados con un rango de energía que llegue al nivel de Fermi. Estos estados son los responsables de la conductividad eléctrica del grafeno. Los electrones que se mueven por la superficie del grafeno se comportan como cuasipartículas con masa efectiva nula a una velocidad constante de  $10^6 \text{ m s}^{-1}$  (unas 300 veces menor que la

velocidad de la luz en el vacío), y su comportamiento no está regido por la ecuación de Schrödinger, sino por la ecuación relativista de Dirac. De esta manera, a temperatura ambiente, los portadores de carga en el grafeno poseen una elevada movilidad ( $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[9]</sup> y se encuentran en una concentración muy elevada ( $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ).<sup>[10]</sup> Esto implica que el valor de resistividad intrínseca sea de  $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ , menor incluso que el de la plata, el metal conocido con menor resistividad. Debido a estas excepcionales propiedades electrónicas, el grafeno se postula como un sustituto ideal del silicio en la fabricación de circuitos integrados con altas prestaciones.

Es importante señalar también que el hecho de que la misma nube electrónica  $\pi$  se encuentre por ambas caras del grafeno hace que la naturaleza del soporte donde se deposita el grafeno influya en la densidad electrónica de la otra cara y por tanto en la movilidad de los electrones. En este sentido se ha descrito que la máxima movilidad electrónica se consigue cuando el grafeno se encuentra sin interacción con ningún soporte o, la situación más parecida al caso ideal, cuando el grafeno se deposita sobre una cara con la misma configuración de nitruro de boro.<sup>[11]</sup> El nitruro de boro posee la misma estructura hexagonal con idénticas dimensiones que el grafeno pero está constituida por una disposición alternada de átomos de boro deficiente en electrones y átomos de nitrógeno con exceso de electrones. Esta situación determina que a diferencia del grafeno, el nitruro de boro sea un material aislante sin movilidad electrónica. Pero esta misma “dureza” de los orbitales del nitruro de boro causa que no posean interacción con los materiales que se puedan depositar sobre él.

En los capítulos de la presente tesis doctoral desarrollaremos dos donde se presenta la influencia positiva que la presencia de grafeno ejerce en las prestaciones de óxidos metálicos como ánodos en baterías de ion-Li. Como discutiremos en más detalle en los capítulos, esta influencia beneficiosa del grafeno como aditivo deriva en gran parte de su elevada conductividad eléctrica, disminuyendo la resistencia eléctrica del ánodo. Uno de los principales problemas en las baterías de ion-Li que

## Capítulo 1

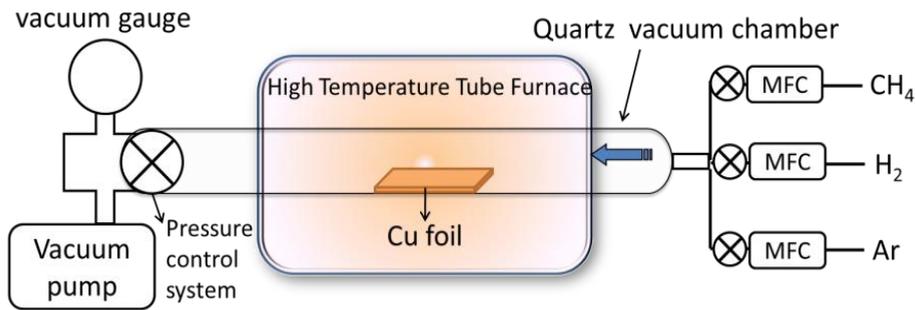
limita la densidad de corriente es que los óxidos metálicos que constituyen los materiales de los electrodos tienen una baja conductividad eléctrica y, por tanto, el transporte electrónico de una partícula de óxido metálico al electrodo macroscópico requiere una gran fuerza electromotriz para que se produzca. La presencia de grafeno en las proximidades de la superficie del óxido metálico reduciría considerablemente esta resistencia debido a la mejora en la conductividad eléctrica.

### 1.1.4 Propiedades térmicas

Otra propiedad única del grafeno es su elevada capacidad de transmisión del calor. De hecho, la conductividad térmica a temperatura ambiente del grafeno se encuentra entre las más altas de los materiales conocidos, con un valor aproximado de  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,<sup>[12]</sup> lo que lo convierte en un candidato ideal para la fabricación de disipadores térmicos y de materiales compuestos de gran conductividad térmica. Sin embargo, el flujo de calor en la dirección del plano transversal del grafeno o grafito está fuertemente limitado por los enlaces de Van der Waals entre planos. La conductividad térmica a lo largo del eje  $z$  del grafito es de unos  $6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a temperatura ambiente. Del mismo modo, el flujo de calor en el eje perpendicular de la lámina de grafeno está también limitado por la débil interacción con los sustratos adyacentes.

### 1.2 El grafeno en la práctica: desviaciones de la idealidad

Las consideraciones anteriores respecto a las propiedades del grafeno se refieren siempre a una estructura de grafeno ideal de dimensiones elevadas y sin defectos. Este tipo de situación de un grafeno casi ideal se alcanza solamente en ciertos casos cuando el grafeno es preparado por determinadas técnicas. Particularmente por técnicas de deposición química en fase vapor (CVD).<sup>[13]</sup>



**Figura 1.4** Esquema común de un sistema para la síntesis de grafeno por CVD.<sup>[13]</sup>

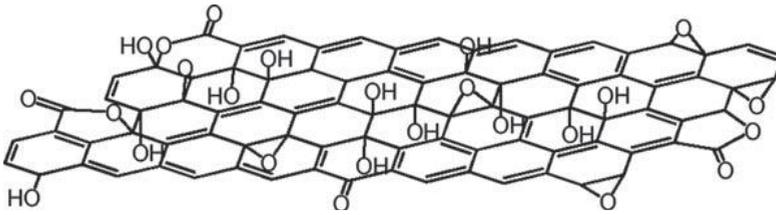
Tal como se indica la Figura 1.4 en la técnica de formación de grafeno por CVD una superficie metálica, principalmente de níquel o cobre, que se encuentra a una temperatura superior a 1200 °C y frecuentemente en torno a 1500 °C se pone en contacto con un compuesto orgánico en fase vapor que es el que actúa como precursor del grafeno. En estas condiciones se produce en la interfase del metal con el vapor la descomposición deshidrogenante del compuesto orgánico viniendo a resultar la deposición de átomos de carbono alrededor de los átomos metálicos. Puesto que las dimensiones y los radios de ciertos metales coinciden con las de un anillo hexagonal de carbonos, los átomos metálicos actúan como agentes plantilla rodeándose de coronas hexagonales de carbonos que acaban uniéndose formando la lámina de grafeno en forma de monocapa. Como todo el proceso se lleva a cabo en ausencia rigurosa de oxígeno, este elemento no se encuentra presente en ninguna proporción en el material.

La estructura del grafeno se puede apartar de la estructura ideal de varias maneras. La primera de ellas es porque el material no esté constituido por una única capa de grafeno sino de muchas capas. Las medidas de propiedades del grafeno han demostrado que muchas de ellas, tales como la movilidad electrónica, disminuyen cuando en lugar de una única capa el material está constituido por dos o más capas.

## Capítulo 1

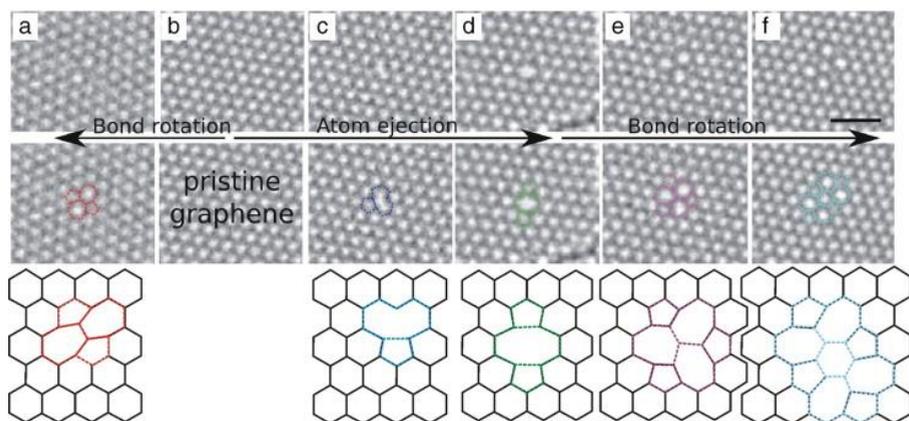
Los materiales donde hay un cierto número de capas de grafeno pero éstas aún se pueden contar, se denominan como grafeno de pocas capas (“few layers graphene”). En muchas muestras es muy habitual no poder conseguir completamente la deslaminación a nivel de capa única de todos los grafenos, por lo que el material en realidad puede presentar propiedades que se alejen en mayor o menor medida de las propiedades que presentaría si se hubiera conseguido la exfoliación completa del mismo.

Otro tipo de defectos que alejan las muestras reales de grafeno de la idealidad es la presencia de heteroátomos en la estructura. El heteroátomo más común es el oxígeno que en mayor o menor medida se encuentra presente en casi todas las muestras de grafeno, pero particularmente en aquellas que se obtienen a partir de reducción del óxido de grafeno (ver sección 1.3). El oxígeno se encuentra formando enlaces con el carbono dando lugar a grupos funcionales comunes en química orgánica tales como alcoholes/fenoles, carbonilos/quinonas, epóxidos y ácidos carboxílicos. Un material grafénico donde el porcentaje de oxígeno es el más elevado posible, típicamente entorno al 50% en peso, se denomina óxido de grafeno (OG). La Figura 1.5 muestra una estructura propuesta para el OG que es compatible con la presencia de grupos funcionales oxigenados que han sido caracterizados y con las proporciones en las que se encuentran estos habitualmente. Como puede verse en estas estructuras a medida que aumenta la proporción de oxígeno disminuye la extensión de la conjugación de los enlaces  $\pi$ . La presencia de grupos carboxílicos determina que la carga coulombica del OG sea negativa y que, además, este material tenga una elevada afinidad por el agua, la cual disminuye progresivamente a medida que se reduce la densidad de grupos funcionales oxigenados.



**Figura 1.5** Estructura del óxido de grafeno, según Ajayan y colaboradores.<sup>[14]</sup>

Otros defectos habituales en el grafeno es la presencia de vacantes de átomos de carbono, incluso la presencia de huecos en las láminas de grafeno. Es conocido que el carbón activo y otros materiales de carbono al ser calentados a temperaturas superiores a 300 °C descomponen parcialmente, eliminando moléculas de agua, CO y CO<sub>2</sub> en cantidades y proporciones diferentes según la naturaleza de los grupos oxigenados presentes en el material.<sup>[15,16]</sup> Este tipo de estudio ha sido muy común en carbones activos, donde generalmente se observa que la deshidratación es el proceso que requiere menor energía seguido de la descarboxilación que generalmente tiene lugar a temperaturas alrededor de 400 °C. La pérdida de CO, de grupos quinona y fenoles tiene lugar a temperaturas superiores a los 500 °C y refleja la mayor estabilidad de estos grupos funcionales respecto a los ácidos carboxílicos. Por consiguiente, no resulta sorprendente el comportamiento de los grupos oxigenados del OG, los cuales, al ser sometidos a tratamiento térmico evolucionan desprendiendo igualmente este tipo de moléculas.<sup>[17]</sup> Pero la eliminación de CO y CO<sub>2</sub> da lugar en el material a la aparición de vacantes de átomos de carbono y a la creación de huecos que pueden tener dimensiones de unos varios nanómetros y que pueden ser observables mediante microscopía electrónica. La Figura 1.6 presenta imágenes de microscopía de este tipo de defectos. Junto con los huecos pueden aparecer además enlaces incompletos que consisten en átomos de carbono con vacantes que no pueden satisfacer todas sus valencias y que poseen orbitales con electrones desapareados.



**Figura 1.6** Defectos a escala atómica observados por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. (a) Defecto Stone-Wales formado por la rotación de un enlace C-C  $90^\circ$ . (c)-(f) Defectos formados por vacantes de carbono y subsiguiente reestructuración de la red de grafeno.<sup>[18]</sup>

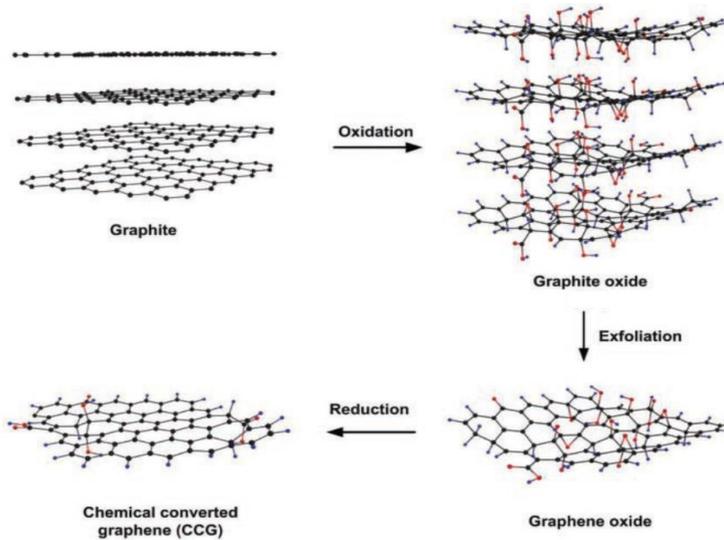
Mientras que los defectos anteriores, es decir, apilamiento de láminas, grupos funcionales oxigenados, huecos y vacantes pueden no ser introducidos a propósito, la presencia de otros heteroátomos, tales como nitrógeno,<sup>[19-21]</sup> boro,<sup>[22]</sup> fósforo<sup>[23]</sup> o azufre<sup>[24]</sup> puede ser deseable, pero representa la introducción de defectos en la lámina de grafeno. El dopado con heteroátomos disminuye la conductividad eléctrica del grafeno y convierte al grafeno ideal de conductor en semiconductor, un efecto que puede ser interesante para conseguir nuevas propiedades en el grafeno. En efecto, en la presente tesis doctoral siguiendo con una estrategia desarrollada por nuestro grupo describiremos en dos capítulos la preparación de grafeno dopado con fósforo y la preparación de hereoestructuras de grafeno dopado con átomos de nitrógeno y de boro. El procedimiento seguido en estos capítulos deriva del ya desarrollado por nosotros que se comenta en la siguiente sección.

### 1.3 Métodos de preparación del grafeno y caracterización

Láminas de grafeno de espesor atómico se obtuvieron por primera vez en 2004.<sup>[25]</sup> Andre Geim y Konstantin Novoselov usaron cinta adhesiva para obtener finas capas de grafito a partir de grafito pirolítico orientado y las transfirieron a un sustrato de silicio, demostrándose sus magníficas propiedades físicas.<sup>[26,27]</sup> Esta técnica, conocida como “exfoliación mecánica”, da lugar a un grafeno de alta calidad en términos de integridad estructural. Sin embargo, el método es interesante únicamente desde el punto de vista científico debido a que es sumamente costoso y está limitado para producción en muy pequeñas cantidades y pocas aplicaciones. Desde entonces, se han publicado numerosos artículos describiendo la preparación de grafeno por distintos métodos.<sup>[28-39]</sup> A continuación se describen los procedimientos más comúnmente empleados.

En la sección anterior se ha comentado que la técnica de CVD sobre capas de Ni o Cu utilizando como precursor metano o alcanos gaseosos es la técnica que sirve para preparar grafeno de calidad electrónica.<sup>[40-43]</sup> Mediante CVD es posible preparar películas continuas de grafeno de varios centímetros de longitud. Sin embargo, a pesar de que la calidad del grafeno obtenido por CVD (la cual puede ser establecida mediante medidas de conductividad eléctrica) es bastante alta la técnica presenta varias limitaciones importantes. La principal de ellas es el elevado coste, puesto que se requiere de equipamiento especializado de alto vacío por introducción de gases y con posibilidad de controlar las altas temperaturas necesarias. Además, se produce cantidades muy pequeñas de material. Existen muchos usos donde, por otra parte, el empleo de películas no es adecuado, siendo preferible el disponer del material en forma de polvo y partículas. Uno de estos casos es la aplicación de grafeno y derivados como catalizador y, en particular, catalizador para transformar con luz diferentes compuestos químicos.

Debido a la dificultad de producción de grandes cantidades y el elevado coste de materiales que resultan existen procedimientos alternativos de preparación de grafeno. Uno de los métodos preferidos de materiales grafénicos consiste en la oxidación severa de grafito mediante oxidantes químicos seguida de exfoliación del óxido de grafito resultante y posterior reducción térmica o química.<sup>[44]</sup>



**Figura 1.7** Pasos para la obtención de grafeno por reducción de OG (método de Hummers).<sup>[44]</sup>

Mientras debido a la fuerte interacción  $\pi$ - $\pi$  de las láminas de grafeno presentes en el grafito, este material no sufre exfoliación por sonicación u otro método físico, si el grafito es sometido a oxidación severa entonces las láminas de grafeno se convierten en óxido de grafeno y estas presentan una mucha menor interacción como consecuencia de la mayor distancia entre las láminas (de 0.34 nm en grafito a unos 0.8 nm en óxido de grafito) y la repulsión electrostática de láminas del mismo signo además de un menor apilamiento. Por consiguiente, la exfoliación que no ocurría en el grafito tiene lugar ahora con mucha más facilidad en el óxido de grafito y este

material se deslaminan fácilmente por tratamiento con ultrasonidos en disolución acuosa. Tras la exfoliación del óxido de grafito, las láminas de OG con un contenido de oxígeno entre 40-55% pueden sufrir reducción retornando a grafeno con mayor o menor proporción de oxígeno. Este material se denomina óxido de grafeno reducido (rGO) o grafeno convertido químicamente (CCG) para diferenciarlo del grafeno ideal, puesto que la reducción química o mediante tratamientos físicos genera gran cantidad de defectos que corresponden principalmente a grupos oxigenados residuales y a vacantes de átomos de carbono. La reducción de OG disminuye la hidrofiliabilidad del material por lo que si se lleva cabo en disolvente acuoso da lugar a un cierto grado de agregación que constituye también como hemos venido indicando una imperfección con respecto al grafeno ideal.

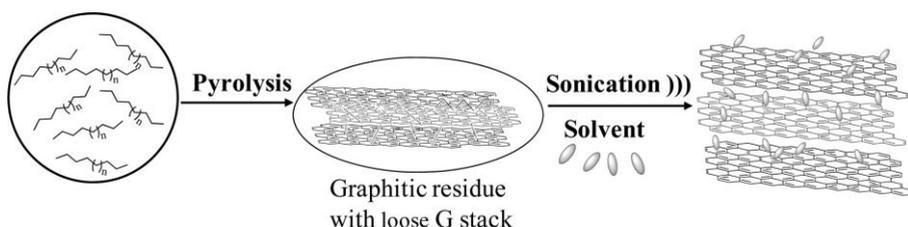
La oxidación severa del grafito se puede llevar a cabo con oxidantes fuertes en medio muy ácido. El procedimiento experimental más habitualmente empleado consiste en el tratamiento del grafito con permanganato potásico en ácido sulfúrico concentrado conteniendo nitrato sódico. En estas condiciones se forma ácido nítrico que junto con el permanganato y la elevada concentración de protones produce la oxidación masiva del grafito. Este proceso de oxidación se inicia a cero grados y se completa a temperatura ambiente finalizándose con la adición de agua oxigenada, la cual reduce el exceso de permanganato a la vez que puede generar radicales hidroxilo que son especies altamente oxidantes. Este procedimiento fue descrito por Hummers y Offeman<sup>[44]</sup> y es altamente reproducible, habiéndose descrito mejoras como la de Tour,<sup>[45]</sup> que emplea ácido fosfórico que es más viscoso que el ácido sulfúrico y tiene una mayor afinidad por el grafito, facilitando la dispersión de este material de carbono en el medio de reacción. Un problema asociado con estos procedimientos de oxidación del grafito, además de la gran cantidad de desechos líquidos es la contaminación del OG y del grafeno reducido resultante con metales (manganeso), con ácidos y grupos sulfato que no se pueden eliminar completamente

## Capítulo 1

puesto que establecen interacciones fuertes covalentes o por coordinación con las láminas de grafeno.

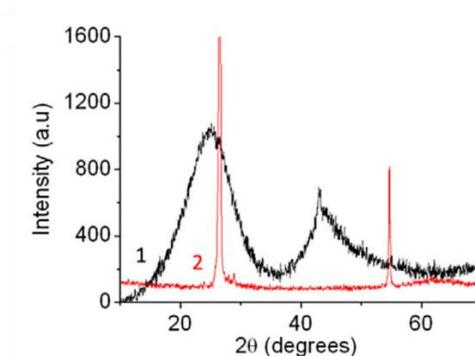
Se ha descrito también la deslaminación directa de grafito sin oxidación previa, pero en este caso el grafito se debe someter a ultrasonidos en ciertos disolventes no acuosos como líquidos iónicos, N-metilpirrolidona o dimetilformamida.<sup>[46-48]</sup> El principal problema de la exfoliación directa es la baja concentración de grafeno que se obtiene (por debajo de  $0.01 \text{ mg mL}^{-1}$ ) y la dificultad de concentrar o eliminar estos disolventes de elevado punto de ebullición.

Frente a estos procedimientos de exfoliación nuestro grupo ha descrito recientemente que la pirólisis de biopolímeros naturales puede dar lugar a la formación de películas de grafeno sobre sustratos arbitrarios o a residuos de carbono turbostrático fáciles de exfoliar.<sup>[49,50]</sup> Una de las ventajas de este método es la posibilidad de preparar grafenos dopados con varios heteroátomos, bien debido al empleo de biopolímeros naturales que contienen heteroátomos o bien mediante la modificación del polímero natural con compuestos precursores que contengan el heteroátomo deseado. El Esquema 1.1 resume las etapas que se requieren para la preparación de estos materiales gráfenicos conteniendo o no agentes dopantes.<sup>[51]</sup>



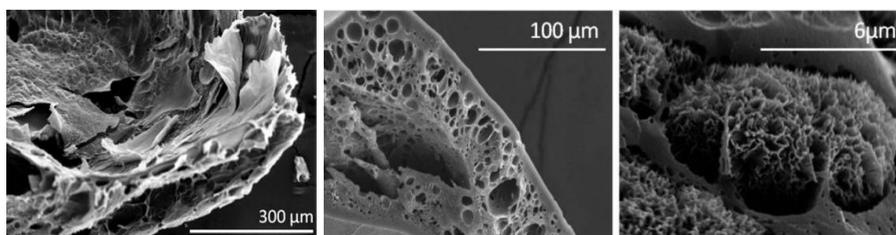
**Esquema 1.1** Preparación de suspensiones de grafeno por pirólisis de biopolímeros seguida de exfoliación de los carbonos turbostráticos resultantes.<sup>[51]</sup>

La caracterización de los residuos carbonosos turbostráticos tras la pirólisis de ciertos biopolímeros naturales, como el alginato o quitosán, sugiere una hipótesis razonable para entender el éxito del proceso. El material resultante tras la pirólisis posee una banda de difracción sumamente ancha alrededor de  $27^\circ$  que es la posición donde aparece el pico de difracción del plano 002 para el grafito. El hecho de que aparezca el pico en la misma posición sugiere que el carbono residual tras la pirólisis contiene láminas de grafeno pero la anchura tan elevada que se observa indica que, a diferencia del grafito, el ordenamiento de las láminas de grafenos es muy imperfecto. El término turbostrático se ha aplicado a carbones y residuos carbonosos, como en el presente caso, donde existen “estratos” que en realidad son agrupamiento de láminas de grafeno. El prefijo turbo alude que estos estratos se encuentran “girados” (término griego “turbo”, que significa giro), lo que indica que no puede existir un apilamiento perfecto entre los estratos. La Figura 1.8 muestra un difractograma de rayos X típico de estos carbones comparado con el pico de difracción de grafito comercial. Esta interpretación en el difractograma de rayos X se corresponde perfectamente con las imágenes de microscopía electrónica de barrido y transmisión de estos carbones gráfiticos.



**Figura 1.8** Difracción de rayos X de quitosán pirolizado a  $900^\circ\text{C}$  (1) y de grafito comercial (2).<sup>[52]</sup>

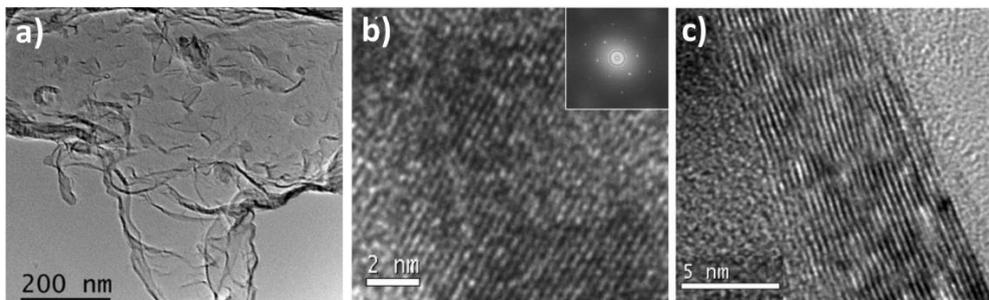
La Figura 1.9 presenta una serie de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del residuo carbonoso que resulta tras la pirólisis de uno de estos biopolímeros. Como puede verse en la imagen las partículas de carbono tras la pirólisis presentan algunas láminas que se encuentran parcialmente exfoliadas junto con una masa esponjosa de elevada porosidad en la parte interna que se origina durante la fase de evolución de gases. La capa más externa es suave y no porosa indicando que en esas zonas se ha empezado a producir la grafitización y el apilamiento de las láminas de grafeno.



**Figura 1.9** Imágenes de SEM del residuo carbonoso resultante tras la pirólisis de quitosán.<sup>[53]</sup>

La estructura de estos materiales carbonosos con un apilamiento imperfecto de las láminas de grafeno hace posible que, a diferencia del grafito, que es sumamente cristalino, el tratamiento con ultrasonidos produzca un elevado grado de exfoliación y separación del material en diferentes componentes. Si tras someter el residuo carbonoso resultante de la pirólisis a un tratamiento de sonicación en fase acuosa se separa el sólido no dispersable y se analiza el contenido de carbono de la fase líquida se detecta en ella la presencia de grafeno. Hay que indicar que el tratamiento con ultrasonidos da lugar a la dispersión de un porcentaje elevado que, en algunos casos, llega al 80 % en peso del residuo de carbono, pero no a la dispersión completa de

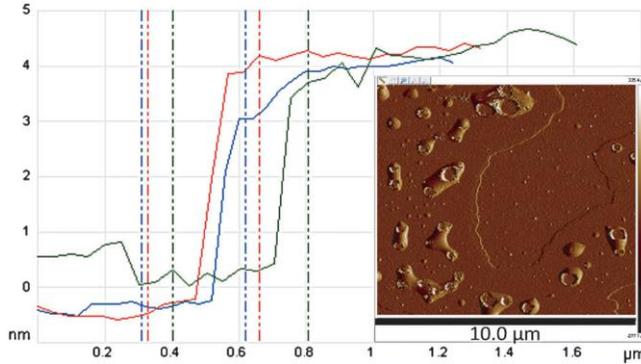
todo el residuo grafitico.<sup>[53]</sup> Las imágenes de microscopía del residuo no dispersable muestran que éste corresponde a un material esponjoso, altamente poroso y a partículas de menor tamaño. Sin embargo, el material que dispersa a la fase líquida está constituido principalmente por láminas de grafeno. Como se observa en la Figura 1.10 imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) muestran que el material dispersado posee una morfología típica de láminas de grafeno con unas dimensiones en el orden de micras. Las imágenes de TEM de alta resolución muestran los dominios totalmente regulares que están presentes en estas láminas. Más aun, mediante la técnica de difracción de electrones en área seleccionada se observan puntos intensos con distribución hexagonal que indican que estas láminas son altamente cristalinas y que los átomos se distribuyen en anillos de 6 miembros.



**Figura 1.10** Imágenes de TEM (a) y TEM de alta resolución (b,c) del grafeno resultante tras la pirólisis y exfoliación de quitosán. Estas imágenes muestran la morfología laminar típica de grafeno (a), el alineamiento de los átomos junto con la imagen de difracción de electrones en área seleccionada (b), y la sección transversal de un paquete de varias láminas (c).<sup>[52,54]</sup>

La técnica de microscopia de fuerza atómica (AFM) posee una resolución en el eje vertical subnanométrica, lo que permite determinar el espesor de las láminas de grafeno. Medidas de varias de estas láminas muestran para muchas de ellas un espesor inferior a los 3 nm, lo que indican que están constituidas por menos de 6

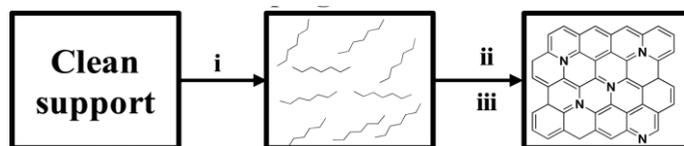
capas de grafeno. La Figura 1.11 muestra una imagen descrita de AFM para algunos de estos materiales junto con el espesor de las láminas.



**Figura 1.11** Imagen de AFM de láminas de grafeno obtenidas por pirólisis y exfoliación de quitosán, mostrándose también la altura vertical de tres secciones diferentes. La imagen muestra que el material está compuesto por varias láminas de grafeno. La presencia de burbujas en su superficie es debida a la evaporación del disolvente.<sup>[54]</sup>

Como se ha indicado anteriormente este procedimiento de pirólisis sirve para preparar tanto partículas gráficas turbostráticas exfoliables como para la preparación de films de películas de grafeno (Esquema 1.2). En este caso el punto clave consiste en el hecho de que ciertos biopolímeros forman películas continuas de una elevada calidad libres de roturas y agujeros y con rugosidad subnanométrica cuando disoluciones de los mismos se depositan sobre sustratos como metales, vidrio o cuarzo. La técnica de perfilometría óptica muestra que es posible preparar este tipo de películas con espesores nanométricos. La pirólisis de estas películas en atmósfera inerte a temperaturas elevadas produce la conversión de estas películas en grafenos, como se deduce de la elevada conductividad de las mismas, el espesor nanométrico de las capas y las imágenes de microscopía electrónica y de fuerza atómica.<sup>[50]</sup> Se ha observado que la pirólisis reduce el espesor de la capa de

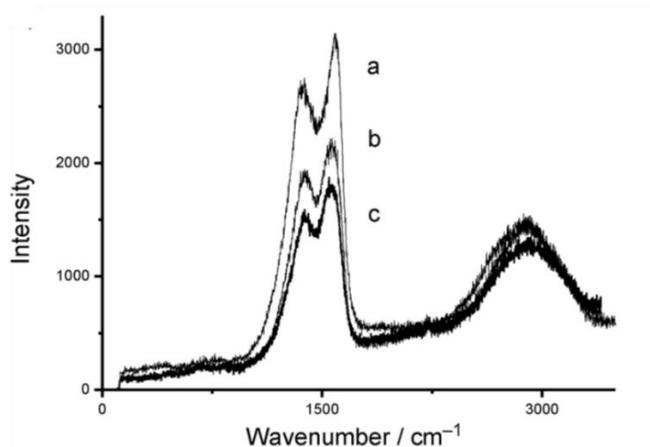
biopolímero inicial por un factor en torno a tres como consecuencia de la transformación del biopolímero en grafeno.



**Esquema 1.2** Ilustración del procedimiento de preparación de películas de grafeno dopado con nitrógeno por (i) recubrimiento por giro de disolución de quitosán, seguido de (ii) annealing a 200°C durante 2 h y (iii) pirólisis entre temperaturas de 600 y 1200 °C.<sup>[50]</sup>

Algunos de los biopolímeros preferidos descritos tales como el ácido algínico o alginato están constituidos por carbono y oxígeno. Otros tales como el quitosán contienen un porcentaje entorno al 7% de nitrógeno. El quitosán es un biopolímero que proviene de la desacetilación parcial de la quitina que es el residuo industrial de pesquerías más abundante. La quitina constituye la piel de crustáceos y de insectos y es un polisacárido cuya unidad es la glucosamina acetilada. La pirólisis del quitosán da lugar, tal como se ha indicado anteriormente, a carbonos grafiticos turbostráticos, pero el análisis elemental indica la presencia de nitrógeno en un porcentaje variable. Como norma general a mayor temperatura de pirólisis menor es el contenido de nitrógeno residual y mayor es la calidad del grafeno obtenido como se deduce de la espectroscopía Raman y del análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).<sup>[53]</sup> El grafeno presenta en espectroscopía Raman tres tipos de bandas que se denotan como bandas 2D, banda G y banda D y que aparecen en torno a 2800, 1600 y 1350  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[55,56]</sup> Grafenos de muy elevada calidad presentan una banda intensa y estrecha 2D y no aparece la banda D asociada a defectos. A medida que se produce apilamiento de las láminas de grafeno la intensidad de la banda 2D decrece a la vez que sufre un ensanchamiento. A medida que aumenta la proporción de defectos crece la intensidad relativa de la banda D respecto a la intensidad relativa de la

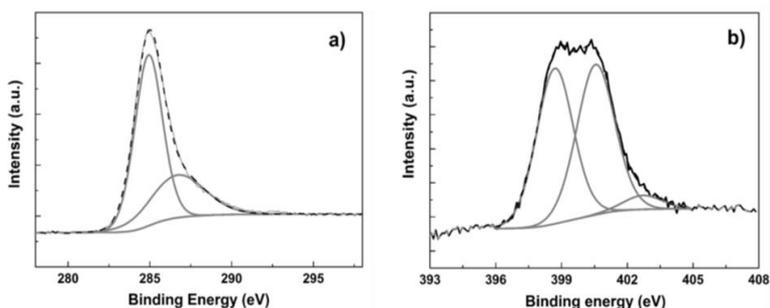
banda G. De hecho, el término G alude a grafito puesto que esta banda G, consecuencia de las vibraciones de alargamiento y acortamiento de los anillos aromáticos, se encuentra con una gran intensidad en este material. En el presente caso se ha observado que la intensidad relativa de la banda G con respecto a la D ( $I_G/I_D$ ) crece a medida que la temperatura de pirólisis aumenta y la proporción de nitrógeno disminuye. La Figura 1.12 muestra espectros Raman para este tipo de muestras.



**Figura 1.12** Espectros Raman de quitosán pirolizado a 900°C (a), 800 °C (b) y 600 °C (c).<sup>[53]</sup>

La espectroscopia XPS es muy útil para el análisis de materiales carbonosos y de grafeno en particular. Esta técnica proporciona dos tipos de información. En primer lugar permite cuantificar el porcentaje atómico de los elementos presentes en la zona más externa de un material, considerándose XPS como una técnica para análisis de superficies. Así, en el caso presente que estamos comentando de residuos provenientes del quitosán el XPS detecta junto a carbono y oxígeno la presencia de nitrógeno. Una segunda información de suma utilidad deriva de la posición y forma de los picos para cada elemento en XPS. La deconvolución del pico experimental en

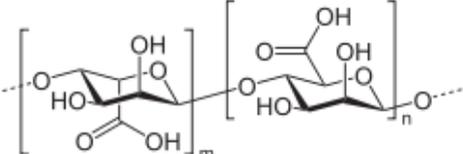
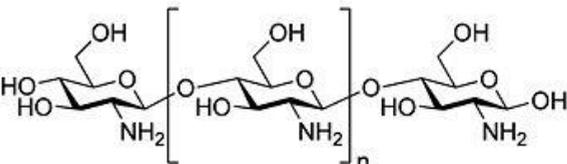
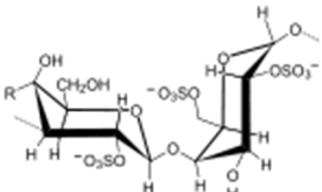
diferentes componentes con una anchura de banda estrecha y con una posición de energía de enlace determinada permite conocer el entorno que rodea a cada uno de los elementos. Así, por ejemplo, el residuo carbonoso del quitosán presenta un pico para el carbono C1s que puede ser deconvolucionado en dos componentes que corresponden a carbono grafénico  $sp^2$  con energía de enlace 284.9 eV y carbono  $sp^2$  enlazado a nitrógeno con una proporción inferior (entorno al 13 %) y que aparece a una energía de enlace de 286.8 eV.<sup>[57]</sup> También el pico N1s experimental se puede deconvolucionar en tres componentes que, de acuerdo con la bibliografía,<sup>[58]</sup> corresponderían a nitrógeno piridina, donde un átomo de carbono del grafeno es reemplazado por un átomo de nitrógeno en la lámina (398.3 eV), además de nitrógeno de tipo piridinio (401.2 eV) y N-óxido de piridina (402.8 eV) que se encontrarían asociados a carbonos  $sp^2$  con un par de electrones solitarios (Figura 1.13).



**Figura 1.13** Picos experimentales C1s (a) y N1s (b) determinados por XPS para quitosán pirolizado a 900 °C, y su deconvolución correspondiente.<sup>[54]</sup>

Al igual que para el caso del quitosán, la pirólisis de otros polisacáridos tales como carragenanos provenientes de algas marinas produce el dopado con átomos de azufre. Los casos de pirólisis de quitosán y de otros biopolímeros son notables porque constituyen simultáneamente la fuente de carbono y el heteroátomo y

además, por el hecho de tratarse de desechos de la biomasa, constituyen un ejemplo notable de valorización de residuos. La Tabla 1.1 muestra la estructura de algunos biopolímeros empleados por nuestro grupo como precursores de grafeno.

| Precursor   | Tipo de grafeno                                       |
|---|---|
| <p style="text-align: center;">Alginato</p>  <p>The diagram shows the repeating unit of alginate, a linear polysaccharide composed of D-glucuronic acid and L-galactonic acid units linked by 1,3-glycosidic bonds. The units are enclosed in brackets with subscripts 'm' and 'n' respectively, and dashed lines indicate the continuation of the polymer chain.</p>  | <p>Grafeno reconstituido<sup>[59]</sup></p>           |
| <p style="text-align: center;">Alginato + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></p>   | <p>Grafeno dopado con boro<sup>[60]</sup></p>         |
| <p style="text-align: center;">Alginato + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></p>   | <p>Grafeno dopado con fósforo<sup>[61]</sup></p>      |
| <p style="text-align: center;">Quitosán</p>  <p>The diagram shows the repeating unit of chitosan, a linear polysaccharide composed of D-glucosamine units linked by 1,4-glycosidic bonds. The units are enclosed in brackets with a subscript 'n', and dashed lines indicate the continuation of the polymer chain.</p>   | <p>Grafeno dopado con nitrógeno<sup>[50,52]</sup></p> |
| <p style="text-align: center;">λ-Carragenano</p>  <p>The diagram shows the repeating unit of lambda-carrageenan, a linear polysaccharide composed of D-glucuronic acid and 3,6-anhydro-D-glucuronic acid units linked by 1,3-glycosidic bonds. The units are enclosed in brackets with a subscript 'n', and dashed lines indicate the continuation of the polymer chain. Sulfate groups (-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) are shown attached to the 2,6-positions of the glucose units.</p> | <p>Grafeno dopado con azufre</p>                      |

**Tabla 1.1** Biopolímeros usados por nuestro grupo de investigación como precursores para la preparación de diferentes grafenos.

Grafenos dopados se pueden preparar además por modificación de los biopolímeros naturales, así nuestro grupo ha descrito la preparación de grafeno dopado con boro mediante el tratamiento de alginato con ácido bórico.<sup>[60]</sup> Es conocido que el ácido

bórico en medio acuoso es capaz de formar ésteres cíclicos con azúcares y, de hecho, existen diferentes sistemas de captación de boratos en agua que se basan en esta propiedad. La formación de ésteres de ácido bórico y polisacáridos no altera la capacidad de estos últimos de formar carbonos grafíticos al pirolizarse, viniendo a resultar en este caso grafenos que incorporan átomos de boro. La incorporación de estos heteroátomos en el grafeno se demuestra mediante XPS. De forma análoga se puede proceder al dopado con más de un heteroátomo y así, por ejemplo, el tratamiento de quitosán con ácido bórico resulta en un grafeno que contiene simultáneamente átomos de nitrógeno y boro.<sup>[60]</sup> Es posible además controlar en un cierto rango la proporción de estos agentes dopantes variando el contenido de precursor en el biopolímero antes de su grafitización.

En la presente tesis doctoral dos de los capítulos (capítulos 6 y 7) describen la preparación de grafenos dopados (con fósforo, nitrógeno y boro), los cuales se prepararon siguiendo un método similar al que se ha comentado anteriormente.

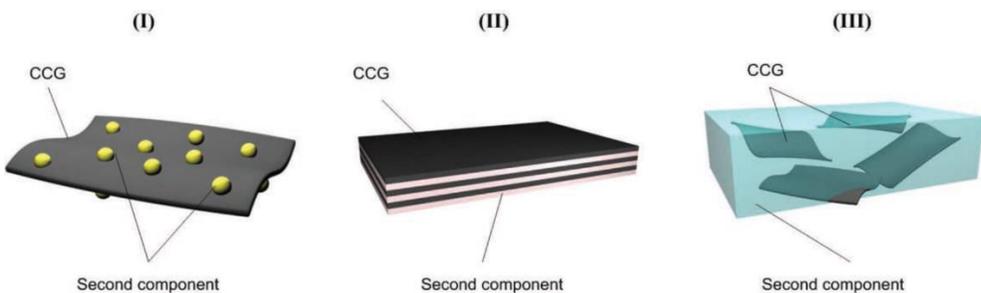
#### **1.4 Aplicaciones del grafeno y materiales relacionados**

La funcionalización de la superficie del grafeno e incorporación de átomos o moléculas sobre la superficie a través de enlaces químicos, fuerzas de Van der Waals o interacciones  $\pi$ - $\pi$  puede modular las propiedades del grafeno y hacerlo muy interesante en multitud de aplicaciones, más allá de la electrónica.<sup>[62]</sup> Además, el grafeno se ha combinado con otros materiales para formar gran variedad de composites, normalmente binarios, aunque se han descrito composites multicomponentes para aplicaciones especiales.<sup>[63,64]</sup> La estructura de estos composites puede clasificarse de una forma simple en tres tipos (Figura 1.14).<sup>[65]</sup> En los composites tipo I, las láminas de grafeno forman una fase continua y actúan como sustrato para soportar el segundo componente, que suele consistir en nanoestructuras inorgánicas, como nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos.

## Capítulo 1

En los composites de tipo III, las láminas de grafeno juegan un papel de relleno, distribuyéndose en la matriz continua del segundo componente. La matriz continua es normalmente un polímero o, en ocasiones, un compuesto inorgánico. En general, el contenido de grafeno en los composites tipo III es relativamente bajo (<10 % en peso). La estructura de los composites tipo II están entre los otros dos tipos. En estas combinaciones tanto el grafeno como el segundo componente son fases continuas, como los sistemas capa a capa.

Los composites tipo I se preparan normalmente para su uso en catálisis u otras aplicaciones aprovechando su superficie o interfase, tales como adsorción o sensores. Esto es debido principalmente a que estos materiales tienen elevadas áreas superficiales debido a las láminas de grafeno, así como centros activos constituidos por las nanopartículas. Los composites tipo II tienen elevadas áreas interfaciales, lo cual es adecuado para reacciones electroquímicas, generación y separación de cargas. Así, tienen aplicaciones en conversión y almacenamiento de energía. Por el contrario, el área superficial no es lo que se busca en los composites tipo III, sino mejorar las propiedades eléctricas, térmicas o mecánicas del material.



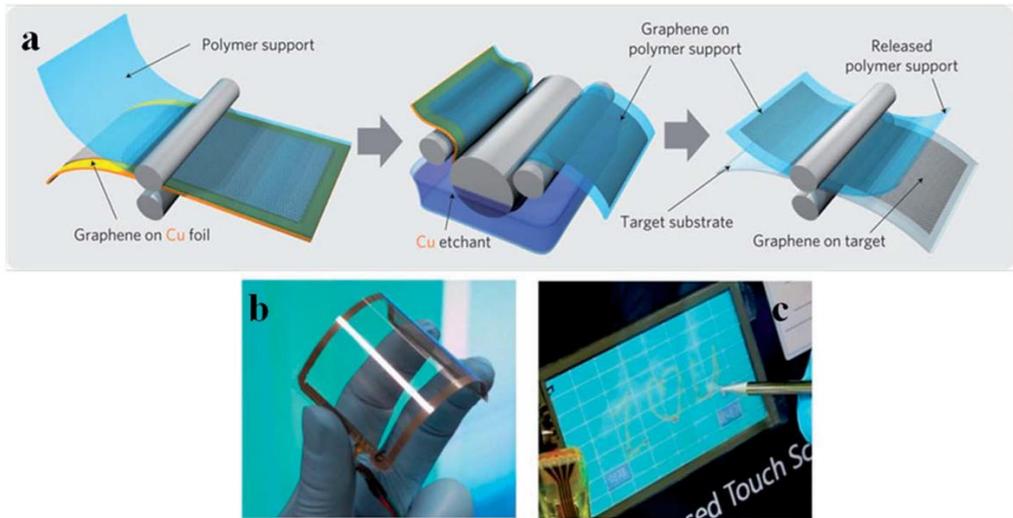
**Figura 1.14** Tres tipos de materiales compuestos basados en grafeno.<sup>[65]</sup>

A continuación comentaremos las aplicaciones más comunes que se han descrito para materiales basados en grafeno, describiendo con más detalle las aplicaciones en

campos relacionados con nuevas energías y, en particular, baterías de ion-Li y fotocatalisis.

### 1.4.1 Electrónica

El grafeno está considerado como un material capaz de superar los equipos electrónicos basados en silicio debido a sus excelentes propiedades de transporte de cargas. Se han descrito, por ejemplo, transistores de grafeno con una movilidad de huecos y electrones de  $3735 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $795 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y una frecuencia intrínseca de corte de hasta 300 GHz.<sup>[66]</sup> Su potencial incorporación en aplicaciones basadas en radio frecuencias ha despertado un tremendo interés en la fabricación de transistores basados en grafeno.<sup>[67, 68]</sup> También ha sido muy intensa la investigación de grafeno en aparatos de memoria digital, usándose tanto grafeno “prístino”,<sup>[69]</sup> como OG<sup>[70]</sup> e híbridos de grafeno-polímeros.<sup>[71]</sup> Uno de los campos más prometedores para el grafeno es el de los aparatos optoelectrónicos, usándose como película transparente conductora. Se ha descrito la preparación de pantallas táctiles<sup>[72]</sup> (Figura 1.15) y LEDs flexibles,<sup>[73]</sup> donde el grafeno presenta una conductividad similar a las actuales películas de óxido de indio y estaño (ITO), pero una flexibilidad mucho mayor. Además, debido a sus propiedades ópticas, el grafeno también se ha empleado en el campo de la nanofotónica, particularmente para el uso de láseres ultrarrápidos (pulsos de nano a pico segundos).<sup>[74,75]</sup>



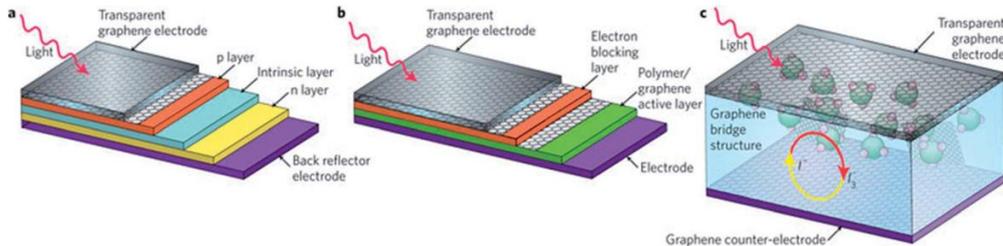
**Figura 1.15** (a) Esquema de la producción de películas de grafeno crecidas en papel de cobre. (b) Un panel táctil de grafeno/PET mostrando su flexibilidad. (c) Una pantalla táctil basada en grafeno conectada a un ordenador.<sup>[72]</sup>

### 1.4.2 Dispositivos fotovoltaicos

Debido a su excelente conductividad electrónica, transparencia y gran superficie específica los materiales basados en grafeno han sido muy investigados en el campo de los dispositivos fotovoltaicos. Hasta el momento, se han descrito muchos estudios sobre la actividad fotovoltaica de materiales basados en grafeno, donde estos materiales se han empleado como electrodos transparentes, aceptores de electrones o absorbentes de luz.

Los electrodos transparentes basados en grafeno se han empleado principalmente en tres tipos de dispositivos fotovoltaicos: orgánicos,<sup>[76]</sup> híbridos orgánicos-inorgánicos,<sup>[77]</sup> y celdas solares basadas en colorantes (Figura 1.16).<sup>[78]</sup> Los materiales basados en grafenos usados como aceptores de electrones incluyen grafeno funcionalizado,<sup>[79]</sup> composites de grafeno-TiO<sub>2</sub><sup>[80]</sup> y grafeno-puntos

cuánticos.<sup>[81]</sup> Uno de los mayores rendimientos descritos hasta el momento (16% de conversión energética) se describió para un sistema fotovoltaico fabricado con ocho bicapas de grafeno-puntos cuánticos de CdS.<sup>[81]</sup>



**Figura 1.16** Esquemas de celdas solares inorgánicas (a), orgánicas (b) y sensibilizadas con colorante (c) basadas en grafeno.<sup>[82]</sup>

### 1.4.3 Sensores

Como se ha comentado anteriormente los materiales basados en grafeno poseen elevada área superficial, conductividad y disponibilidad para funcionalización de su superficie, todas ellas características importantes para aplicaciones electroquímicas. Hasta ahora, se han descrito muchos sensores electroquímicos basados en grafeno, muchos de ellos formados por composites de grafeno y nanopartículas de metales nobles (oro y platino), combinando las excelentes propiedades electrocatalíticas del grafeno con las propiedades catalíticas de las nanopartículas metálicas. Se han empleado para detectar varios analitos incluyendo glucosa,<sup>[83]</sup> ácido ascórbico,<sup>[84]</sup>  $H_2O_2$ <sup>[85]</sup> o trinitrotolueno.<sup>[86]</sup> También se han propuesto sensores de grafeno basados en variaciones de fluorescencia,<sup>[87]</sup> así como sensores químicos y biológicos basados en transistores de efecto campo. Estos últimos han mostrado resultados prometedores como sensores de gases, siendo capaces incluso de detectar absorciones de una única molécula de gas.<sup>[88]</sup> También se han descrito biosensores

## Capítulo 1

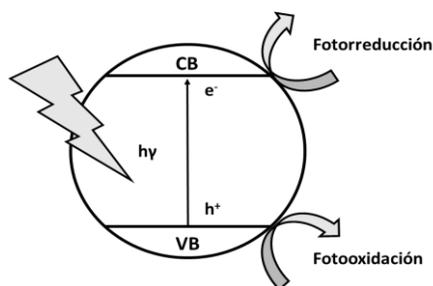
de efecto campo basados en grafeno para detectar ADN,<sup>[89]</sup> proteínas,<sup>[90]</sup> bacterias<sup>[91]</sup> o células.<sup>[92]</sup>

### 1.4.4 Catálisis

Los materiales basados en carbono han sido ampliamente utilizados como sustratos para inmovilizar catalizadores inorgánicos. Esto es debido principalmente a que poseen estructuras y propiedades únicas como las elevadas áreas superficiales, estabilidad química y a la posibilidad de funcionalización de su superficie. Al igual que para otros alótropos del carbón (fulereno y nanotubos), los materiales basados en grafeno y sus composites se han investigado ampliamente en los últimos años como catalizadores para reacciones químicas, electroquímicas o fotoquímicas. Las propiedades catalíticas de los materiales basados en grafeno pueden ser atribuidas a las del catalizador soportado o bien a las propiedades intrínsecas del propio componente gráfico. Este segundo caso es especialmente interesante, y constituye lo que se conoce como “carbocatálisis”. Los carbocatálisis pueden definirse como aquellos catalizadores cuya composición elemental contiene predominantemente carbón que actúa como componente activo.<sup>[51]</sup> En este sentido los carbocatálisis son diferentes a los organocatalizadores, los cuales están constituidos por moléculas orgánicas, en vez de materiales carbonosos. Los carbocatálisis presentan dos ventajas principales frente a los catalizadores clásicos basados en metales. La primera tiene que ver con la sostenibilidad, cuando los materiales de carbono se obtienen a partir de biomasa. La segunda está relacionada con el precio, ya que los metales preciosos son mucho más caros que los materiales carbonosos. Los carbocatálisis basados en grafeno incorporan los centros activos en su elevada superficie mediante diferentes modificaciones, evitando el uso de metales, por lo que han sido muy estudiados en los últimos años.<sup>[51,93-95]</sup>

*Grafeno en fotocatalisis*

Tradicionalmente la fotocatalisis ha ido encaminada a la degradación de compuestos orgánicos contaminantes no biodegradables presentes en agua. En fotocatalisis un sólido semiconductor capaz de absorber radiación ultravioleta o visible convierte la energía luminosa en energía química a través de un proceso de separación de cargas. Los electrones ( $e^-$ ) promocionados tras la absorción de un fotón se encuentran en un nivel de energía elevado y pueden producir procesos de reducción, mientras que el hueco electrónico positivo ( $h^+$ ) se encuentra en un nivel energético de baja energía y es capaz de oxidar sustratos aceptando electrones. La Figura 1.17 muestra la operación de un fotocatalizador y cómo este puede promover procesos de oxidación y reducción al absorber un fotón.



**Figura 1.17** Esquema general de una partícula de fotocatalizador y los procesos que puede generar tras absorción de luz (energía mayor a su ancho de banda) y promoción de electrones de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB). Para que un fotocatalizador sea capaz de reducir la molécula de agua a  $H_2$  y oxidarla a  $O_2$  (“water splitting”), el nivel más bajo de la CB debe ser más negativo que el potencial redox de  $H^+/H_2$  (0 V vs NHE, pH =0), mientras que el nivel más alto de la VB debe ser más positivo que el potencial redox de  $O_2/H_2O$  (1.23 V).

Más recientemente la fotocatalisis se está encaminando hacia la preparación de combustibles alternativos a los combustibles fósiles.<sup>[96]</sup> En esta aplicación, el

## Capítulo 1

fotocatalizador tiene que ser capaz de operar absorbiendo luz solar. La luz solar que alcanza la superficie de la tierra posee una pequeña proporción entorno al 4 % de luz ultravioleta entre 400 y 360 nm y una proporción mucho mayor entrono al 48 % de luz de longitud de onda en la zona del visible.<sup>[97]</sup> Como consecuencia de que las sociedades modernas se basan en el consumo masivo de energía y que actualmente esta energía proviene en un porcentaje de aproximadamente del 80 % de combustibles fósiles existe un interés en desarrollar formas alternativas de energías que sean sostenibles.<sup>[96]</sup> El consumo de combustibles fósiles no podrá cubrir la demanda de energía de la sociedad en un futuro debido al previsible incremento del consumo. Además, los recursos de estas energías irán sufriendo merma gradualmente y eventualmente podrán llegar a agotarse. En tercer lugar, el mantenimiento del esquema actual del consumo de energía está afectando a la composición de la atmósfera terrestre y se considera uno de los responsables del cambio climático que se está produciendo. Todas estas consideraciones llevan a la necesidad del empleo de fuentes alternativas de energías que sean limpias e inagotables y que puedan cubrir las demandas presentes y futuras de la sociedad. En este sentido se considera que la luz solar podría ser una alternativa viable como fuente primaria de energía si se desarrollaran formas eficientes de almacenamiento de energía solar como, por ejemplo, en baterías de ion-Li. Los principales problemas asociados al empleo de energía solar como fuente primaria de energía son la baja densidad de la misma y la existencia de ciclos de día y noche e influencia de las condiciones meteorológicas que requieren del almacenamiento masivo de la energía solar en vectores que acumulen esta energía y la liberen bajo demanda. Una posibilidad para acumular esta energía sería en acumuladores eléctricos pero también podría ser en compuestos químicos que tras su preparación liberaran la energía del sol mediante una reacción, generalmente reacción de oxidación con oxígeno del aire. Se ha acuñado el término “combustibles solares” para indicar compuestos simples que podrían prepararse mediante fotocátalisis a partir de luz

solar y que servirían para acumular esta energía solar.<sup>[98]</sup> De los combustibles solares el más importante es el hidrógeno que provendría de la reducción fotocatalítica del agua. El empleo de hidrógeno como vector de energía no produciría contaminación alguna, particularmente cuando este compuesto sufre oxidación en una pila de combustible a temperaturas moderadas. Sin embargo, existen varios cuellos de botella que impiden el desarrollo masivo del hidrógeno como vector de energía. Entre ellos se encuentra el desarrollo de fotocatalizadores más eficientes que conviertan la energía solar en hidrógeno a partir de la ruptura de la molécula de agua. En este contexto, se ha estudiado en los últimos años la posibilidad de emplear grafeno en el desarrollo de fotocatalizadores para la generación de hidrógeno a partir del agua.<sup>[99]</sup>

En fotocatalisis el grafeno puede actuar de dos formas. Por una parte, se ha empleado como sustrato de elevada área superficial para soportar otros fotocatalizadores inorgánicos clásicos, como por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ <sup>[100]</sup> o  $\text{CdS}$ .<sup>[101]</sup> En este caso, además de mejorar la dispersión del material soportado, la elevada conductividad del grafeno hace que los electrones promovidos a la CB del fotocatalizador puedan moverse a través de la lámina de grafeno, disminuyendo la recombinación y mejorando la separación de cargas, lo cual aumenta la actividad fotocatalítica del semiconductor soportado. Por otra parte, los materiales basados en grafeno pueden también poseer propiedades semiconductoras y actuar como fotocatalizadores en sí mismos, presentando así las ventajas de los carbocatalizadores mencionadas anteriormente. De este modo, se ha descrito recientemente que el óxido de grafeno y otros tipos de materiales de carbono pueden actuar como fotocatalizadores y son capaces de generar hidrógeno a partir del agua.<sup>[102]</sup> Sin embargo, el óxido de grafeno sólo actúa cuando es iluminado con luz ultravioleta, por lo que sería deseable desarrollar otros materiales grafénicos que actúen en un rango más amplio del espectro solar. Dos capítulos de la presente tesis doctoral (capítulos 5 y 6) van encaminados justamente a la obtención de hidrógeno

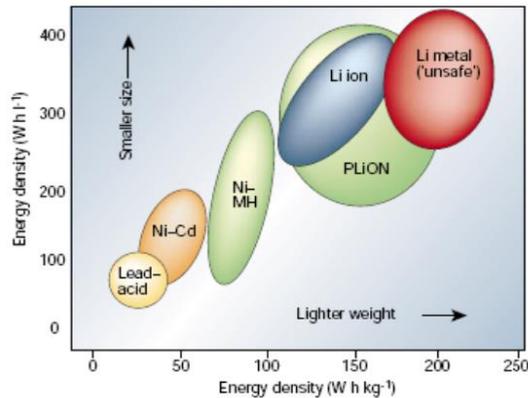
mediante el empleo de óxido de grafeno sensibilizado con colorantes y grafeno dopado como fotocatalizadores. Se ha descrito que, como consecuencia de la nula anchura de banda, el grafeno no presenta actividad como fotocatalizador. Sin embargo, la presencia de “defectos” (por dopaje o funcionalización) convierte al grafeno en semiconductor, lo cual origina actividad fotocatalítica.<sup>[102]</sup>

### 1.4.5 Almacenamiento de energía

Como se ha comentado, la creciente demanda global de energía así como la actual preocupación en la limitación de suministro de los combustibles fósiles han promovido la necesidad de considerar las energías renovables a gran escala. Esto ha fomentado el desarrollo de sistemas con el objeto de almacenar la energía generada por estas fuentes primarias para el uso de esa energía en transporte. Los materiales basados en grafeno se consideran prometedores como nuevos materiales de electrodo para estos sistemas de almacenamiento de energía. Estos materiales carbonosos se han aplicado tanto en supercondensadores como en pilas de combustible y baterías de ion-Li, pero es especialmente en este último campo donde ha habido una intensa investigación en los últimos años.

#### *Grafeno en baterías de ion-Li*

De entre los sistemas de baterías comerciales actuales, dada su elevada densidad energética volumétrica y gravimétrica, las baterías de ion-Li superan a los otros sistemas de almacenamiento de energía (Figura 1.18),<sup>[103]</sup> de ahí que sean las más usadas en los aparatos electrónicos portátiles y las mejor posicionadas para ser usadas en los futuros vehículos eléctricos.

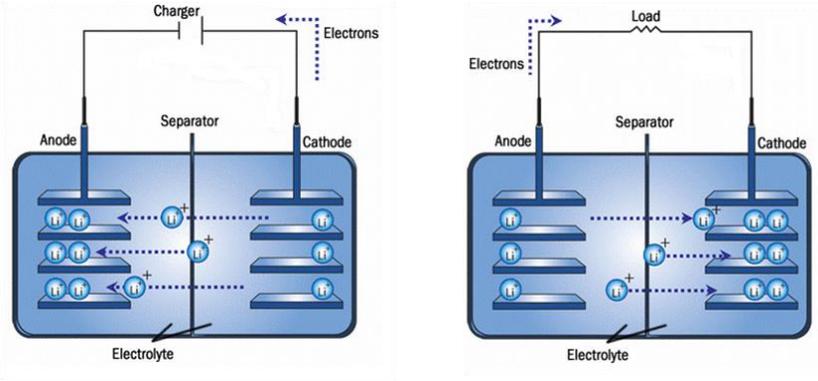


**Figura 1.18** Comparación de las baterías recargables más comunes en términos de densidad energética volumétrica y gravimétrica.<sup>[103]</sup>

El motivo de usar una batería basada en litio metálico como ánodo o electrodo negativo se debe al hecho de que el litio es el metal más ligero ( $0.53 \text{ g cm}^{-3}$ ) y más electropositivo ( $-3.04 \text{ V vs SHE}$ ). Así, en las primeras baterías recargables de litio, se empleó litio metálico como ánodo. Sin embargo, la corrosión de este metal, el aumento de temperatura y la formación de dendritas derivadas de los procesos de carga y descarga creó numerosos problemas de seguridad. Las baterías de litio fueron reemplazadas por las baterías de ion-Li recargables (la primera fue comercializada por Sony en 1991), en las que el litio metal se sustituyó por materiales carbonosos para obtener un comportamiento más estable.

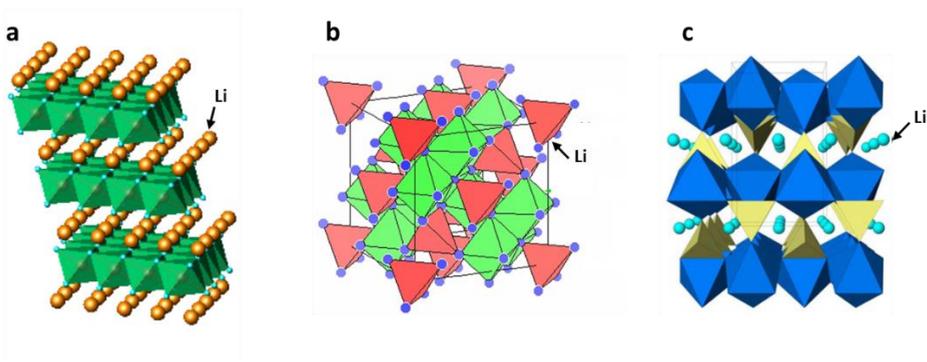
Una batería de ion-Li es una celda electroquímica en la que los iones Li se mueven entre ánodo y cátodo, a través de un electrolito orgánico que contiene una sal inorgánica disuelta. Las baterías de ion-Li no pueden funcionar con electrolitos acuosos, ya que se descompondrían debido a los altos voltajes de corte (unos  $4 \text{ V}$ ). El concepto principal para las baterías de ion-Li está basado en la reacción de intercalación. Esta intercalación de iones Li va acompañada por una reacción redox

espontánea en los electrodos y, como resultado, los electrones fluyen a través de un circuito externo (Figura 1.19).



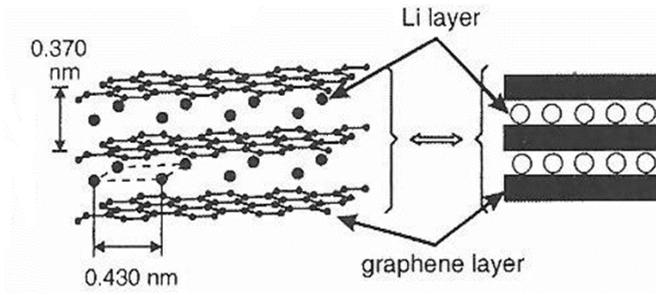
**Figura 1.19** Esquema de los procesos de carga (izquierda) y descarga (derecha) en una batería de ion-Li.

Los materiales catódicos más estudiados se basan en óxidos de metales de transición y, según su estructura cristalina, incluyen óxidos laminares, espinelas y óxidos con polianiones. Tres ejemplos importantes de estas estructuras serían  $\text{LiCoO}_2$  (el más empleado en baterías de ion-Li comerciales),<sup>[104]</sup>  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,<sup>[105]</sup> y  $\text{LiFePO}_4$ ,<sup>[106]</sup> respectivamente (Figura 1.20).



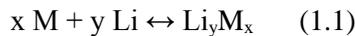
**Figura 1.20** Estructuras de tres materiales catódicos muy estudiados en baterías de ion-Li, mostrándose la posición de los iones Li : (a) estructura laminar de  $\text{LiCoO}_2$ , (b) estructura cúbica espinela de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y (c) estructura olivina de  $\text{LiFePO}_4$ .<sup>[104-106]</sup>

Como electrolitos se suelen emplear carbonatos orgánicos lineales, como el dietil carbonato o dimetoxietano y carbonatos orgánicos cíclicos como el carbonato de etileno o carbonato de propileno que contienen una sal de litio disuelta (típicamente  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$  o  $\text{LiBF}_4$ ). Como ánodos se han empleado materiales carbonosos, metales que forman aleaciones con el litio u óxidos metálicos. El grafito o el carbón duro son los materiales anódicos empleados normalmente en las baterías de ion-Li comerciales debido a su bajo coste y elevada estabilidad. La distancia interlaminar de 0.34 nm en el grafito proporciona el lugar ideal para la intercalación de litio (Figura 1.21). Así, los átomos de litio pueden residir entre láminas  $\text{C}_6$  para formar  $\text{LiC}_6$ , lo cual conlleva una capacidad gravimétrica de  $372 \text{ mAhg}^{-1}$ .

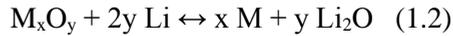


**Figura 1.21** Ordenamiento interlamilar de los iones litio intercalados en el grafito ( $\text{LiC}_6$ ).

En el carbón duro los iones litio se colocan no sólo entre las láminas de grafito, sino también en las grietas entre cristales. Como resultado, los carbones duros aceptan más litio que el grafito y consecuentemente tienen mayores capacidades. No obstante, la principal limitación de los materiales carbonosos sigue siendo su baja capacidad gravimétrica y volumétrica. Otro tipo de materiales anódicos que proporcionan unas capacidades energéticas muy superiores a los carbones son ciertos metales capaces de formar aleaciones con el litio de una manera reversible (Ecuación 1.1).

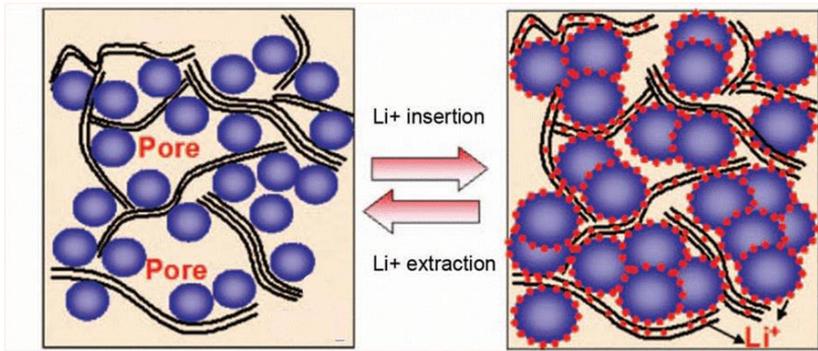


Estos metales incluyen aluminio, silicio, estaño o zinc.<sup>[107]</sup> Sin embargo, la formación de aleaciones está asociada con una gran expansión volumétrica que resulta en la pulverización del ánodo con el ciclado prolongado. En el año 2000 Tarascón y colaboradores presentaron una nueva forma de incorporación del litio en el ánodo usando óxidos de metales de transición.<sup>[108]</sup> El mecanismo propuesto, conocido como reacción de conversión (Ecuación 1.2), consiste en el almacenamiento de litio como óxido de litio mientras que el óxido del metal de transición forma dominios metálicos.



Estos óxidos de metales de transición  $M_xO_y$  ( $M= Fe, Co, Ni, Cu, Ti, Sn, Mo$ ) pueden exhibir capacidades tres veces superiores a la del grafito.<sup>[109]</sup> Sin embargo, los cambios estructurales que ocurren durante la carga y descarga dan lugar a importantes variaciones en el volumen y la estructura del cristal lo cual produce un descenso rápido en la capacidad energética.

En los últimos años se han seguido dos estrategias principales para solventar estos problemas de estabilidad de los óxidos metálicos anódicos. Por un lado el empleo de nanoestructuras aumenta la velocidad de reacción con el litio (distancias de transporte más cortas), el área de contacto con el electrolito y disminuye los cambios estructurales. Por otro lado el uso de ciertos aditivos mejora la conductividad, disminuye la resistencia eléctrica y reduce la tensión mecánica de los procesos de carga y descarga. Los aditivos más empleados son distintos tipos de carbonos que se añaden a fin de favorecer el contacto íntimo con el óxido metálico. Una evolución lógica para el empleo de materiales carbonosos como aditivos para baterías de ion-Li ha sido el empleo de grafeno, que presentaría las mejoras de un óptimo empleo de todos los carbonos, una mayor área superficial y una mayor interacción con el óxido metálico (Figura 1.22). Además, la combinación de nanomateriales con láminas micrométricas de grafeno es una forma efectiva de aumentar la densidad de empaquetamiento del electrodo. Esta mejora en el rendimiento debido a una mayor conductividad eléctrica del electrodo y dispersión del óxido metálico activo por combinación con grafeno ha sido demostrada en varios casos como, por ejemplo, para  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Co_3O_4$  o  $Fe_3O_4$ .<sup>[110-113]</sup>



**Figura 1.22** Ilustración de un material híbrido compuesto de láminas de grafeno y nanopartículas de óxido metálico durante la inserción y extracción de iones litio.

Dos capítulos de la presente tesis doctoral (capítulos 3 y 4) van a describir materiales híbridos de óxidos metálicos junto con materiales carbonosos constituidos por grafeno de diferente naturaleza. El fin que se persigue en esta línea es triple y consiste en mantener la capacidad de carga y por tanto la energía de la batería por unidad de peso, mejorar el comportamiento de la batería en ciclos consecutivos, y por tanto prolongar el tiempo de vida útil del dispositivo y utilizar óxidos metálicos que sean abundantes y fácilmente asequibles. En este sentido metales de la primera capa de transición tales como Fe, Co, Mn y Ni son los más adecuados.

A continuación se detallan los objetivos específicos de la presente tesis doctoral que tiene como nexo de unión la aplicación de grafeno en procesos de almacenamiento y generación de energía.

## 1.5 Referencias

- [1] H.P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, *Carbon* **1986**, 24, 241.
- [2] B.C. Wang, H.W. Wang, J.C. Chang, H.C. Tso, Y.M. Chou, *J Mol Struct Theochem* **2001**, 540, 171.
- [3] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat Mater* **2007**, 6, 183.
- [4] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, 321, 385.
- [5] R. Nair, P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, T. Booth, T. Stauber, N. Peres, A. Geim, *Science* **2008**, 320, 1308.
- [6] S.Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. RiKim, Y.I. Song, Y.J. Kim, et al, *Nat Nanotechnol* **2010**, 5, 574.
- [7] X. Wang, L. Zhi, K. Mullen, *Nano Lett* **2007**, 8, 323.
- [8] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N.D. Robinson, *ACS Nano* **2010**, 4, 637.
- [9] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim, *Phys Rev Lett* **2008**, 100, 16602.
- [10] A.H.C. Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Rev Mod Phys* **2009**, 81, 109.
- [11] L. Liu, J. Park, D. Siegel, K. McCarty, K. Clark, W. Deng, L. Basile, J.C. Idrobo, A. Li, G. Gu, *Science* **2014**, 343, 163.
- [12] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett* **2008**, 8, 902.
- [13] X. Li, W. Cai, J. Am, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Science* **2009**, 324, 1312.
- [14] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, *Nat Chem* **2009**, 1, 403.
- [15] B. Das, M.V. Reddy, C. Krishnamoorthi, S. Tripathy, R. Mahendiran, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, *Electrochim Acta* **2009**, 54, 3360.

## Capítulo 1

- [16] M.V. Reddy, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, *J Power Sources* **2010**, *195*, 5768.
- [17] M. Latorre-Sanchez, P. Atienzar, G. Abellan, M. Puche, V. Fornes, A. Ribera, H. Garcia, *Carbon* **2012**, *50*, 518.
- [18] J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov, U. Kaiser, J.C. Meyer, *Phys Rev Lett* **2011**, *106*, 105505.
- [19] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P.K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai, *Science* **2009**, *324*, 768.
- [20] X. Chen, D. He, S. Mu, *Progr Chem* **2013**, *25*, 1292.
- [21] X. Chen, L. Wan, J. Huang, L. Ouyang, M. Zhu, Z. Guo, X. Yu, *Carbon* **2013**, *68*, 462.
- [22] H. Wang, Y. Zhou, D. Wu, L. Liao, S. Zhao, H. Peng, Z. Liu, *Small* **2013**, *9*, 1316.
- [23] R. Li, Z. Wei, X. Gou, W. Xuc, *RSC Adv* **2013**, *3*, 9978.
- [24] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 205.
- [25] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, et al, *Science* **2004**, *306*, 666.
- [26] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, et al, *Solid State Commun* **2008**, *146*, 351.
- [27] T. Taychatanapat, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, *Nat Physics* **2011**, *7*, 621.
- [28] C.N.R. Rao, A.K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew Chem Int Ed* **2009**, *48*, 7752.
- [29] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, *Prog Mater Sci* **2012**, *57*, 1061.
- [30] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, *Carbon* **2010**, *48*, 2127.

- [31] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim, *Chem Rev* **2012**, *112*, 6156.
- [32] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew Chem Int Ed* **2012**, *51*, 7640.
- [33] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, *Prog Mater Sci* **2011**, *56*, 1178.
- [34] S. Park, R.S. Ruoff, *Nat Nanotechnol* **2009**, *4*, 217.
- [35] D. Li, R.B. Kaner, *Science* **2008**, *320*, 1170.
- [36] M. Losurdo, M.M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, *Phys Chem Chem Phys* **2011**, *13*, 20836.
- [37] D. Wei, B. Wu, Y. Guo, G. Yu, Y. Liu, *Acc Chem Res* **2013**, *46*, 106.
- [38] P.V. Shvets, J.M. Soon, A. Verger, A.N. Obraztsov, *J Nanoelectron Optoelectron* **2013**, *8*, 46.
- [39] R. Muñoz, C. Gómez-Aleixandre, *Chem Vap Deposition* **2013**, *19*, 1.
- [40] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, *Acc Chem Res* **2013**, *46*, 2329.
- [41] L. Wang, X. Zhang, H. L. W. Chan, F. Yan, F. Ding, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 4476.
- [42] A.W. Robertson, J.H. Warner, *Nano Lett* **2011**, *11*, 1182.
- [43] A.T. Murdock, A. Koos, T.B. Britton, L. Houben, T. Batten, T. Zhang, A.J. Wilkinson, R.E. Dunin-Borkowski, C.E. Lekka, N. Grobert, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1351.
- [44] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J Am Chem Soc* **1958**, *80*, 1339.
- [45] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806.
- [46] A. Ciesielski, P. Samori, *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 381.
- [47] S. Zhang, M.S. Miran, A. Ikoma, K. Dokko, M. Watanabe, *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 1690.

## Capítulo 1

- [48] P. Bhunia, E. Hwang, Y. Yoon, E. Lee, S. Seo, H. Lee, *Chem Eur J* **2012**, *18*, 12207.
- [49] J.M. Delgado, E. Sánchez, P. Atienzar, A. Primo, H. García, Patente *WO2013117780A1*, **2013**.
- [50] A. Primo, P. Atienzar, E. Sánchez, J.M. Delgado, H. García, *Chem Commun* **2012**, *48*, 9254.
- [51] S. Navalón, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. García, *Chem Rev* **2014**, *114*, 6179.
- [52] A. Primo, E. Sánchez, J.M. Delgado, H. García, *Carbon* **2014**, *68*, 777.
- [53] A. Primo, A. Forneli, A. Corma, H. García, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2207.
- [54] C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari, H. García, *Chem Eur J* **2014**, *20*, 187.
- [55] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys Rev B* **2001**, *64*, 075414.
- [56] M.A. Tamor, W.C. Vassell, *J Appl Phys* **1994**, *76*, 3823.
- [57] J.T. Titantah, D.Lamoen, *Diamond Relat Mater* **2007**, *16*, 581.
- [58] A. Arenillas, T.C. Drage, K. Smith, C.E. Snape, *J Anal Appl Pyrolysis* **2005**, *74*, 518.
- [59] M. Latorre-Sánchez, A. Primo, H. García, *J Mater Chem* **2012**, *22*, 21373.
- [60] A. Dhakshinamoorthy, A. Primo, P. Concepcion, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem Eur J* **2013**, *19*, 7547.
- [61] M. Latorre-Sánchez, A. Primo, H. García, *Angew Chem Int Ed* **2013**, *52*, 11813.
- [62] T.S. Sreeprasad, V. Berry, *Small* **2013**, *9*, 341.
- [63] S.Z. Zu, B.H. Han, *J Phys Chem C* **2009**, *113*, 13651.
- [64] D. Chen, X. Wang, T. Liu, X. Wang, J. Li, *ACS Appl Mater Interfaces* **2010**, *2*, 2005.
- [65] H. Bai, C. Li, G. Shi, *Adv Mater* **2011**, *23*, 1089.
- [66] X. Liang, Z. Fu, S.Y. Chou, *Nano Lett* **2007**, *7*, 3840.

- [67] Y. Wu, Y.M. Lin, A.A. Bol, K.A. Jenkins, F. Xia, D.B. Farmer, Y. Zhu, P. Avouris, *Nature* **2011**, 472, 74.
- [68] Y.M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, *Science* **2010**, 327, 662.
- [69] Y. Zheng, G.X. Ni, C.T. Toh, M.G. Zeng, S.T. Chen, K. Yao, B. Ozyilmaz, *Appl Phys Lett* **2009**, 94, 163505.
- [70] S. Wang, J. Pu, D. Chan, B.J. Cho, K.P. Loh, *Appl Phys Lett* **2010**, 96, 143109.
- [71] X.D. Zhuang, Y. Chen, G. Liu, P. Li, C. Zhu, E. Kang, K. Noeh, B. Zhang, J. Zhu, Y.X. Li, *Adv Mater* **2010**, 22, 1731.
- [72] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Kim, Y.I. Song, *Nat Nanotechnol* **2010**, 5, 574.
- [73] J. Wu, M. Agrawal, H.A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans, *ACS Nano* **2009**, 4, 43.
- [74] Q. Bao, H. Zhang, Y. Wang, Z. Ni, Y. Yan, Z.X. Shen, K.P. Loh, D.Y. Tang, *Adv Funct Mater* **2009**, 19, 3077.
- [75] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. Ferrari, *Nat Photonics* **2010**, 4, 611.
- [76] L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C.W. Schlenker, K. Ryu, M.E. Thompson, C. Zhou, *ACS Nano* **2010**, 4, 2865.
- [77] Z.Y. Yin, S.X. Wu, X.Z. Zhou, X. Huang, Q.C. Zhang, F. Boey, H. Zhang, *Small* **2010**, 6, 307.
- [78] X. Wang, L.J. Zhi, K. Mullen, *Nano Lett* **2008**, 8, 323.
- [79] Z. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, X. Zhang, W. Sun, Y. Chen, *Adv Mater* **2008**, 20, 3924.
- [80] N.L. Yang, J. Zhai, D. Wang, Y.S. Chen, L. Jiang, *ACS Nano* **2010**, 4, 887.
- [81] C.X. Guo, H.B. Yang, Z.M. Shen, Z.S. Lu, Q.L. Song, C.M. Li, *Angew Chem Int Ed* **2010**, 49, 3014.
- [82] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. Ferrari, *Nat Photonics* **2010**, 4, 611.

## Capítulo 1

- [83] Z.J. Wang, X.Z. Zhou, J. Zhang, F. Boey, H. Zhang, *J Phys Chem C* **2009**, *113*, 14071.
- [84] G.P. Keeley, A. O'Neill, N. McEvoy, N. Peltekis, J.N. Coleman, G.S. Duesberg, *J Mater Chem* **2010**, *20*, 7864.
- [85] K.F. Zhou, Y.H. Zhu, X.L. Yang, J. Luo, C.Z. Li, S.R. Luan, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 3055.
- [86] W. Hong, H. Bai, Y. Xu, Z. Yao, Z. Gu, G. Shi, *J Phys Chem C* **2010**, *114*, 1822.
- [87] Y. Wen, F. Xing, S. He, S. Song, L. Wang, Y. Long, D. Li, C. Fan, *Chem Commun* **2010**, *46*, 2596.
- [88] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, *Nat Mater* **2007**, *6*, 652.
- [89] X. Dong, Y. Shi, W. Huang, P. Chen, L.J. Li, *Adv Mater* **2010**, *22*, 1649.
- [90] Y. Ohno, K. Maehashi, Y. Yamashiro, K. Matsumoto, *Nano Lett* **2009**, *9*, 3318.
- [91] N. Mohanty, V. Berry, *Nano Lett* **2008**, *8*, 4469.
- [92] T. Cohen-Karni, Q. Qing, Q. Li, Y. Fang, C. M. Lieber, *Nano Lett* **2010**, *10*, 1098.
- [93] D. R. Dreyer, H.-P. Jia, C. W. Bielawski, *Angew Chem Int Ed* **2010**, *49*, 6813.
- [94] J. Long, X. Xie, J. Xu, Q. Gu, L. Chen, X. Wang, *ACS Catal* **2012**, *2*, 622.
- [95] X.H. Li, M. Antonietti, *Angew Chem Int Ed* **2013**, *52*, 4572.
- [96] L. Hammarstroim, S. Hammes-Schiffer, *Acc Chem Res* **2009**, *42*, 1859.
- [97] D. Moyal, L. Duteil, *Eur J. Dermatol* **2002**, *12*, 2.
- [98] G. Centi, S. Perathoner, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 195.
- [99] Q. Xiang, J. Yu, *J Phys Chem Lett* **2013**, *4*, 753.
- [100] L.L. Tan, S.P. Chai, A.R. Mohamed, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1868.

- [101] Q. Li, B. Guo, J. Yu, J. Ran, B. Zhang, H. Yan, J.R. Gong, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 10878.
- [102] G. Xie, K. Zhang, B. Guo, Q. Liu, L. Fang, J.R. Gong, *Adv Mater* **2013**, *25*, 3820.
- [103] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359.
- [104] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mater Res Bull* **1980**, *15*, 783.
- [105] L. Chen, J. Schoonman, *Solid State Ionics* **1993**, *67*, 17.
- [106] H. Huang, S.C. Yin, L.F. Nazar, *Electrochem Solid State Lett*, **2001**, *4*, A170.
- [107] A.N. Dey, *J Electrochem Soc* **1971**, *118*, 1547.
- [108] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature* **2000**, *407*, 496.
- [109] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacin, *Adv Mater* **2010**, *22*, E170.
- [110] S.M. Paek, E. Yoo, I. Honma, *Nano Lett* **2009**, *9*, 72.
- [111] D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, et al, *ACS Nano* **2009**, *3*, 907.
- [112] Z.S. Wu, W.C. Ren, L. Wen, L.B. Gao, J.P. Zhao, Z.P. Chen, et al, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3187.
- [113] G.M. Zhou, D.W. Wang, F. Li, L.L. Zhang, N. Li, Z.S. Wu, et al, *Chem Mater* **2010**, *22*, 5306.



## *Capítulo 2*

---



## ***2. Objetivos***

---

Tal como se ha indicado en la introducción nuestro grupo de investigación ha venido desarrollando en los últimos años métodos de síntesis innovadores de películas de grafeno y grafenos dopados obtenidos por pirólisis de polímeros naturales, que son considerados desechos provenientes de la biomasa. Además, se ha estado trabajando en combinaciones de estos grafenos o óxidos de grafeno proveniente de grafito con nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos (materiales híbridos orgánico/inorgánico). Continuando con esta línea de investigación, el objetivo general de la presente tesis doctoral es la preparación de nanomateriales grafénicos para su aplicación en dispositivos relacionados con nuevas fuentes de energía, tales como fotocatalizadores para la generación de hidrógeno, ánodos para baterías de ion-litio o sistemas fotovoltaicos basados en heterouniones p-n.

De una forma más específica los objetivos de la presente tesis doctoral son los siguientes:

1. Preparación de materiales híbridos entre el óxido de grafeno que posee cargas negativas en suspensión y materiales inorgánicos a base de hidróxidos metálicos que poseen cargas positivas, como las hidrotalcitas. Tras la preparación de estos materiales y su caracterización se procederá a la utilización de los mismos como ánodos en baterías de ion-Li, tras ser sometidos a tratamiento térmico a fin de producir la deshidratación y reestructuración de estos materiales.
2. La preparación de un material híbrido a base de grafeno y óxido de hierro para su empleo como ánodo en baterías de ion-Li. Se determinará las prestaciones de estos materiales como ánodo respecto a su capacidad de almacenar carga y a la estabilidad de los mismos frente a ciclos de carga y descarga.

## Capítulo 2

3. Preparación de un fotocatalizador para la generación de hidrógeno a partir de mezclas metanol-agua que posea respuesta en el visible y cuyo semiconductor sea óxido de grafeno. Se pretende establecer la posibilidad de sensibilizar el óxido de grafeno mediante el empleo de colorantes. Además se evaluará la estabilidad de estos materiales para periodos de operación largos.

4. Preparación mediante dopado con fósforo de un grafeno que posea comportamiento como semiconductor y que, por tanto, exhiba capacidad de generación de hidrógeno a partir del agua en presencia de agentes sacrificiales dadores de electrones. Se evaluará la influencia que ejercen el dador de electrones y la deposición de platino en la actividad fotocatalítica del sistema.

5. Preparación de una heteroestructura p-n mediante solapamiento de dos películas de grafeno dopado que posean carácter de semiconductor “p” y “n”. Se presentarán evidencias basadas en fotodeposición de nanopartículas y la medida de respuesta fotovoltaica que apoyen el funcionamiento de la heterounión.

La presente tesis doctoral se ha estructurado de manera que cada uno de los objetivos indicados se ha desarrollado en un capítulo independiente. El objetivo general de este estudio ha sido la investigación sobre grafeno y nanomateriales derivados buscando aplicaciones de estos materiales más allá de la microelectrónica. En el caso de que los resultados que se obtengan sean exitosos se espera poder conseguir nuevos materiales a base de grafeno que puedan tener aplicación en campos emergentes como son nuevas generaciones de baterías de ion-Li o conversión de energía solar en energía eléctrica o en hidrógeno, que pueda ser empleado como un vector de energía. Todos estos campos son de una gran actualidad e impacto económico y pueden llevar a avances notables como sería el desarrollo de baterías de mayor capacidad de almacenamiento de carga y más

duraderas o la generación de hidrógeno a partir de agua o fotocorriente a partir de luz solar empleando materiales a base de carbono sin contener metales.



## *Capítulo 3*

---



### ***3. Síntesis de un material híbrido constituido por óxido mixto de Ni/Mn con grafeno y su uso en baterías de ion-Li***

---

#### **3.1 Introducción**

Los materiales híbridos (orgánico/inorgánico) encuentran muchas aplicaciones debido a que sus propiedades combinan las de los sólidos inorgánicos, tales como durabilidad mecánica, estabilidad e inercia química con otras introducidas por el componente orgánico, tales como funcionalidad, capacidad de ser derivatizadas por síntesis y adaptabilidad.<sup>[1]</sup> Recientemente, el grafeno y materiales relacionados han sido objeto de una gran atención debido a su alta conductividad eléctrica, elevado módulo de Young y la posibilidad de ajustar ciertas propiedades mediante modificación química.<sup>[2-4]</sup>

Existen muchos materiales híbridos que están constituidos por la combinación de óxidos inorgánicos y carbón activo.<sup>[5]</sup> Entre las posibles aplicaciones de estos sólidos inorgánicos conteniendo carbón aquellas relacionadas con su capacidad de almacenar energía como, por ejemplo, en supercondensadores y en baterías de ion-Li son de gran importancia en la actualidad.<sup>[6-9]</sup> Además este tipo de híbridos tiene un gran potencial en áreas como la catálisis y composites para ingeniería.

Las hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares (LDHs) son una familia de materiales inorgánicos laminares de composición general  $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_x(OH)_2] (X^{n-})_{x/n} m H_2O$ , donde  $M^{+2}$  y  $M^{+3}$  pueden ser variados seleccionando una amplia variedad de iones metálicos divalentes y trivalentes (normalmente  $M^{+2} = Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}$  mientras que  $M^{+3} = Al^{+3}, Mn^{+3}, Fe^{+3}, Co^{+3}$ ).<sup>[10]</sup> El exceso de carga originado por el metal trivalente es compensado por un anión orgánico o inorgánico,  $X^{n-}$ . La estructura tridimensional de los LDH puede ser considerada como láminas cargadas positivamente con aniones interlaminares débilmente enlazados compensado cargas.

### Capítulo 3

Considerando la morfología especial del óxido de grafeno (OG) constituida por láminas de espesor subnanométrico así como el hecho de que estas láminas soportan cargas negativas, sería posible que suspensiones coloidales de estos materiales a base de carbono pudieran ser adecuadas en la preparación de materiales híbridos con LDH, los cuales soportan cargas positivas. De esta manera, cabría la posibilidad de obtener un material híbrido donde exista un contacto íntimo entre láminas de OG negativas y lamelas de LDH positivas.

En el presente capítulo se describe un procedimiento conveniente de preparación de estos tipos de materiales híbridos LDH/OG basado en la precipitación, seguida de pirólisis de un material compuesto de un hidróxido doble laminar de Ni/Mn (NiMn-LDH) y OG que se convierte tras el tratamiento térmico en otro material híbrido  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ /grafeno. Las propiedades conductoras y respuesta electroquímica del material resultante se deben a la presencia de grafeno y al componente inorgánico, respectivamente. El interés de este material híbrido basado en grafeno se demuestra usándolo como ánodo en baterías de ion-Li.

En la literatura se encuentra descrito el comportamiento electroquímico de  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$  y el de óxidos mixtos relacionados como electrodos negativos en baterías de ion-Li.<sup>[11]</sup> Además de esta aplicación es conocido que el  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$  posee propiedades magnéticas y ópticas, habiéndose estudiado igualmente la actividad catalítica de este óxido mixto así como de otros óxidos mixtos de Ni/Mn en la combustión del propano.<sup>[12,13]</sup> Sin embargo, hasta la fecha, la preparación y el estudio de las propiedades de materiales híbridos formados por grafeno y nanopartículas de  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$  no han sido llevados a cabo.

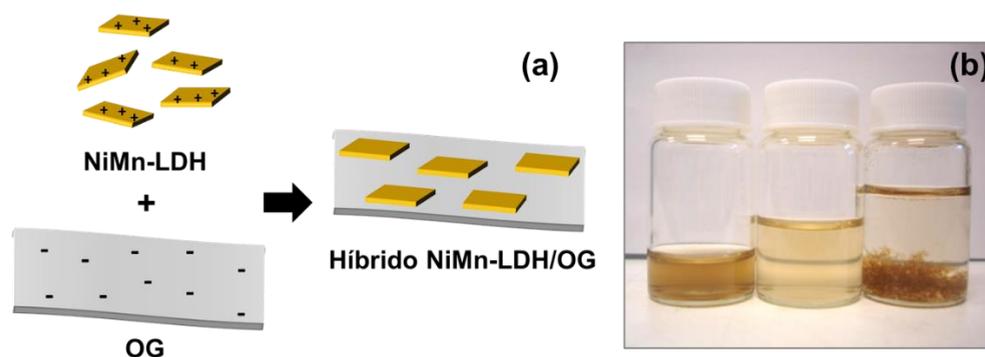
La aportación de nuestro estudio es presentar un método simple de preparación de materiales híbridos donde existe un contacto íntimo del grafeno con un óxido metálico mixto, así como mostrar que la combinación de las propiedades inherentes

al grafeno y al componente inorgánico puede ser de utilidad en campos como las baterías de ion-Li.

### 3.2 Resultados y discusión

Para la preparación del material híbrido se parte de suspensiones coloidales persistentes en medio acuoso de OG y NiMn-LDH en forma de nanoláminas (ver capítulo 8). El punto clave de la síntesis del hidróxido laminar NiMn-LDH empleado aquí es que nuestro procedimiento no requiere de la deslaminación de un sólido preformado. Además, nuestro procedimiento no emplea disolventes, tales como formamida o dimetilformamida.<sup>[14,15]</sup> Cuando una suspensión acuosa de láminas de OG se mezcla con otra conteniendo nanoláminas de NiMn-LDH se produce la precipitación instantánea de un sólido. Se llevaron a cabo varios experimentos para optimizar las proporciones relativas de OG y NiMn-LDH a fin de conseguir un balance de cargas adecuado de acuerdo con la carga iónica de cada componente. La Figura 3.1 muestra un esquema idealizado del material híbrido NiMn-LDH/OG obtenido en la precipitación y resume el método de síntesis. Esta Figura 3.1 muestra igualmente una fotografía de las suspensiones inicial y final a fin de visualizar los cambios que ocurren en la etapa de precipitación.

Tras la síntesis, el material híbrido NiMn-LDH/OG fue sometido a pirólisis a 450 °C en atmósfera de argón a fin de convertir OG en grafeno y las nanoláminas de LDH en nanopartículas de óxido mixto. El material híbrido resultante se empleó en la preparación de un prototipo de batería de ion-Li. Tanto el precipitado de NiMn-LDH/OG como el material resultante de la pirólisis (NiMn/G) fueron caracterizados por termogravimetría, espectroscopía Raman, microscopía electrónica así como medidas de difracción de rayos X y conductividad eléctrica.

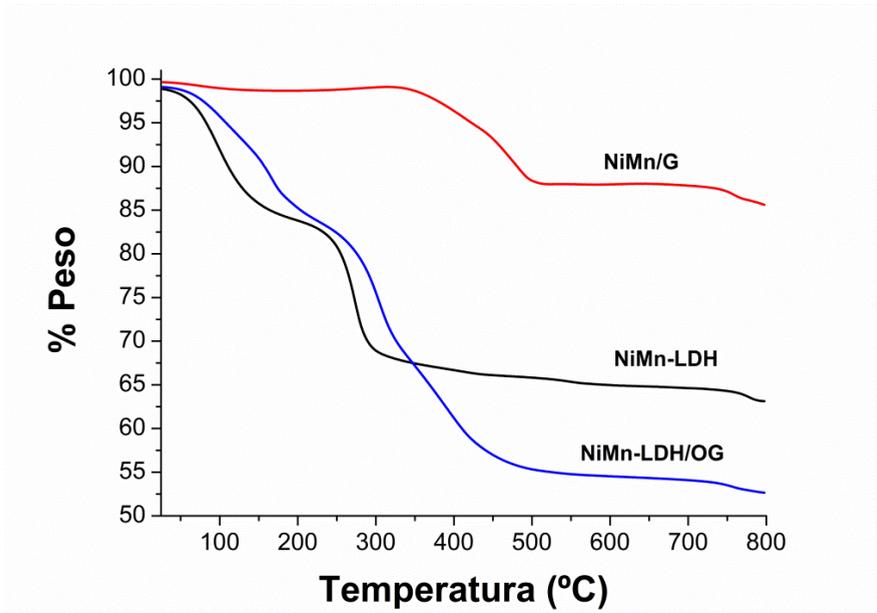


**Figura 3.1** (a) Proceso de preparación y estructura idealizada del material híbrido NiMn-LDH/OG. El esquema enfatiza el tamaño relativo de las láminas y la superficie mayor del OG sobre la cual nanoláminas más pequeñas de NiMn-LDH se encuentran depositadas. (b) fotografía de las dispersiones acuosas de OG (izquierda), NiMn-LDH (centro) y del material híbrido (NiMn-LDH/OG) formado inmediatamente tras mezclar los componentes anteriores.

### 3.2.1 Estudio termogravimétrico

El porcentaje de OG en el material híbrido se puede obtener por comparación del perfil termogravimétrico de NiMn-LDH y NiMn-LDH/OG (Figura 3.2). El sólido NiMn-LDH muestra un perfil termogravimétrico con dos pérdidas consecutivas de agua presentes en LDH como agua fisisorbida (pérdida de peso comprendida entre temperatura ambiente y 200°C), quimisorbida (pérdida de peso entre 200-350°C) y el agua resultante de la deshidroxilación de las láminas (350-500°C). Estas pérdidas de peso corresponden aproximadamente al 36 % del peso inicial; en contraste, el material híbrido NiMn-LDH/OG exhibe las dos pérdidas de peso iniciales observadas igualmente para NiMn-LDH, pero la pérdida de peso total se sitúa en torno a 48 % del valor inicial. Esta diferencia de 12 % en las pérdidas de peso cuando se comparan los perfiles termogravimétricos del material híbrido NiMn-LDH/OG y NiMn-LDH debe corresponder a la combustión del OG y por tanto permite establecer que éste es el porcentaje en peso del OG en el material híbrido.

Tras pirólisis, el material derivado NiMn/G presenta un perfil termogravimétrico notablemente diferente puesto que la desorción de agua se vuelve despreciable y la pérdida de peso ocurre entre 300 y 425 °C atribuible a la combustión del grafeno (13 % en peso). Un pequeño aumento de peso entre 200 y 350 °C podría ser atribuible a oxidación térmica a OG.



**Figura 3.2** Curvas del análisis termogravimétrico obtenidas bajo corriente de aire a una velocidad de barrido de  $10\text{ °C min}^{-1}$  del material NiMn-LDH, NiMn-LDH/OG y NiMn/G. La escala vertical muestra el porcentaje del peso inicial que permanece a la temperatura correspondiente.

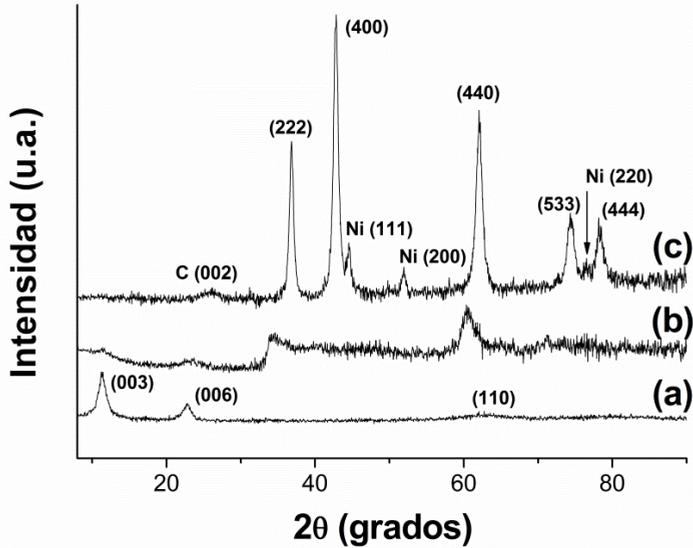
### 3.2.2 Difracción de rayos X

La Figura 3.3 muestra los patrones de difracción de rayos X del óxido mixto laminar puro NiMn-LDH donde se observan los picos característicos a valores de  $2\theta$  de  $12^\circ$  y  $24^\circ$  correspondientes a los picos de difracción de los planos 003 y 006,

### Capítulo 3

respectivamente.<sup>[16]</sup> Esta figura también incluye la difracción de rayos X del material híbrido NiMn-LDH/OG obtenido por precipitación, que corresponde esencialmente a un material amorfo. Los picos de difracción de menor intensidad a valores de  $2\theta$  de  $12^\circ$  y  $24^\circ$  podrían indicar la presencia residual de algunas láminas de NiMn-LDH empaquetadas.

La pirólisis bajo atmósfera inerte del material híbrido NiMn-LDH/OG conduce a la transformación topotáctica de las láminas de LDH, como lo demuestran los cambios en la difracción de rayos X y está de acuerdo con el comportamiento conocido para LDHs. La indexación de los picos en la difracción de rayos X de NiMn/G indica la formación de  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$  y Ni metálico. Los picos característicos de  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$  indican una estructura del tipo sal de roca y coincide con los datos previamente descritos para esta estructura.<sup>[12]</sup> Más sorprendente fue el hecho de que se formaran partículas de Ni metálico en el proceso como se deduce de la observación de los picos característicos en el difractograma a valores de  $2\theta$  de  $44.6^\circ$ ,  $51.8^\circ$  y  $76.7^\circ$ . Aunque la proporción en la cual se forman estas partículas de Ni metálico no puede ser cuantificada por difracción de rayos X, su formación por pirólisis de estructuras LDH conteniendo Ni ha sido descrita en la literatura.<sup>[17]</sup> En nuestro caso proponemos que el entorno reductor debido a la atmósfera inerte y a las láminas de carbono favorece este proceso. La cantidad de Ni metálico presente como partículas dependerá de las condiciones experimentales y de la exposición de la muestra a la atmósfera. Además, se detectó igualmente en el difractograma de rayos X la presencia de un pico poco intenso que indicaría la formación de una estructura grafitica, debido a la aparición del pico característico 002 a  $2\theta = 25.9^\circ$ . Se ha descrito que la pirólisis de sólidos LDH a temperaturas intermedias da lugar también a óxidos metálicos de poca cristalinidad los cuales no pueden ser observados por rayos X.<sup>[18]</sup> Este fenómeno explicaría la discrepancia entre la relación atómica inicial entre Ni/Mn en el material precursor LDH y el material  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$  resultante de la pirólisis.



**Figura 3.3** Difracción de rayos X registrada a temperatura ambiente de: (a) material precursor NiMn-LDH, (b) NiMn-LDH/OG y (c) NiMn/G resultante tras la pirólisis de la muestra anterior.

### 3.2.3 Microscopía electrónica

En un estudio que fue publicado mientras estábamos realizando el trabajo experimental del presente capítulo, Jin y colaboradores describieron la preparación de un material híbrido similar al que estamos presentando en este capítulo, pero en el estudio publicado por Jin el material LDH consistía en una hidrotalcita de Co y Al, utilizando el híbrido en la construcción de un supercondensador.<sup>[19]</sup> Otros autores han descrito la síntesis de OG intercalado entre las láminas de hidróxidos metálicos laminares y la hidrotalcita NiFe-LDH.<sup>[20,21]</sup> En todos estos precedentes se asumió la formación de materiales ordenados bien estructurados con capas alternativas de OG e hidróxido o LDH. Sin embargo, en nuestro caso las imágenes de microscopía

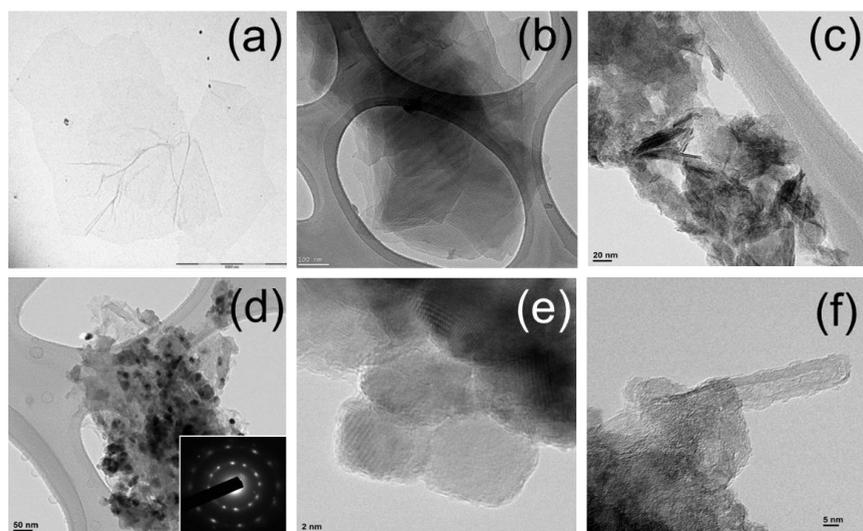
electrónica de transmisión (TEM) indican que el material híbrido no se encuentra ordenado, posiblemente debido a las dimensiones desiguales entre las láminas de OG de longitudes micrométricas (Figura 3.4a) y las nanoláminas menores de NiMn-LDH (Figura 3.4b). Imágenes de TEM del sólido NiMn-LDH/OG precipitado indican que el sólido consiste en láminas grandes de OG encima de las cuales se depositan lamelas de NiMn-LDH de mucho menor tamaño (Figura 3.4c). El hecho más destacable de las imágenes de TEM es el desorden en el empaquetamiento entre NiMn-LDH y OG, debido a esta diferencia de tamaño y contrasta con el ordenamiento asumido en materiales análogos descritos recientemente.<sup>[19-21]</sup> El desorden en la estructura del material híbrido NiMn-LDH/OG que se observa por TEM es compatible con los datos de difracción de rayos X que muestran una baja cristalinidad.

Se llevó a cabo la pirólisis del material híbrido NiMn-LDH/OG a fin de reducir el OG a grafeno y NiMn-LDH a los óxidos mixtos correspondientes. De esta manera se esperaba que el material resultante exhibiera una elevada conductividad impartida por el grafeno además de una respuesta electroquímica debida a la presencia del óxido mixto NiMn. Ambas propiedades, conductividad eléctrica y respuesta electroquímica son necesarias para el uso del material como ánodo en baterías de ion-Li. Los efectos de la pirólisis se pueden observar claramente por TEM. La Figura 3.4d muestra una imagen seleccionada donde se observa que la presencia de nanoláminas de LDH ha desaparecido durante la pirólisis, dando lugar a nanopartículas densas de 20 nm de tamaño promedio, las cuales aparecen con un contraste elevado como manchas incluidas en el residuo carbonoso. La reconstitución de grafeno a partir de OG durante el proceso se demuestra claramente mediante la observación del característico ordenamiento hexagonal en la difracción de electrones de áreas seleccionadas (ver recuadro pequeño en la Figura 3.4d). La magnificación de las partículas inorgánicas mediante TEM de alta resolución (HRTEM) muestra que éstas están recubiertas por una capa de carbono que

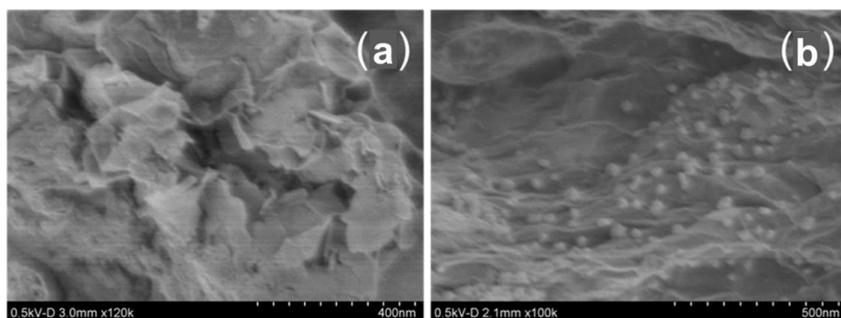
correspondería a grafeno. Parecería que la flexibilidad de las láminas de grafeno permitiría recubrir y envolver algunas de las nanopartículas de  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ . A fin de ilustrar este hecho la Figura 3.4e muestra una imagen de HRTEM de la superficie de nanopartículas inorgánicas donde la presencia de la capa de grafeno puede ser observada. Es interesante indicar que hemos sido capaces de observar en algunas zonas de la muestra la formación de nanotubos de carbono, los cuales podrían haberse originado por el plegamiento de varias láminas de grafeno (Figura 3.4f).

La morfología de las partículas del sólido NiMn-LDH/OG fue estudiada también por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y puede verse en la Figura 3.5a. La imagen correspondiente muestra un material constituido por lamelas corrugadas con aristas redondeadas donde no es posible distinguir fases diferentes. La imagen de FESEM del material tras pirólisis indica que el sólido NiMn/G presenta características morfológicas diferentes respecto a su precursor antes de la pirólisis. Como se puede ver en la Figura 3.5b la pirólisis origina la aparición de nanopartículas pequeñas sobre láminas planas de mayor dimensión, presumiblemente láminas de grafeno.

Por consiguiente, de acuerdo con el estudio de difracción de rayos X y la caracterización por microscopía electrónica el material NiMn/G puede considerarse como constituido por láminas de grafeno reconstituido en contacto íntimo con fases cristalinas de al menos dos sólidos inorgánicos, en las cuales, las nanopartículas de  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$  serían el componente predominante que estarían acompañadas por nanopartículas de Ni metálico.



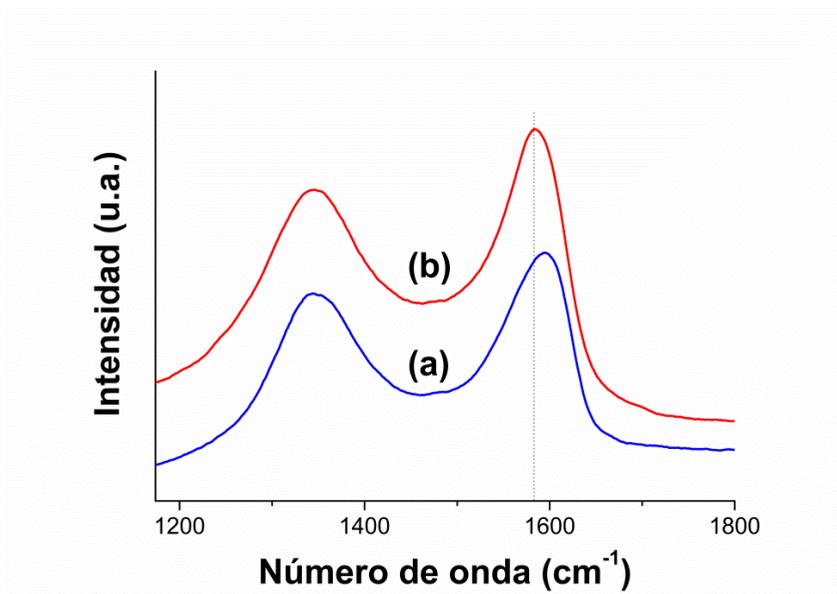
**Figura 3.4** Imágenes de TEM de (a) láminas de OG (escala de la barra 1000 nm), (b) láminas de NiMn-LDH (escala de la barra 100 nm), (c) NiMn-LDH/OG y (d) NiMn/G (el recuadro insertado muestra la difracción de electrones en el área seleccionada). Imágenes de HRTEM de (e) NiMn/G mostrando la superficie de nanopartículas recubiertas de grafeno, y (f) NiMn/G mostrando un nanotubo de carbono formado en el proceso de pirólisis.



**Figura 3.5** (a) FESEM de NiMn-LDH/OG mostrando láminas delgadas de NiMn-LDH depositadas sobre OG. (b) FESEM de NiMn/G mostrando la presencia de pequeñas partículas correspondientes a nanopartículas metálicas depositadas sobre láminas de grafeno de mayor dimensión.

### 3.2.4 Espectroscopía Raman

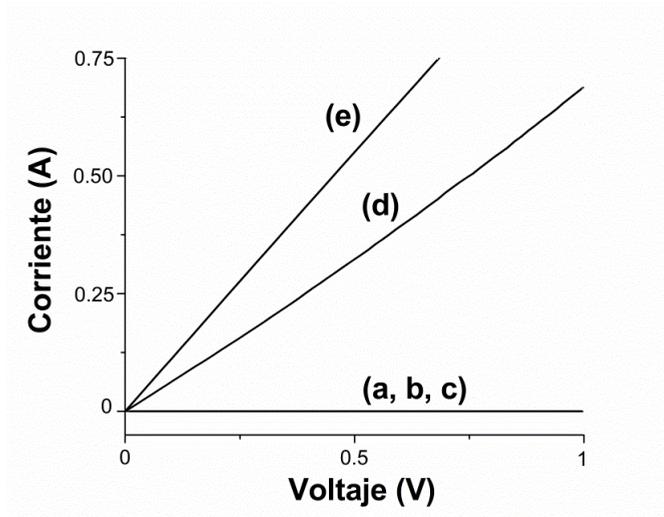
Como se ha indicado en la introducción la espectroscopía Raman es una de las técnicas más adecuadas para el estudio de materiales carbonosos. La Figura 3.6 presenta los espectros Raman registrados para las muestras NiMn-LDH/OG y NiMn/G. Como se describe en la literatura el material híbrido inicial conteniendo OG exhibe las bandas G y D características a 1593 y 1355  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La pirólisis de NiMn-LDH/OG produce el desplazamiento esperado en el número de onda de la banda G a 1580  $\text{cm}^{-1}$  indicando la conversión de OG en grafeno.<sup>[22]</sup>



**Figura 3.6** Espectros Raman registrados a temperatura ambiente empleando un láser de ion de Ar de 514.5 nm como fuente de excitación para la muestra NiMn-LDH/OG (a) y NiMn/G (b). Los dos picos característicos de los materiales carbonosos se indican en la figura. Se debe notar el pequeño desplazamiento de la banda G indicado por la línea vertical.

### 3.2.5 Estudio de la conductividad eléctrica

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, el propósito de la síntesis del material híbrido NiMn/G ha sido su empleo como material que actúe de ánodo en baterías de ion-Li. El papel del grafeno aumentando la conductividad eléctrica de la muestra se demuestra de una forma simple mediante medidas de la conductividad eléctrica en obleas comprimidas de este material. La Figura 3.7 presenta las curvas de intensidad frente a voltaje para el material híbrido NiMn-LDH y el material NiMn/G. A fin de establecer una comparación del comportamiento de estos materiales la figura incluye también medidas de conductividad de una muestra de grafito. Como puede verse en la Figura 3.7, mientras OG, NiMn-LDH/OG y NiMn-LDH son esencialmente materiales aislantes, la pirólisis aumenta considerablemente la conductividad del material híbrido, la cual es intermedia entre la conductividad de OG y la del grafito puro. Este aumento considerable de la conductividad eléctrica está de acuerdo con la reducción de OG en grafeno y con las propiedades esperables debidas a la presencia de grafeno en el material híbrido. Además, podría haber una contribución parcial al aumento de la conductividad debida a la formación de las nanopartículas metálicas de Ni, pero esta transformación debería esperarse que jugara un papel menor debido a la pequeña proporción de estas nanopartículas de Ni en comparación con el porcentaje de grafeno.



**Figura 3.7** Curvas de conductividad registradas para muestras comprimidas de (a) OG (b) NiMn-LDH (c) NiMn-LDH/OG (d) NiMn/G y (e) grafito puro. Los materiales estuvieron colocados en una celda que permite secar la muestra y mantenerla a una presión de 8 bares durante las medidas. La conductividad se midió entre las caras superior e inferior de las obleas.

### 3.2.6 Comportamiento electroquímico

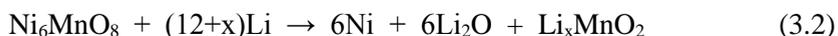
El grafito es un aditivo común en el ánodo de baterías de ion-Li a fin de aumentar la conductividad eléctrica del material electroquímicamente activo. La hipótesis del presente estudio es que el grafeno podría ser más adecuado para este propósito puesto que representa el límite de miniaturización del grafito sin merma de su conductividad eléctrica. A fin de evaluar esta hipótesis, se construyeron baterías de ion-Li usando la muestra NiMn/G como material activo en el ánodo. La Figura 8a muestra las curvas de voltaje frente a capacidad para los dos primeros ciclos de carga y descarga obtenidas mediante medidas galvanostáticas en esta batería. La capacidad se calculó en base a la cantidad de material activo excluyendo el peso del aditivo aglutinante (10%) y el grafeno (13%). La primera capacidad en la descarga

### Capítulo 3

del  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$  ha sido publicada como debida a la reducción al estado metálico de los metales Ni y Mn de acuerdo con la Ecuación 3.1.<sup>[11]</sup>



Alternativamente, se ha sugerido para la primera descarga, la reducción al estado metálico solo del Ni considerando que los iones  $\text{Mn}^{+4}$  iniciales son reactivos frente al litio pero que la reducción siguiente de los iones  $\text{Mn}^{+2}$  es de mucha mayor dificultad (Ecuación 3.2). De cualquier modo, los ciclos reversibles de carga y descarga se pueden expresar tal y como indica la Ecuación 3.3.

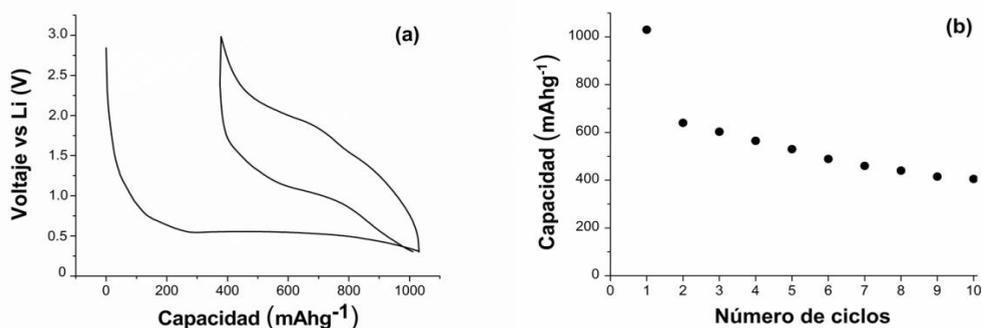


De hecho, se observó un potencial de la pila diferente durante la primera descarga con respecto a las descargas siguientes, sugiriendo que la reacción electroquímica de la primera descarga es diferente a la de las siguientes. Comportamientos similares han sido descritos para otros materiales empleados como ánodos tales como el  $\text{MnMoO}_4$ ,  $\text{MnV}_2\text{O}_6$  o el  $\text{TiSb}_2$ .<sup>[23-25]</sup>

Sin embargo, el valor de capacidad obtenido para la primera descarga del material NiMn/G es mayor que el esperado incluso para la reducción completa de los dos iones metálicos tal como indica la Ecuación 3.1. Este exceso de capacidad para la primera descarga podría derivar de la descomposición del electrolito con la formación de una capa orgánica sobre la superficie de las nanopartículas y a la inserción de iones  $\text{Li}^+$  entre algunas capas de grafeno.<sup>[26]</sup> La retención de la capacidad para NiMn/G en los ciclos siguientes se muestra en la Figura 3.8b. Para la primera descarga se estimó un valor de capacidad de  $1030 \text{ mA h g}^{-1}$ . Aunque la retención de la capacidad es la principal limitación para la aplicación comercial de  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$  como material activo en la construcción de ánodos, la Figura 3.8b muestra

que se mantienen valores superiores a 400 mA h g<sup>-1</sup> tras 10 ciclos a una velocidad de descarga de 50 mA g<sup>-1</sup>.

El comportamiento del material híbrido NiMn/G abre la posibilidad de preparación de materiales análogos basados en híbridos LDH-grafeno cuya composición y estructura permita optimizar su uso en la construcción de baterías de ion-Li o en otros dispositivos electroquímicos.



**Figura 3.8** (a) Ciclado galvanostático registrado para una batería de ion-Li usando NiMn/G como material de ánodo. El rango de voltaje está comprendido entre 0.3 y 3 V. La densidad de corriente de carga y descarga fue de 50 mA g<sup>-1</sup>. (b) Capacidad frente al número de ciclos para la misma batería.

### 3.3 Conclusiones

En el presente capítulo hemos mostrado que el material híbrido NiMn-LDH/OG se puede preparar por simple mezcla de los componentes suspendidos en agua y la subsecuente precipitación instantánea. Considerando los diferentes tamaños de los dos componentes el material híbrido resultante NiMn-LDH/OG muestra una estructura desordenada en la cual existen láminas de OG en las que se encuentran depositadas escamas más pequeñas independientes y separadas de NiMn-LDH. La pirólisis de NiMn-LDH/OG en atmósfera inerte a 450 °C da lugar a la conversión de

OG en grafeno y a la transformación de LDH en el óxido mixto  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$  más una cierta cantidad de Ni metálico segregado en partículas independientes. Esta transformación se refleja en un aumento considerable en la conductividad eléctrica, la cual se aproxima a la del grafito puro. El material híbrido resultante (NiMn/G) puede ser empleado como ánodo en baterías de ion-Li. Se han obtenido valores de capacidad superiores a  $400 \text{ mA h g}^{-1}$  tras 10 ciclos consecutivos de carga y descarga a una velocidad de  $50 \text{ mA g}^{-1}$ . El método sintético descrito en este capítulo puede servir para la preparación de otros materiales compuestos de nanopartículas de óxidos metálicos mixtos altamente dispersas en contacto íntimo con grafeno, simplemente cambiando la composición del LDH. Por consiguiente, el procedimiento aquí descrito posee un alto potencial en la preparación de muchos otros materiales híbridos de grafeno con aplicaciones interesantes.

#### 3.4 Referencias

- [1] C. Sanchez , F. Ribot, *New J Chem* **1994**, *18*, 1007.
- [2] H. Bai, C. Li, G. Shi, *Adv Mater* **2011**, *23*, 1089.
- [3] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat Mater* **2007**, *6*, 183.
- [4] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, et al, *Small* **2011**, *7*, 1876.
- [5] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* **1998**, *36*, 159.
- [6] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nat Mater* **2005**, *4*, 366.
- [7] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.C. Qin, *Carbon* **2011**, *49*, 2917.
- [8] H.H. Kung, J.K. Lee, Patente *WO2011057074A2*, **2011**.
- [9] M.H. Liang, L.J. Zhi, *J Mater Chem* **2009**, *19*, 5871.

- [10] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal Today* **1991**, *11*, 173.
- [11] R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela, J.L. Tirado, *J Solid State Chem* **2002**, *166*, 330.
- [12] P. Porta, G. Minelli, I.L. Botto, E.J. Baran, *J Solid State Chem* **1991**, *92*, 202.
- [13] M.R. Morales, B.P. Barbero, L.E. Cadús, *Appl Catal B: Env* **2007**, *74*, 1.
- [14] G. Abellán, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, E. Pinilla-Cienfuegos, A. Ribera, *J Mater Chem* **2010**, *20*, 7451.
- [15] C.R. Gordijo, V.R. Leopoldo Constantino, D. de Oliveira Silva, *J Solid State Chem* **2007**, *180*, 1967.
- [16] X. Zhang, Z. Wen, X. Zhu, B. Lin, J. Zhang, S. Huang, *Mater Lett* **2006**, *60*, 1470.
- [17] L. Zhang, F. Li, X. Xiang, M. Wei, D.G. Evans, *Chem Eng J* **2009**, *155*, 474.
- [18] A. Vaccari, *Catal Today* **1998**, *41*, 53.
- [19] L. Wang, D. Wang, X.Y. Dong, Z.J. Zhang, X.F. Pei, X.J. Chen, et al, *Chem Commun* **2011**, *47*, 3556.
- [20] C. Nethravathi, M. Rajamathi, N. Ravishankar, L. Basit, C. Felser, *Carbon* **2010**, *48*, 4343.
- [21] H. Li, G. Zhu, Z.H. Liu, Z. Yang, Z. Wang, *Carbon* **2010**, *48*, 4391.
- [22] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R.Car, *Nano Lett* **2007**, *8*, 36.
- [23] S.S. Kim, S. Ogura, H. Ikuta, Y. Unchimoto, M. Wakihara, *Solid State Ionics* **2002**, *146*, 249.
- [24] S.S. Kim, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Ionics* **2001**, *139*, 57.
- [25] D. Larcher, L.Y. Beaulieu, O. Mao, A.E. George, J.R. Dahn, *J Electrochem Soc* **2000**, *147*, 1703.
- [26] S.R. Mukai, T. Hasegawa, M. Takagi, H. Tamon, *Carbon* **2004**, *42*, 837



## *Capítulo 4*

---



## ***4. Síntesis verde de nanopartículas de $Fe_3O_4$ incorporadas en una matriz de carbón poroso y su uso como material anódico en baterías de ion-Li***

---

### **4.1 Introducción**

Las baterías de ion-Li son consideradas actualmente como una de las mejores tecnologías para el almacenamiento reversible de energía y pueden jugar en un futuro un papel importante en el sector de la automoción y transporte.<sup>[1-3]</sup> Por esta razón hay un interés continuado en mejorar la eficiencia y durabilidad de este tipo de baterías.

Una de las principales líneas de investigación para la mejora de baterías de ion-Li es la búsqueda de nuevos materiales anódicos.<sup>[4,5]</sup> El grafito ha sido muy empleado para la construcción del ánodo debido a su bajo coste, pero tiene como principal inconveniente su baja capacidad gravimétrica ( $372 \text{ mA h g}^{-1}$ ). Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de buscar materiales alternativos que superen la limitada capacidad del grafito.

En este contexto, los óxidos de los metales de transición han recibido una gran atención en los últimos años como materiales activos en ánodos de baterías de ion-Li puesto que éstos pueden exhibir en torno a tres veces la capacidad del grafito.<sup>[6-8]</sup> Esta mayor capacidad electroquímica es debida a la manera diferente en la cual el litio se incorpora en el ánodo. Así, mientras en el caso del grafito los iones  $Li^+$  se incorporan en el espacio interlaminar (intercalación de iones  $Li^+$ ) en el caso de los óxidos metálicos se acepta un mecanismo diferente que se denota con el término “reacción de conversión”.<sup>[9]</sup> Esta reacción de conversión consiste en la introducción de litio como óxido de litio, a la vez que el óxido del metal de transición da lugar a la formación de dominios y regiones de partículas metálicas. A este respecto uno de

## Capítulo 4

los óxidos metálicos que ha sido objeto de mayores estudios es la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), debido a su ausencia de toxicidad, elevada disponibilidad y el bajo coste de este óxido metálico.<sup>[10-13]</sup> La Ecuación 4.1 resume la reacción electroquímica que se acepta que tiene lugar entre el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el litio en el ánodo.



Esta reacción de conversión posee una capacidad electroquímica teórica de 924 mA h  $\text{g}^{-1}$ . Mientras que la prueba de concepto para esta reacción de conversión del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se ha demostrado ya convincentemente, existen todavía varios problemas prácticos que tienen que ser solucionados antes de que el sistema pueda implementarse a nivel comercial. En particular, una de las principales limitaciones en este proceso anódico deriva de los cambios estructurales tan grandes que ocurren durante los ciclos de carga y descarga y que conducen a variaciones notables en el volumen de las partículas y en la estructura del cristal y que eventualmente dan lugar a un rápido deterioro de la capacidad de almacenamiento de energía.<sup>[9]</sup>

Las dos metodologías que han sido descritas para mejorar la durabilidad y estabilidad de la películas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en el ánodo son complementarias y se basan en el uso de nanopartículas con una gran área superficial de manera que haga más fácil la reversibilidad en los cambios cristalinos y también el uso de materiales híbridos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -carbono.<sup>[14-16]</sup> El carbón en varias formas diferentes es conocido que mejora la flexibilidad mecánica de las partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  electroquímicamente activas y, al mismo tiempo, asegura la conductividad eléctrica del ánodo, reduciendo la resistencia eléctrica de este componente de la pila.

Existen varias formas de preparar los materiales híbridos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en contacto íntimo con carbón. Una de estas maneras consiste en el recubrimiento de las nanopartículas de óxido de hierro con un precursor del material carbonoso, el cual acaba formando una capa que recubre las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y que introduce una elevada

conductividad eléctrica.<sup>[17,18]</sup> Este procedimiento presenta algunas ventajas con respecto a otros métodos más convencionales, como la mezcla mecánica de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y carbones, ya que se consigue una gran uniformidad y una alta dispersión permitiendo una elevada superficie de contacto entre la fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el carbón. Otros ejemplos de materiales híbridos  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  que han sido aplicados en baterías de ion-Li incluyen la impregnación de carbones porosos y la mezcla de láminas de grafeno con sales de hierro precursoras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>[19-21]</sup> Una característica común a todos estos precedentes describiendo materiales híbridos  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  es la necesidad de largos protocolos que requieren de preparación independiente y por etapas bien sea del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o del carbón.

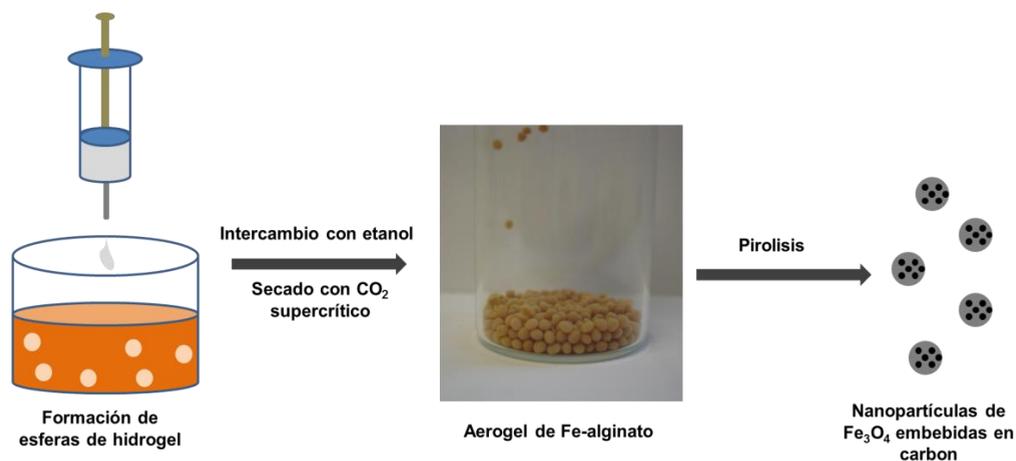
En el presente capítulo describimos un procedimiento de preparación innovador para materiales híbridos  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  que puede ser empleado como ánodo en baterías de ion-Li. El método es simple, produce la formación simultánea de óxido de hierro y carbón a partir de precursores asequibles y puede ser fácilmente escalado para cantidades de varios gramos. Además, el procedimiento que aquí se describe constituye un ejemplo destacable de un proceso sostenible en el cual se valoriza un residuo proveniente de la biomasa.

## 4.2 Resultados y discusión

### 4.2.1 Preparación del material $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$

La preparación del material (Figura 4.1) comienza con la precipitación de una disolución alcalina de alginato en agua por adición gota a gota en una disolución acuosa de  $\text{FeCl}_3$ . Tan pronto como las gotas de alginato entran en contacto con la disolución de  $\text{FeCl}_3$  se forman esferas milimétricas de este biopolímero conteniendo hierro, las cuales sedimentan en el fondo de la disolución. Existen precedentes en la literatura describiendo procesos de precipitación de alginatos conteniendo cationes

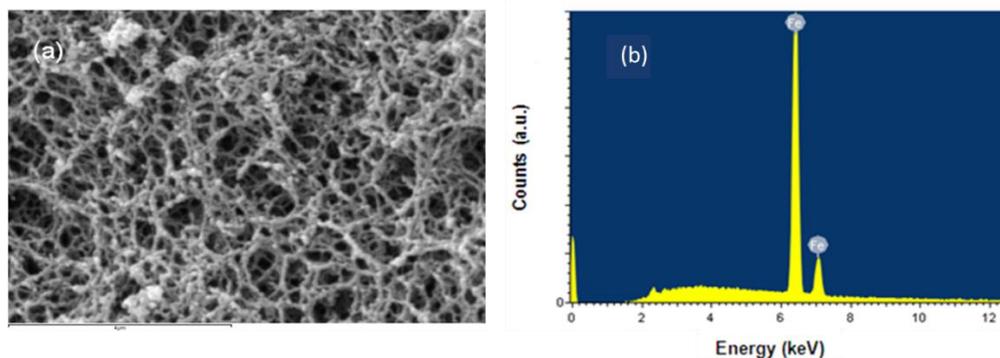
metálicos similares al empleado en el presente estudio.<sup>[22]</sup> De hecho, los alginatos son agentes floculantes ampliamente utilizados en tratamientos de purificación de agua a fin de atrapar iones de metales de transición indeseables.<sup>[23,24]</sup> Tras la formación de las esferas de hidrogel, se procedió a la deshidratación gradual de las mismas reemplazando progresivamente el agua por etanol, lo que da lugar al correspondiente alcogel. Finalmente, las esferas conteniendo etanol son sometidas a un proceso de secado con  $\text{CO}_2$  supercrítico. Este proceso de intercambio del agua por etanol se ha demostrado que es esencial para el éxito del secado con  $\text{CO}_2$  supercrítico, puesto que este fluido disuelve el etanol, pero es inmiscible con agua. Como resultado de este proceso de secado se obtiene un aerogel altamente poroso con un área superficial elevada ( $290 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) que denominamos Fe-alg. El contenido de hierro de Fe-alg fue determinado por análisis de plasma acoplado inductivamente (ICP) y resultó de 2,6 % en peso.



**Figura 4.1** Procedimiento para la preparación del material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ .

### 4.2.2 Caracterización de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C

La estructura de las esferas se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 4.2 muestra una imagen seleccionada obtenida por SEM de Fe-alg, donde se puede apreciar la elevada porosidad de este aerogel. El análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) muestra la presencia de Fe en las esferas. Estas esferas milimétricas de Fe-alg fueron sometidas a pirólisis en atmósfera de argón a 500 °C, lo que dio lugar a un material híbrido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C. Es conocido que los polisacáridos tienen tendencia a descomponer por tratamiento térmico dando lugar a materiales carbonosos grafíticos, con mayor o menor ordenamiento según la temperatura de pirólisis.<sup>[25]</sup> Materiales a base de carbono similares a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C, pero obtenidos a temperaturas mucho más elevadas, han sido empleados en la preparación de supercondensadores.<sup>[26]</sup>

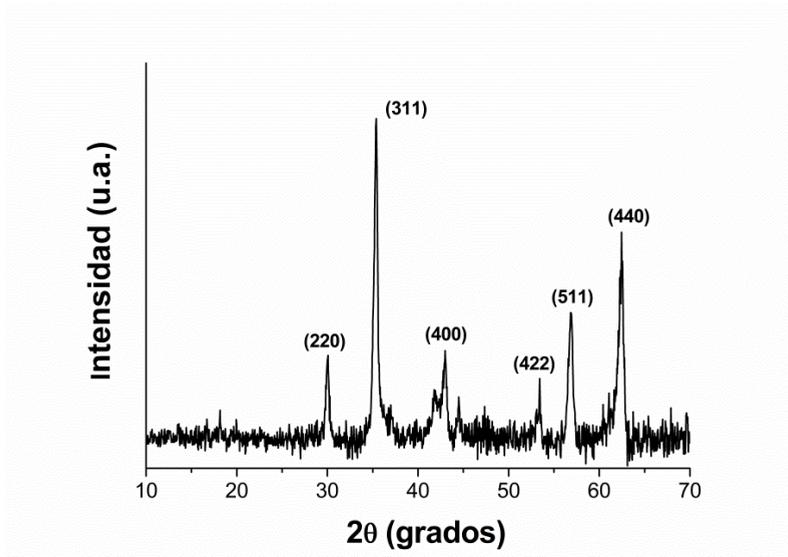


**Figura 4.2** (a) Imagen de SEM (escala de la barra: 4  $\mu\text{m}$ ) y (b) espectro de EDX del alcogel Fe-alg, usado como precursor de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C.

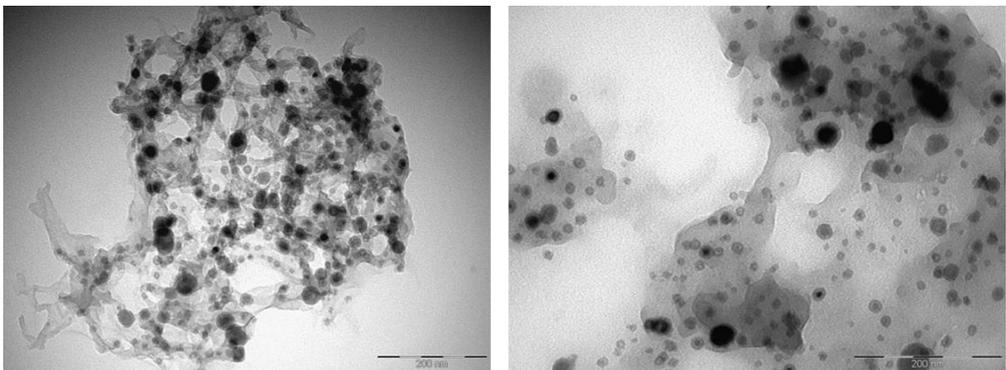
En el presente estudio se ha mantenido la temperatura de pirólisis tan baja como ha sido posible a fin de evitar el crecimiento de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, así como la reducción química de estos óxidos de hierro al estado metálico, la cual se ha descrito

que empieza a tener lugar a temperaturas superiores a 600 °C para otros materiales a base de magnetita y carbono.<sup>[16]</sup> Existen en la literatura algunos precedentes en los cuales materiales híbridos  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  han sido obtenidos por pirólisis de sales de hierro presentes en polímeros orgánicos sintéticos, tales como el poliácido acrílico o el poliacrilonitrilo.<sup>[16,27]</sup> En este contexto nuestro método evita el empleo de compuestos orgánicos volátiles y emplea como precursor de carbono alginato proveniente de residuos, los cuales sufrirían una valorización al ser aplicados en baterías de ion-Li. Además nuestro método se lleva a cabo en medio acuoso, por lo que constituye un claro ejemplo de proceso de química verde.

El material  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  se caracterizó por una combinación de técnicas. La presencia de nanopartículas de magnetita con un tamaño de partícula pequeño fue confirmada por difracción de rayos X del material en polvo (Figura 4.3). La difracción de rayos X indica por otra parte la ausencia de partículas de hierro metálico al no observarse los picos de difracción característicos para este metal. Las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fueron también observadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Esta técnica muestra que el material está constituido por nanopartículas de tamaño comprendido entre 15 y 30 nm, las cuales se encuentran embebidas en una matriz de carbono (Figura 4.4).



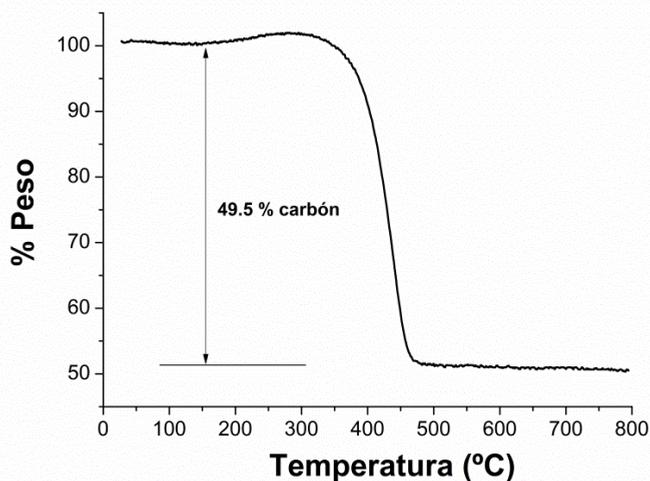
**Figura 4.3** Patrón de difracción de rayos X del híbrido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C, donde se observan los picos característicos de la magnetita.



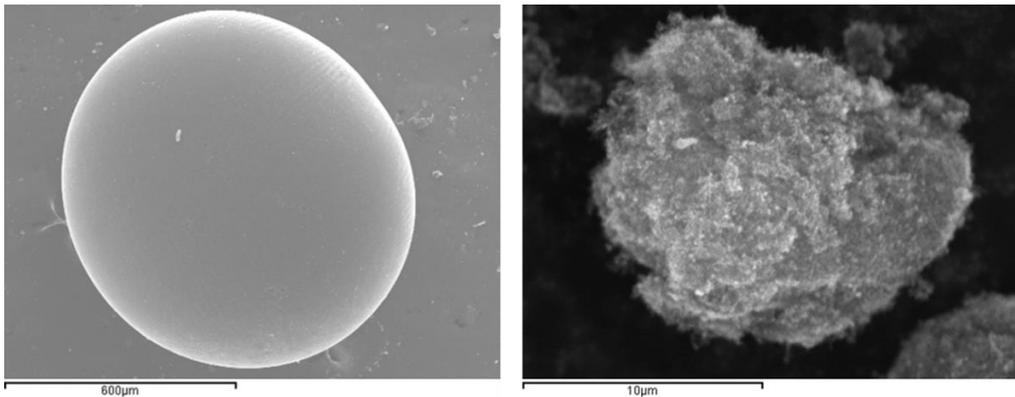
**Figura 4.4** Imágenes de TEM del composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C.

El contenido de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el material híbrido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C se determinó por termogravimetría, encontrando un valor de 50.5 % en peso (Figura 4.5), mientras

que la morfología de las esferas milimétricas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  se estudió por SEM. Esta técnica muestra que las esferas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  poseen una geometría de esfera casi perfecta y son altamente porosas. Estas esferas están constituidas por la aglomeración de pequeños cristalitos (Figura 4.6).

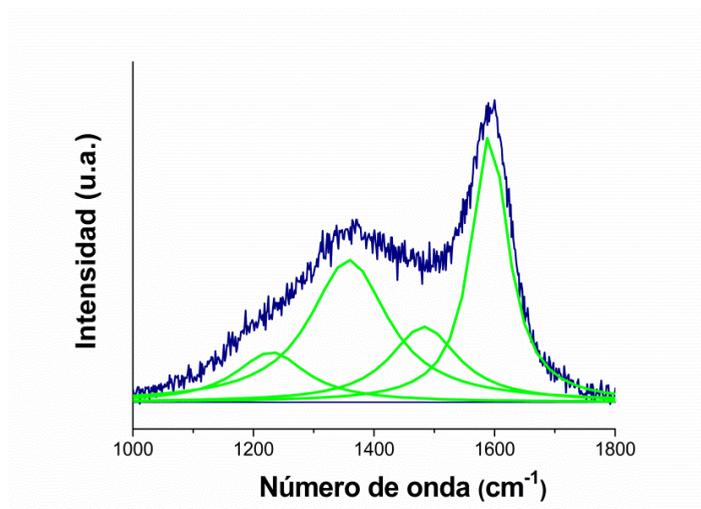


**Figura 4.5** Análisis termogravimétrico del composite  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  bajo aire con una velocidad de subida de  $10\text{ °C min}^{-1}$ . La combustión del carbón se completó a unos  $450\text{ °C}$ . De la pérdida de peso se estimó un contenido de carbón de  $49.5\%$ .



**Figura 4.6** Imágenes SEM del material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ . Tras la calcinación las esferas reducen su tamaño pero mantienen su forma esférica y elevada porosidad.

La formación de carbón durante el tratamiento pirolítico se determinó mediante espectroscopía Raman. Esta técnica espectroscópica revela la presencia de la banda G a  $1590\text{ cm}^{-1}$  junto con una banda muy ancha tipo D a  $1350\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.7). De hecho, la banda D asociada con defectos en estructuras de carbono  $\text{sp}^2$  puede ser deconvolucionada en tres componentes, a saber, D1, D3 y D4. Los componentes D1 y D4 (a números de onda de  $1358$  y  $1230\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) han sido asignados previamente como debidos a la presencia de grafito desordenado mientras que el componente D3 que aparece a  $1492\text{ cm}^{-1}$  es asignado a carbono amorfo.<sup>[28,29]</sup> En definitiva, el espectro de Raman es compatible con la transformación del alginato en un material carbonoso que tiende hacia grafito (banda G) indicando dominios con carbono  $\text{sp}^2$  en disposición hexagonal, pero donde existe un nivel considerable de desorden, acompañado por la presencia de carbono amorfo. El área superficial BET de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  fue de  $620\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , la cual es significativamente elevada para un material híbrido conteniendo entorno a un 50 % en peso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

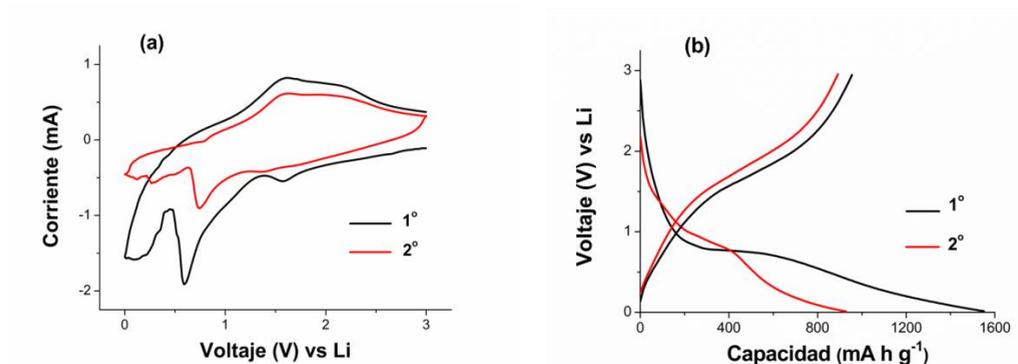


**Figura 4.7** Espectro Raman del híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ .

#### 4.2.2 Medidas electroquímicas

Este material  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  fue usado como ánodo en la preparación de una batería de ion-Li. La Figura 4.8a presenta los dos primeros voltagramas cíclicos para esta celda en el rango de potencial entre 0 y 3 V y llevado a cabo a una velocidad de barrido de  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$ . Estos perfiles de voltametría cíclica y las variaciones que se observan durante los ciclos están de acuerdo con los perfiles previamente descritos en la literatura para materiales análogos a  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  y, por consiguiente, pueden ser interpretados de una forma similar.<sup>[18,27]</sup> Así, en el primer barrido el pico intenso a 0.6 V debería corresponder a la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^0$ , acompañado por la reacción irreversible del electrolito, el cual descompondría a ese potencial. En la parte anódica el pico correspondiente a la oxidación de  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{3+}$  aparece a 1.65 V. Los barridos a partir del segundo ciclo muestran una intensidad menor para los picos catódicos y anódicos, lo cual indica la pérdida de capacidad durante el proceso de carga.

La Figura 4.8b presenta las curvas de descarga-carga para el material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  durante los dos primeros ciclos. Como puede verse en la figura, la primera descarga da una capacidad de  $1550 \text{ mA h g}^{-1}$ , la cual es mayor que la capacidad teórica para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ecuación 4.1). Esta mayor capacidad ha sido atribuida a la formación de una interfase sólido-electrolito, la cual está asociada con la descomposición del electrolito y la formación de compuestos orgánicos con el litio tal como ha sido descrito previamente en la literatura.<sup>[27,30]</sup> Estas reacciones químicas no tendrían lugar a partir del segundo ciclo, donde la capacidad de carga ya es inferior al valor teórico.



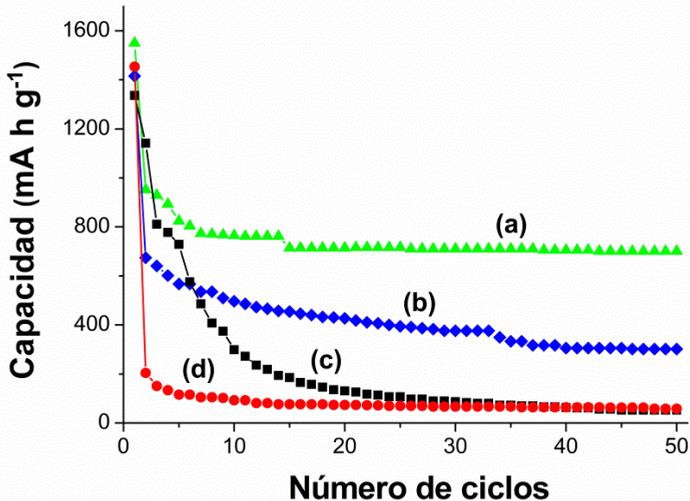
**Figura 4.8** (a) Perfiles de voltametrías cíclicas y (b) curvas galvanostáticas de carga y descarga para los dos primeros ciclos para el material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ .

La caracterización del proceso de ciclado para la batería de ion-Li basada en el material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  como componente constitutivo del ánodo fue evaluada en 50 ciclos de carga y descarga (Figura 4.9), comparando la capacidad de esta batería con la de otros dos dispositivos donde se usa como material activo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  comercial (nanopartículas de tamaño inferior a 50 nm suministradas por Sigma Aldrich) y carbón obtenido por pirólisis de Ca-alginato, siguiendo el mismo protocolo que el indicado anteriormente en la Figura 4.1, pero usando iones  $\text{Ca}^{+2}$  en lugar de  $\text{Fe}^{3+}$

## Capítulo 4

(Ca-alg). Estas medidas de ciclos de carga y descarga se llevaron a cabo a una alta velocidad de corriente de  $350 \text{ mA g}^{-1}$  entre los voltajes límite de 0.01-3V frente al electrodo  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . El valor de capacidad en la Figura 4.9 para el material ha sido calculado basado en la masa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  asumiendo que no existe una contribución significativa a la capacidad debido a la presencia de carbono. A fin de aportar evidencias apoyando que la matriz de carbono no contribuye al valor de capacidad de la batería de ion-Li conteniendo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se llevó a cabo la construcción de una batería análoga pero empleando como material de ánodo el residuo de carbono proveniente de la pirólisis de Ca-alg (80.4 % en peso de carbono, determinado por análisis termogravimétrico), donde se observa que esta batería no posee capacidad para almacenar carga (ver Figura 4.9, curva d). De forma similar, las medidas de capacidad para baterías de ion-Li en las cuales el ánodo fue simplemente un residuo de carbono obtenido por pirólisis de ácido algínico siguiendo idéntico procedimiento al empleado para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  dieron medidas de capacidad despreciables. Como puede verse en la Figura 4.9 mientras que al emplear una muestra de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  comercial las baterías resultantes pierden capacidad muy rápidamente al someterlas a ciclados de carga y descarga, el material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  exhibe una retención de capacidad de almacenamiento de carga notable por encima del valor de  $700 \text{ mA h g}^{-1}$  tras 50 ciclos. Este valor de capacidad es mucho mayor que el valor de capacidad del grafito y compara favorablemente con los datos descritos en la literatura para baterías construidas con otros materiales híbridos tipo  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ .<sup>[14,15,17,19]</sup> A fin de poner en contexto el rendimiento del material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  descrito en este capítulo frente a otros ánodos conteniendo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y carbono descritos en la literatura, se preparó un material híbrido consistente en nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  soportadas en nanotubos de carbono de pared múltiple ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNT}$ ) siguiendo un procedimiento previamente descrito<sup>[15]</sup> y evaluando este material como ánodo en una batería de ion-Li en las mismas condiciones del presente capítulo. Los resultados se muestran en la Figura 4.9 (curva c) e indican que el material  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$

preparado a partir de pirólisis de Fe-alg es más eficiente a pesar de ser preparado de una forma mucho más simple y conveniente en un menor número de etapas.



**Figura 4.9** Comportamiento durante el ciclado de los materiales Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CNT (b), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comerciales (c) y carbón obtenido por pirólisis de Ca-alg como precursor (d).

Teniendo en cuenta que el contenido de carbono del material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C es alrededor del 49.5 % en peso, los valores de capacidad para baterías conteniendo este material considerando la masa total tras 50 ciclos estarían entorno a los 355 mA h g<sup>-1</sup>. Aunque el máximo contenido de hierro del material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C tiene un límite en el valor de absorción de Fe<sup>3+</sup> por el alginato durante la precipitación de las esferas de alginato de hierro tal como indica la Figura 4.1 y este valor es en torno al que ha sido empleado para la preparación de los ánodos en el presente capítulo, es razonable pensar que la optimización del tratamiento de pirólisis para dar lugar a un carbono gráfico más cristalino junto con un mayor porcentaje de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> podría dar lugar a un incremento en el valor de capacidad de carga de las

baterías de ion-Li al permitir la intercalación de iones  $\text{Li}^+$  incluso en la matriz de carbono.

### 4.3 Conclusiones

En el presente capítulo se ha descrito un procedimiento innovador para la preparación de un material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  que puede ser empleado en baterías de ion-Li como ánodo. El procedimiento de preparación da lugar a la formación simultánea de nanopartículas de óxido de hierro y un residuo carbonoso a partir de un precursor caracterizado por una elevada área superficial y una alta porosidad, el cual se obtiene de forma simple por floculación de alginato en agua con una disolución de iones  $\text{Fe}^{3+}$ . Este material  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$  cumple con los principios de la química verde y representa un buen ejemplo de valorización de desechos provenientes de la biomasa. El material resultante posee una eficiencia como ánodo comparable con la de materiales análogos obtenidos mediante procedimientos más complejos y/o empleando precursores de menor disponibilidad, mayor coste y toxicidad.

### 4.4 Referencias

- [1] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat Mater* **2005**, 4, 366.
- [2] K. Kang, Y.S. Meng, J. Breger, C. P. Grey, G. Ceder, *Science* **2006**, 311, 977.
- [3] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, 451, 652.
- [4] J. L. Tirado, *Mater Sci Eng R*, **2003**, 40, 103.
- [5] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy Environ Sci* **2011**, 4, 3243.

- [6] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature* **2000**, 407, 496.
- [7] Y. Yu, C.H. Chen, J.L. Shui, S. Xie, *Angew Chem Int Ed* **2005**, 44, 7085.
- [8] D. Liu, B.B. Garcia, Q. Zhang, Q. Guo, Y. Zhang, S. Sepehri, G. Cao, *Adv Funct Mater* **2009**, 19, 1015.
- [9] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacín, *Adv Mater* **2010**, 22, E170.
- [10] P.L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.M. Tarascon, *Nat Mater* **2006**, 5, 567.
- [11] C. Ban, Z. Wu, D.T. Gillaspie, L. Chen, Y. Yan, J.L. Blackburn, A.C. Dillon, *Adv Mater* **2010**, 22, E145.
- [12] G. Zhou, D.W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z.S. Wu, L. Wen, G.Q. Lu, H.M. Cheng, *Chem Mater* **2010**, 22, 5306.
- [13] T. Zhu, J.S. Chen, X. W. Lou, *J Phys Chem C* **2011**, 115, 9814.
- [14] H. Liu, G. Wang, J. Wang, D. Wexler, *Electrochem Commun* **2008**, 10, 1879.
- [15] Y. He, L. Huang, J.S. Cai, X.M. Zheng, S.G. Sun, *Electrochim Acta* **2010**, 55, 1140.
- [16] Z. Yang, J. Shen, L.A. Archer, *J Mater Chem* **2011**, 21, 11092.
- [17] W.M. Zhang, X.L. Wu, J.S. Hu, Y.G. Guo, L.J. Wan, *Adv Funct Mater* **2008**, 18, 3941.
- [18] Y. Piao, H.S. Kim, Y.E. Sung, T. Hyeon, *Chem Commun* **2010**, 46, 118.
- [19] M. Zhang, D. Lei, X. Yin, L. Chen, Q. Li, Y. Wang, T. Wang, *J Mater Chem* **2010**, 20, 5538.
- [20] T. Yoon, C. Chae, Y.K. Sun, X. Zhao, H. H. Kung, J.K. Lee, *J Mater Chem* **2011**, 21, 17325.
- [21] S.K. Behera, *Chem Commun* **2011**, 47, 10371.

## Capítulo 4

- [22] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres, M. Rinaudo, *Biomaterials* **1999**, *20*, 1427.
- [23] T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, *Water Res* **2003**, *37*, 4311.
- [24] M. Arica, G.I. Bayramoglu, M. Yilmaz, S. Bektas, O. Genc, *J Hazard Mater* **2004**, *109*, 191.
- [25] A. Gibaud, J.S. Xue, J.R. Dahn, *Carbon* **1996**, *34*, 499.
- [26] E. Raymundo-Piñero, F. Leroux, F. Béguin, *Adv Mater* **2006**, *18*, 1877.
- [27] J.S. Chen, Y. Zhang, X.W. Lou, *ACS Appl Mater Interfaces* **2011**, *3*, 3276.
- [28] F. Bonhomme, J.C. Lassegues, L. Servant, *J Electrochem Soc* **2001**, *148*, E450.
- [29] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Poschl, *Carbon* **2005**, *43*, 1731.
- [30] P. Verma, P. Maire, P. Novak, *Electrochim Acta* **2010**, *55*, 6332.

## *Capítulo 5*

---



## ***5. Generación fotocatalítica de H<sub>2</sub> por irradiación con luz visible empleando como fotocatalizador óxido de grafeno sensibilizado con colorante***

---

### **5.1 Introducción**

Aunque el grafeno es un material de espesor subnanométrico con una elevada movilidad electrónica y una alta conductividad, el óxido de grafeno (OG) en el cual existe la oxidación parcial de las láminas de grafeno puede exhibir un comportamiento de semiconductor.<sup>[1,2]</sup> El OG se puede preparar fácilmente en grandes cantidades por oxidación de grafito seguida de exfoliación por sonicación del óxido de grafito resultante.<sup>[3,4]</sup> El método más comúnmente empleado para la oxidación del grafito es el método de Hummers,<sup>[5]</sup> el cual puede ser llevado a cabo bajo condiciones experimentales variables y, de esta manera, es posible obtener OGs con grados de oxidación diferentes.

Recientemente se ha descrito que el OG, bien independientemente, o bien en combinación con TiO<sub>2</sub> puede actuar como fotocatalizador en la generación de H<sub>2</sub> a partir de agua por irradiación con luz UV.<sup>[6,7]</sup> Los resultados obtenidos en estas condiciones indican que el grado de oxidación de las láminas de OG influye en la actividad fotocatalítica.<sup>[8]</sup> Otros estudios recientes han usado OG en combinación con otros semiconductores tales como CdS y BiVO<sub>4</sub> a fin de incrementar la actividad fotocatalítica con luz visible de estos materiales inorgánicos para la ruptura del agua, bien usando una celda fotoelectroquímica o mediante la aplicación del llamado esquema Z.<sup>[9-12]</sup> Puesto que la luz solar contiene solo una pequeña proporción de energía en la región del UV (entorno al 4 %), el uso de materiales derivados de grafeno para generar H<sub>2</sub> a partir de agua usando luz solar como fuente primaria de energía requeriría el desarrollo de un sistema con respuesta frente a la luz visible.<sup>[13,14]</sup>

Inspirados por la estructura y el funcionamiento de las celdas solares de colorante, en las cuales complejos metálicos o compuestos orgánicos actúan como componentes colectores de luz visible e inyectando electrones en la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  o de otros óxidos metálicos semiconductores,<sup>[15]</sup> es probable que una metodología similar pudiera ser también aplicable para implementar actividad fotocatalítica con luz visible para la generación de  $\text{H}_2$  en OG. En este contexto se ha encontrado que el colorante Eosin Y en fase homogénea conjuntamente con nanopartículas de platino soportadas sobre grafeno actúan como un fotocatalizador para luz visible en la generación de  $\text{H}_2$ .<sup>[16]</sup> Puesto que el uso de metales preciosos en la generación de  $\text{H}_2$  aumenta considerablemente el coste del proceso es altamente deseable desarrollar fotocatalizadores a base de colorantes-OG que puedan operar sin la necesidad de platino. Además, es preferible que los colorantes no se encuentren disueltos en el agua, sino que estén incorporados en el catalizador sólido sensibilizándolo. De esta manera, los datos de los que se dispone actualmente indican que todavía es necesario el desarrollo de sistemas heterogéneos a base de OG que puedan ser aplicables en la ruptura fotocatalítica del agua por luz solar en ausencia de metales nobles.

Los resultados que se presentan en este capítulo confirman la influencia que el grado de oxidación del OG juega en la actividad fotocatalítica así como la posibilidad de emplear colorantes para sensibilizar materiales grafénicos para la evolución de  $\text{H}_2$  a partir del agua con luz visible en ausencia de metales nobles.

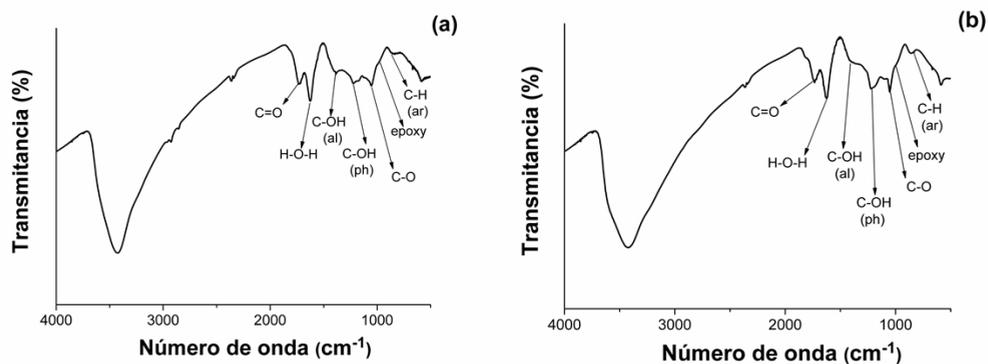
## 5.2 Resultados y discusión

### 5.2.1 Generación de $\text{H}_2$ mediante irradiación láser

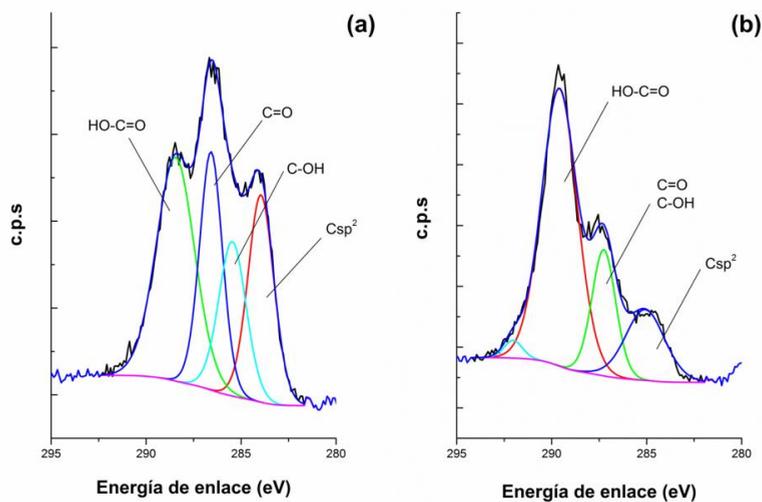
Parte de los estudios llevados a cabo en este capítulo se han realizado irradiando las muestras con el segundo armónico de la radiación primaria láser de un equipo de

Nd/YAG el cual posee una radiación monocromática de longitud de onda de 532 nm. De esta manera, el empleo de un láser con radiación de longitud de onda en el visible asegura que la generación de  $H_2$  que se observe derive exclusivamente de excitación con longitud de onda en esta región. En nuestro estudio se han empleado dos tipos de OG, los cuales fueron obtenidos por oxidación química del grafito seguida de exfoliación con ultrasonidos. La diferencia entre los dos materiales OG fue el tratamiento oxidativo, obteniéndose dos muestras diferentes de OG que difieren en alrededor de un 10 % en su contenido en C y O. El grado de oxidación del grafeno puede ser controlable de una forma reproducible empleando el procedimiento de oxidación de Hummers ( $KMnO_4$  y  $H_2O_2$  a bajas temperaturas) y empleando  $H_2SO_4$  (menor grado de oxidación) o  $H_3PO_4$  (mayor grado de oxidación) como ácidos de Brönsted. Usando el procedimiento de oxidación de Hummers con  $H_2SO_4$  o  $H_3PO_4$  se asegura la reproducibilidad en la preparación de las muestras. De esta manera se obtuvieron dos muestras de OG con diferentes grados de oxidación (denominando OG1 a la muestra de OG menos oxidada y OG2 a la más oxidada), lo que permite la evaluación de su actividad fotocatalítica con luz visible.

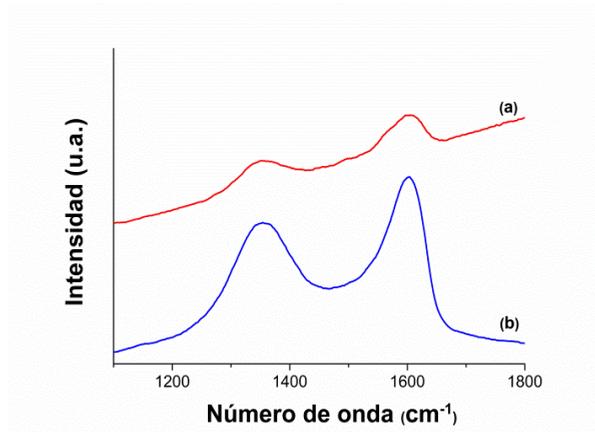
La caracterización de las muestras de OG está de acuerdo con los datos descritos y se llevó a cabo mediante análisis elemental de combustión a fin de establecer el contenido en carbono, obteniéndose un porcentaje en peso de C de 48.25% para OG1 y de 37.36% para OG2. Además, se registraron los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía Raman. Los espectros de FTIR, XPS y Raman de la muestras OG1 y OG2 se muestran en las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3, respectivamente, y están de acuerdo con los espectros esperables para materiales OG.<sup>[17,18]</sup>



**Figura 5.1** Espectros de FTIR para OG1 (a) y OG2 (b). Los símbolos ar, ph, y al se refieren a aromático, fenólico y alcohólico, respectivamente.



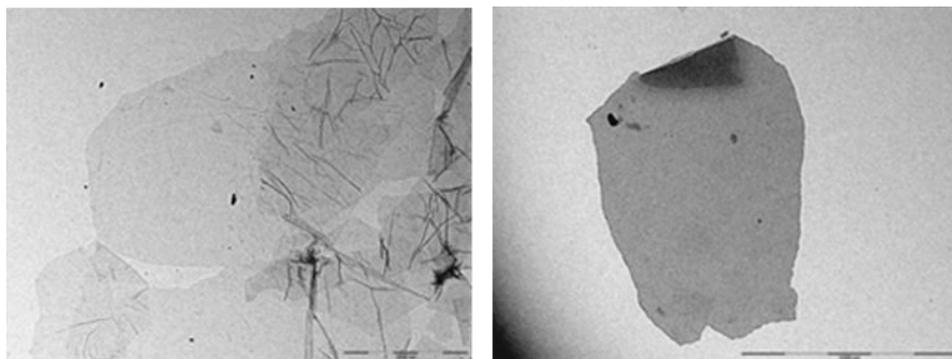
**Figura 5.2** Espectros de XPS C1s para el OG1 (a) y el OG2 (b).



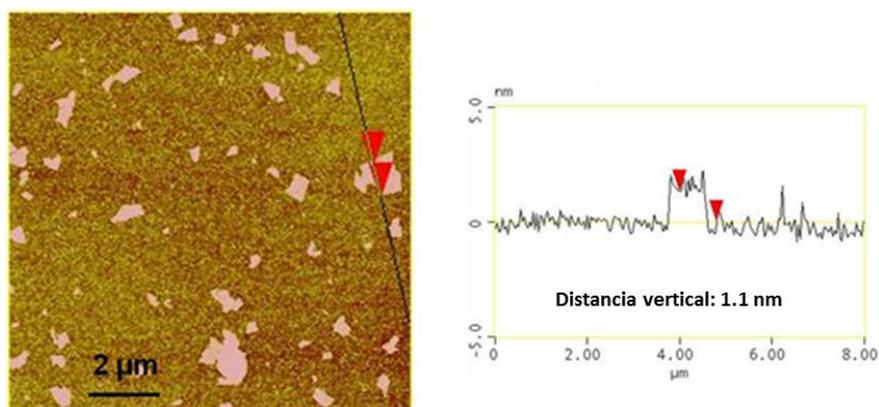
**Figura 5.3** Espectros Raman registrados a temperatura ambiente para OG1 (a) y OG2 (b)

En particular, los espectros de XPS revelan la presencia de tipos diferentes de átomos de carbono  $sp^2$  unidos a oxígeno, mientras que los espectros de Raman presentan las bandas D y G características que aparecen a 1345 y 1600  $cm^{-1}$ , respectivamente. El porcentaje atómico C/O en la superficie se determinó por XPS y resultó ser de 2.02 para OG1 y 1.26 para OG2, indicando un menor grado de oxidación para OG1.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de estas muestras de OG revelan la morfología 2D de las láminas de OG que poseen unas dimensiones en el rango de micrómetros (Figura 5.4). Estas imágenes junto con los datos proporcionados por la microscopía de fuerza atómica (AFM) indican que las muestras de OG están constituidas principalmente de monoláminas y biláminas de OG, acompañadas de agregados compuestos por unas cuantas láminas de OG (Figura 5.5).



**Figura 5.4** Imágenes de TEM para la muestra OG1. La barra de escala corresponde a un  $\mu\text{m}$ .

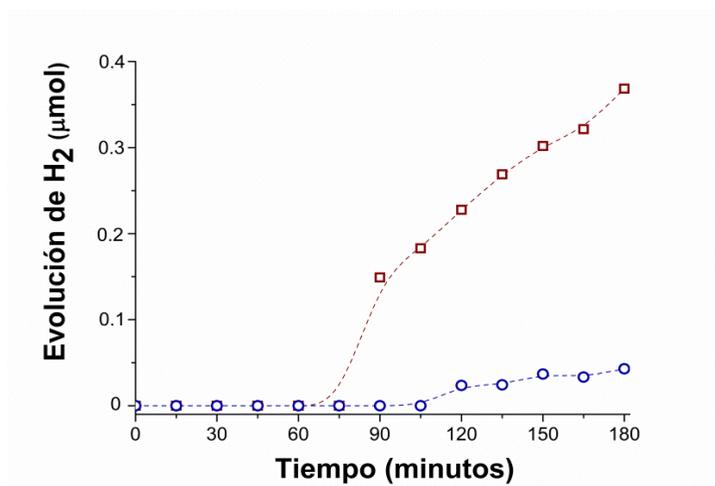


**Figura 5.5** Imagen topográfica de AFM de láminas de OG1 (izquierda) y altura de una partícula de OG1 (derecha) indicada en el panel con un trazo negro.

Las dos muestras de OG forman suspensiones coloidales persistentes en agua. El potencial Z de estos coloides fue de  $-34$  y  $-47$  mV para OG1 y OG2, respectivamente. El signo negativo del potencial indica que las láminas de OG poseen cargas negativas, mientras que el voltaje absoluto indica una mayor o menor estabilidad. Las medidas de potencial Z establecen el voltaje de polarización necesario para coagular partículas coloidales. Por consiguiente, cuanto mayor sea el

potencial Z mayor será la estabilidad del coloide. Así, ambas suspensiones son en principio adecuadas para interactuar fuertemente con colorantes catiónicos debido a la complementariedad de las cargas eléctricas.

Cuando las suspensiones de OG (densidad óptica 0.2) fueron irradiadas usando un láser de 532 nm en presencia de metanol como dador de electrones se observó evolución de H<sub>2</sub> (Figura 5.6). La selección de la longitud de onda de 532 nm fue debida al interés en demostrar la actividad del material por irradiación con luz visible. El uso de un láser (367 mW) permite un flujo de fotones suficientemente elevado como para medir adecuadamente la evolución de H<sub>2</sub>. Aunque ambas muestras de OG generan H<sub>2</sub>, este estudio empleando un láser verde indica que la muestra de OG menos oxidada (OG1) es más eficiente que la muestra con mayor contenido de oxígeno (OG2) y, por esta razón, los estudios posteriores se llevaron a cabo usando OG1. Precedentes en la literatura en los que se ha ensayado la actividad fotocatalítica de tres muestras de OG con diferentes grados de oxidación han descrito resultados similares mostrando que hay una gran influencia en el contenido de oxígeno del OG sobre su actividad fotocatalítica.<sup>[8]</sup>



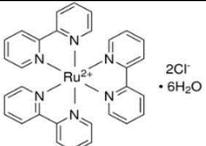
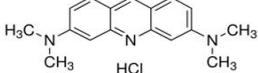
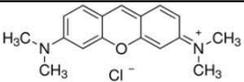
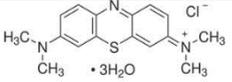
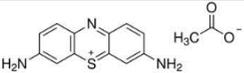
**Figura 5.6** Evolución de H<sub>2</sub> durante la reacción fotocatalítica empleando OG1 (cuadrado) y OG 2 (círculo) como semiconductor y metanol como agente dador de electrones irradiando con un láser de longitud de onda 532 nm.

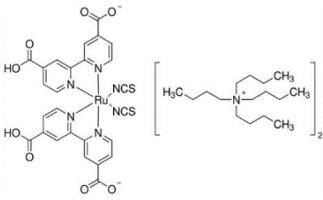
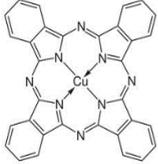
Como muestra la Figura 5.6 la generación de H<sub>2</sub> empleando como fotocatalizador las muestras de OG presenta un periodo de inducción, observándose un aumento en la velocidad en la generación de H<sub>2</sub> a los 90 min de irradiación para la muestra OG1. A fin de establecer el origen de este periodo de inducción y, en particular, si éste está relacionado con cambios en los grupos funcionales superficiales de la muestra OG1, se llevaron a cabo medidas en fase gas para determinar si existía evolución de CO con anterioridad o simultáneamente con la generación de H<sub>2</sub>. El propósito es determinar si la evolución de CO ocurre con anterioridad al aumento en la velocidad de H<sub>2</sub> durante el periodo de inducción. Se observó, sin embargo, que existe evolución de CO, pero el perfil temporal coincide con el de producción de H<sub>2</sub>, observándose igualmente un aumento en la velocidad de evolución de CO tras los primeros 90 min.

### 5.2.2 Colorantes como fotosensibilizadores de OG

A pesar del estudio de la sección anterior relativo a la generación de H<sub>2</sub> por OG es necesario hacer notar que la eficiencia de OG para la producción de H<sub>2</sub> por irradiación a 532 nm fue baja y que existe una gran oportunidad para su mejora.

A fin de incrementar la eficiencia de este proceso, procedimos a evaluar mezclas de OG1 con una serie de colorantes. Las estructuras y códigos de estos colorantes empleados se muestran en la Tabla 5.1. Esta tabla también indica el porcentaje de colorante en el fotocatalizador, el cual se determinó mediante el contenido de nitrógeno en el fotocatalizador medido por análisis elemental de combustión.

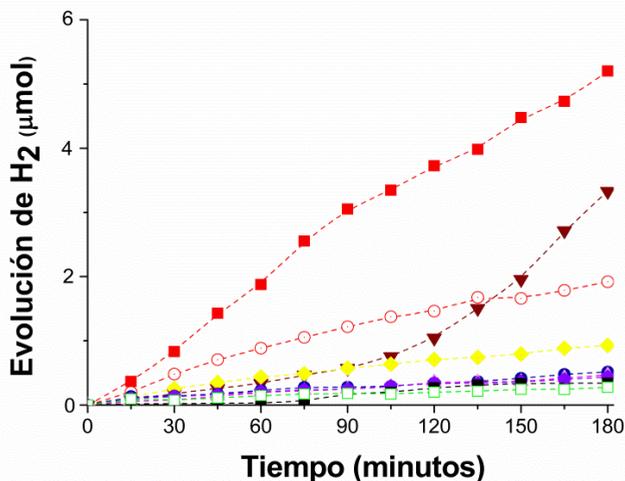
| Nombre                                 | Estructura   |
|--|--|
| [Ru(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> |  <p>(39% para [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@GO)<br/>(11% para [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/GO)</p> |
| Acridina naranja hydrocloruro (AO)     |  <p>(21%)</p>   |
| Pironina Y (PY)                        |  <p>(18%)</p>   |
| Azul de metileno (MB)                  |  <p>(17%)</p>   |
| Acetato de tionina (Th)                |  <p>(16%)</p>   |

|  |   |
|--|---|
| <p>Di-tetrabutylammonio<br/>cis-bis(isotiocianato)<br/>bis(2,2-bipiridil-4,4-dicarboxilato)<br/>de rutenio (II)<br/>(N719)</p> |  |
| <p>Ftalocianina de cobre<br/>(CuPc)</p>  |  |

**Tabla 5.1** Nombres, estructuras y porcentajes de los colorantes empleados como fotosensibilizadores de OG1.

La serie de colorantes estudiados incluye algunos colorantes tricíclicos básicos en los cuales la presencia de una carga positiva debería favorecer su asociación con OG1 por atracciones electrostáticas. Esta asociación entre colorante positivo y OG negativo fue demostrada en el caso del azul de metileno (MB) mediante agitación de una disolución acuosa de MB (0.5 mg/mL) con OG1 (0.05 mg/mL) durante una hora. En este periodo se observó la aparición de un precipitado que pudo ser eliminado por centrifugación de la suspensión coloidal. Se observó la desaparición de un porcentaje de MB de la disolución y por consiguiente, este debe estar presente en el precipitado junto con el material OG1. Análisis elemental de cloro por EDX acoplado a TEM estableció que el porcentaje de este anión en las muestras colorante/OG1 era despreciable para los colorantes MB, AO, PY y  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ . La ausencia de cloro indicaría un proceso de metátesis iónica donde el ion cloruro sería reemplazado por las cargas negativas de OG1.

Los estudios de generación fotocatalítica de H<sub>2</sub> empleando colorantes en combinación con OG1 se llevaron a cabo empleando idéntica potencia de láser e irradiando disoluciones con la misma absorción óptica a 532 nm. El empleo de disoluciones de diferentes colorantes y OG con la misma densidad óptica permite corregir las diferencias en los coeficientes de absorción de los colorantes para la longitud de onda de irradiación, lo cual garantiza la absorción del mismo número de fotones en todas las muestras. Este hecho hace posible extraer conclusiones sobre la eficiencia relativa en la generación de H<sub>2</sub> en función de la naturaleza del colorante. Los perfiles temporales de evolución de H<sub>2</sub> se muestran en la Figura 5.7. Esta figura contiene también los datos de una muestra donde [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> se encuentra incorporado en el espacio interlaminar de pequeñas escamas de OG1 no completamente exfoliado y constituido por un paquete de láminas de OG ([Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@GO1), cuya preparación y caracterización se discute en los siguientes párrafos.



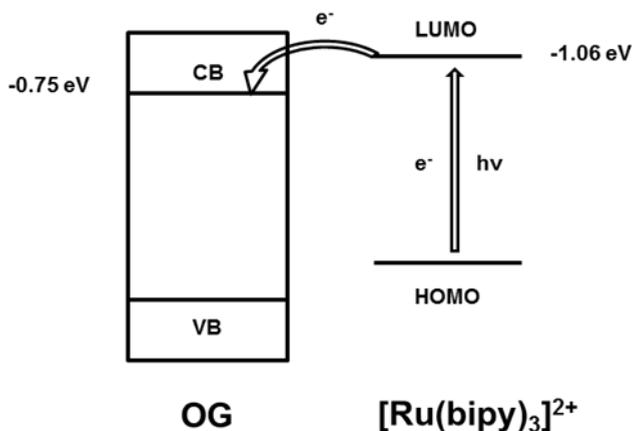
**Figura 5.7** Cantidad de H<sub>2</sub> formada durante la irradiación de OG1 con una serie de colorantes en presencia de metanol como agente dador de electrones, al ser irradiados con un láser a 532 nm. ■: [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@OG1 ([Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> incorporado en el espacio interlaminar de varias láminas de OG1). ○ : [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/OG1 ([Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> soportado en OG1). ▼: N719/OG1. ◆ : AO/OG1. ● : MB/OG1. ▲ : PY/OG1. ◆ : Th/OG1. ■: CuPc/OG1. ■ : OG1. Ver Tabla 5.1 para los códigos estructura de los colorantes.

Como puede verse en la Figura 5.7 hay una serie de colorantes que influyen muy poco en la capacidad del OG para actuar como fotocatalizador en la generación de H<sub>2</sub>. En contraste, otros colorantes y, especialmente el [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> depositado sobre las láminas de OG1, aumenta claramente la eficiencia de este proceso, observándose un aumento en la cantidad de H<sub>2</sub> a 180 min cinco veces superior respecto a la que se mide para OG1 sin colorante. Experimentos de control en las mismas condiciones usando los colorantes en ausencia de OG1 no dan lugar a la observación de evolución de H<sub>2</sub>. El resultado de estos experimentos control está de acuerdo con datos en la bibliografía en los cuales se indica que es necesario el empleo de metales

nobles<sup>[19]</sup> u óxidos metálicos<sup>[20]</sup> junto con los colorantes para poder observar evolución de H<sub>2</sub>. Un hecho interesante fue el comportamiento del complejo de rutenio disponible comercialmente que posee cargas negativas y que es ampliamente usado como colorante recolector de luz en celdas solares sensibilizadas por colorante (N719).<sup>[21]</sup> En este caso el perfil temporal de la evolución de H<sub>2</sub> presenta un periodo de inducción en el cual la velocidad de formación de H<sub>2</sub> es menor que la del complejo de rutenio catiónico [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, pero tras este periodo de inducción que dura 100 min aproximadamente la eficiencia en la generación de H<sub>2</sub> aumenta notablemente, viniendo a resultar una cantidad final de H<sub>2</sub> a las tres horas que es aproximadamente el doble al obtenido usando el complejo catiónico [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> depositado sobre las láminas de OG1 como sensibilizador. Este perfil temporal sugiere que el colorante inicial se convierte en una especie más activa o que sufre un recolocación respecto a OG1. También se ensayó la actividad fotocatalítica de un colorante neutro (CuPc), pero en este caso la actividad fotocatalítica de OG1 no se vio afectada por la presencia de este colorante.

El hecho de que [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> y N719 fueran los colorantes para los que se obtienen mayores rendimientos en la generación de H<sub>2</sub> no es totalmente inesperado teniendo en cuenta la alta eficiencia de estos complejos en procesos de transferencia electrónica. Entre las características del colorante que más influyen en la generación de H<sub>2</sub> por luz visible una de las más importantes es la existencia de una banda de absorción intensa en la zona visible y otra es la de un tiempo de vida largo, así como un adecuado nivel de energía de los estados electrónicos excitados. Los complejos de rutenio polipiridilo poseen todas estas características. Con respecto al mecanismo de sensibilización es conocido que cambios en el grado de oxidación del OG produce variaciones en la energía de la banda de valencia (VB) pero que la energía de la banda de conducción (CB) es relativamente constante, apareciendo a -0.75 eV con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl, tal como indican las medidas de espectroscopía de impedancia.<sup>[8]</sup> De esta manera, la excitación fotoquímica del

$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  da lugar a la generación del estado excitado triplete el cual tiene una energía de  $-1.06 \text{ eV}$  con respecto al mismo electrodo de referencia.<sup>[22]</sup> Por consiguiente, desde el punto de vista termodinámico la inyección de un electrón desde el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) del  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  a la CB del OG debería ser favorable (ver Esquema 5.1). Aunque datos cinéticos sobre la velocidad de transferencia electrónica no están aún disponibles, la elevada superficie de contacto y el solapamiento de orbitales debido a la accesibilidad de la lámina plana de OG sugieren que esta inyección de un electrón podría ser rápida.



**Esquema 5.1** Diagrama mostrando la transferencia electrónica desde el LUMO de  $\text{Ru}[(\text{bipy})_3]^{2+}$  a la CB del OG. Los valores de potenciales están referidos al electrodo de referencia  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

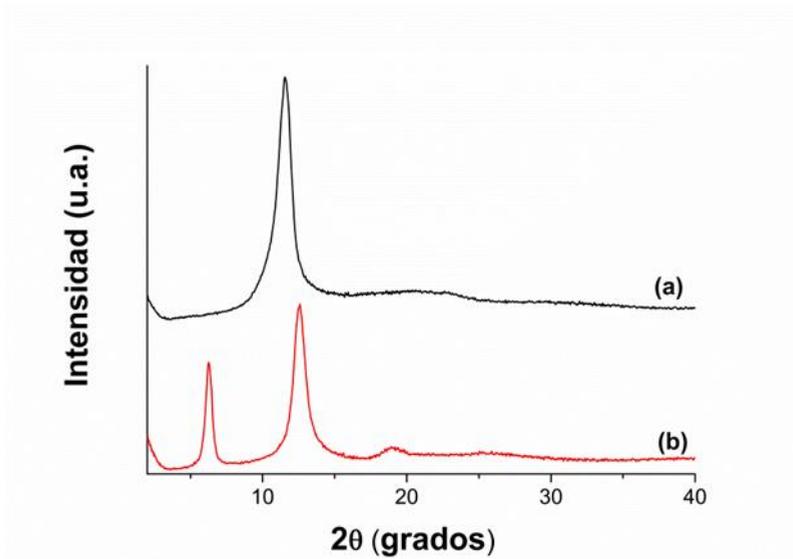
El fotocatalizador más eficiente para la generación de  $\text{H}_2$  a  $532 \text{ nm}$  en el que además la cantidad de  $\text{H}_2$  generada es casi lineal con respecto a tiempo de irradiación se obtiene cuando el complejo  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  se encuentra incorporado entre los espacios interlaminares de agregados de OG1 con un número de capas limitado ( $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$ ). La linealidad en la evolución de  $\text{H}_2$  frente al tiempo de

irradiación en presencia de  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$  y el hecho de que las imágenes de TEM de las muestras tras 3 horas de irradiación con láser no revelen la presencia de nanopartículas metálicas indican que la muestra  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$  es estable durante el estudio fotocatalítico. La mayor actividad de  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$  se demuestra cuando la productividad en la formación de  $\text{H}_2$  se considera por unidad de masa, dando un valor de  $3290 \mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ , el cual es mucho mayor que la productividad medida para el material de  $\text{TiO}_2$  dopado con Au en las mismas condiciones (menos de  $50 \mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ). La menor densidad del OG1 comparada con el  $\text{TiO}_2$  es responsable de esta elevada productividad.

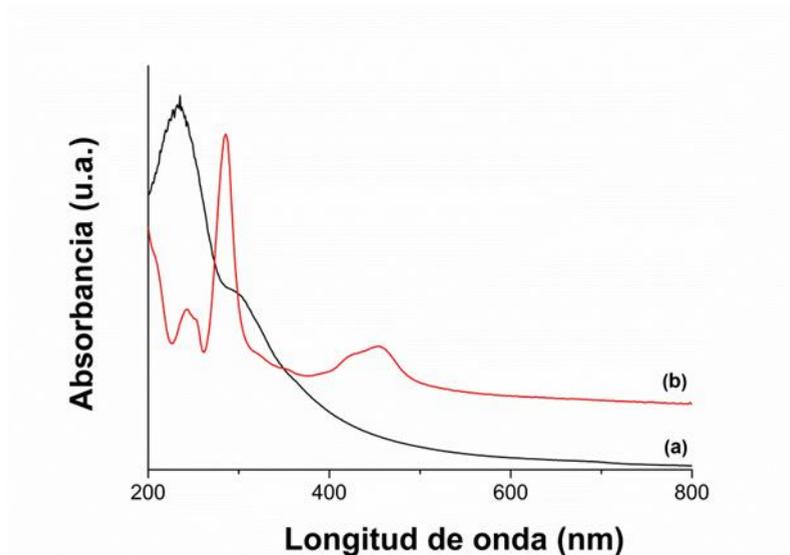
Este nuevo material  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$  se obtuvo por calentamiento del complejo de rutenio y el grafito oxidado a reflujo (ver capítulo 8, experimental). La incorporación del complejo  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  en el espacio interlaminar del óxido de grafito se demostró mediante difracción de rayos X (DRX), la cual muestra un desplazamiento en la posición del pico de difracción desde un valor de  $2\theta$  de  $11.5^\circ$  correspondiente al grafito oxidado,<sup>[23]</sup> a un ángulo  $2\theta$  más bajo de  $6^\circ$ , que de acuerdo con la ley de difracción de Bragg corresponde a una distancia interlaminar de  $14.09 \text{ \AA}$ . Cálculos a nivel de dinámica molecular indican que el diámetro de la molécula de  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  es alrededor de  $13 \text{ \AA}$  y considerando el espesor de la lámina de OG1 la suma de ambos valores estaría de acuerdo con el espaciado interlaminar medido para el sistema  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$ .

Espectroscopía óptica de absorción muestra para  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$  los picos característicos del complejo de rutenio a longitudes de onda de 250, 260, y 290 nm y una banda ancha estructurada en la zona del visible que comprende desde longitudes de onda de 390 nm a 500 nm con un pico a 460 nm. Estas bandas se encuentran encima de una línea base continua debida al OG. La Figuras 5.8 y 5.9 presentan los difractogramas de rayos X y los espectros de absorción de  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$  comparados con los del material OG1 sometido a un tratamiento en las mismas

condiciones pero en ausencia del complejo de rutenio. Puesto que no se observa diferencias significativas en los espectros ópticos debido a la intercalación del complejo  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  en el espacio interlaminar de OG1 con respecto a la situación en la cual este complejo se encuentra depositado en la superficie, se puede inferir que las mismas consideraciones termodinámicas indicadas en el Esquema 5.1 deben ser igualmente aplicables al material  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$ . Sin embargo, la cinética del proceso podría ser incluso más favorable debido al mayor contacto entre el complejo metálico excitado y OG1.



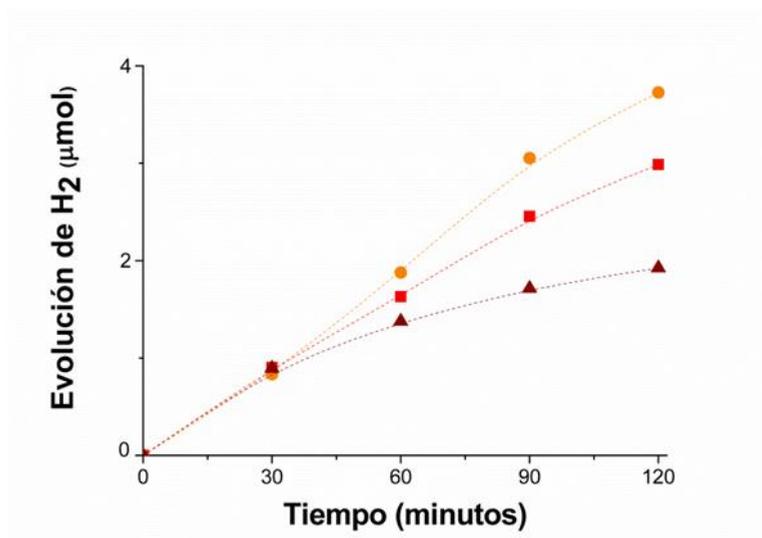
**Figura 5.8** DRX de los fotocatalizadores OG1 (a) y  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$  (b).



**Figura 5.9** Espectros de absorción de UV-Vis de OG1 (a) y  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ @OG1 (b) suspendidos en agua.

La optimización de la cantidad de  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ @OG1 que se requiere para alcanzar la máxima generación de  $\text{H}_2$  por irradiación a 532 nm muestra que una cantidad pequeña de este material ( $0.02 \text{ gL}^{-1}$ ) es suficiente para conseguir la máxima actividad, de hecho, se observó que cantidades superiores de  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ @OG1 pueden ser incluso desfavorables para la producción de  $\text{H}_2$ , especialmente, a tiempos de irradiación prolongados (Figura 5.10). Este hecho, podría ser debido a la operación de un proceso de aniquilación triplete-triplete o a algún otro tipo de proceso de autoinhibición que compite con la transferencia electrónica que se requiere desde el estado excitado triplete del  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  al OG1. En estudios anteriores donde el complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  se encontraba anclado covalentemente a la pared de nanotubos de carbono de pared única, se observó mediante la técnica de destello láser un cambio claro en la naturaleza de los intermedios transitorios dependiendo de la concentración de  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ .<sup>[24]</sup> Más aún, recientemente se han

establecido dos regímenes diferentes en la inhibición del triplete de  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  por grafeno en disolución acuosa.<sup>[25]</sup>



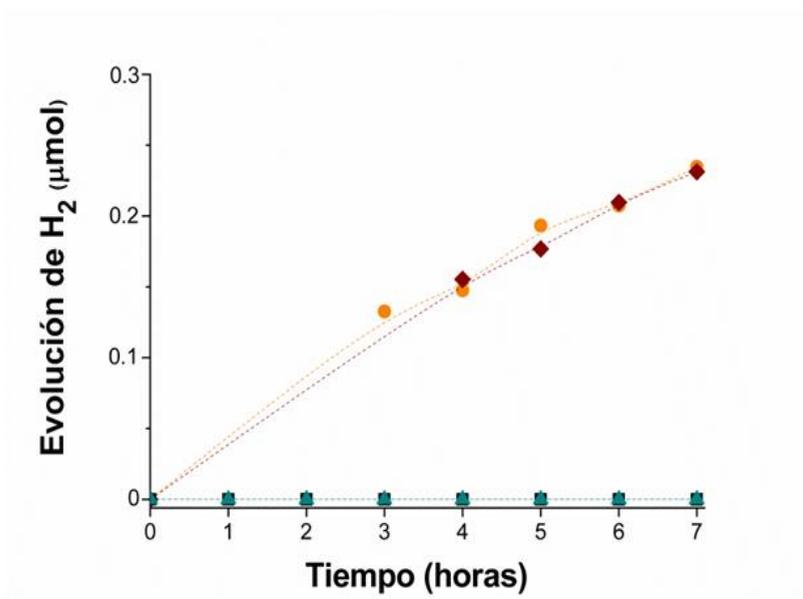
**Figura 5.10** Cantidad de  $\text{H}_2$  generada durante la reacción fotocatalítica empleando diferentes concentraciones de  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$  como fotocatalizador (● : 0.02 g/L. ■:0.12 g/L. ▲ : 0.46 g/L) irradiando con un láser pulsado a 532 nm empleando metanol (20% v/v) como agente dador de electrones.

Esta estrategia de intercalación del colorante en el espacio interlaminar de láminas de OG debería, en principio, mejorar igualmente la eficiencia de los otros colorantes indicados en la Tabla 6.1. Para demostrar que la intercalación es una estrategia general, procedimos a la preparación de un material análogo a  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}@\text{GO1}$  pero usando MB. Se observó que MB@OG1 mejora la eficiencia en la generación de  $\text{H}_2$  por un factor de 1.5 respecto al material MB/OG1, pero aun así es mucho menos eficiente que  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$ .

### 5.2.3 Generación fotocatalítica de H<sub>2</sub> usando luz solar simulada

En la sección previa de este capítulo hemos demostrado mediante el empleo de luz láser monocromática la actividad por irradiación con luz visible para la generación de H<sub>2</sub> de sistemas colorante/OG en presencia de agentes dadores de electrones. Sin embargo, cualquier aplicación práctica de producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> debería operar con luz solar. El espectro de la luz solar consiste en una distribución continua de luz visible e infrarroja acompañada de una pequeña proporción de luz ultravioleta. Por consiguiente, es de interés establecer la actividad fotocatalítica de Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@OG1 por irradiación con luz solar.

Como fuente de irradiación en el presente estudio se empleó la irradiación proveniente de un simulador solar (1000 Wm<sup>-2</sup>) provisto con un filtro de AM1.5G que corrige el efecto de filtro por parte de la atmósfera en la luz solar. La Figura 5.11 presenta la actividad en la generación de H<sub>2</sub> en estas condiciones de la muestra Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@OG1 y la compara con la actividad como fotocatalizador de OG1.



**Figura 5.11** Cantidad de H<sub>2</sub> generado en la reacción fotocatalítica empleando Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@OG1 o OG1 como fotocatalizador y metanol como agente dador de electrones, irradiando con un simulador solar. ●:Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@OG1, λ >400 nm; ◆ : Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@OG1 irradiando con luz solar simulada; ▲ :OG1 λ >400; ■: OG1, irradiando con luz solar simulada. Concentración del catalizador =0.02 gL<sup>-1</sup>.

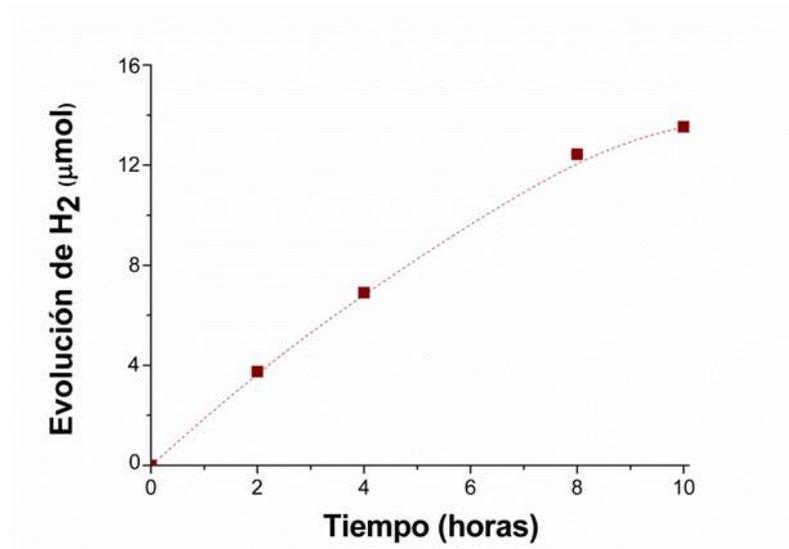
Bajo esas condiciones de operación, OG1 en ausencia de colorante fue incapaz de generar H<sub>2</sub> en cantidades detectables durante 7 h. Sin embargo, el fotocatalizador Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@OG1 sí mostró actividad para la generación de H<sub>2</sub> por irradiación con luz solar (6 µmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>). Considerando el espectro de la luz solar, esta actividad fotocatalítica debería derivar principalmente de la irradiación de luz visible. A fin de confirmar este hecho, se procedió en un ensayo posterior a irradiar el sistema empleando un filtro de corte que elimina las longitudes de onda de UV de la luz solar simulada (longitud de onda > 400 nm). Como puede verse en la Figura 5.11 se determinaron perfiles temporales de generación de H<sub>2</sub> coincidentes para el

fotocatalizador  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$  irradiado con el espectro completo de emisión de simulador solar o con la luz filtrada. Este resultado indica que la pequeña proporción de luz UV que se encuentra presente en las radiaciones del simulador solar juega un papel de poca importancia en el proceso fotocatalítico, y confirman el proceso fotoquímico de sensibilización del OG1 por el complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ .

#### 5.2.4 Estabilidad del fotocatalizador $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$

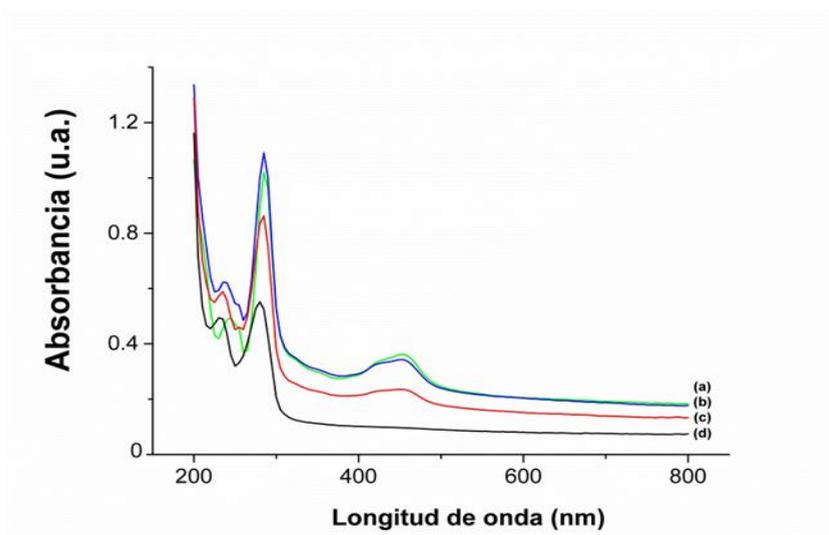
Un punto importante en el empleo de un fotocatalizador es el establecimiento de su estabilidad bajo condiciones de reacción. Este punto es particularmente relevante en el presente caso considerando que OG1 puede sufrir reducción fotoquímica a grafeno, lo cual además de cambios en la energía de las bandas podría conducir a aglomeración y disminución de actividad debido a la menor hidrofiliidad, lo que podría determinar la precipitación del fotocatalizador. Además, en algunos sistemas fotovoltaicos basados en colorantes se ha determinado que la estabilidad del componente orgánico es el factor que limita la eficiencia fotoquímica.<sup>[26]</sup>

A fin de estudiar la estabilidad del fotocatalizador  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]\text{OG1}$  en la producción de  $\text{H}_2$ , se sometió una suspensión de  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]\text{OG1}$  a irradiación por un periodo prolongado con el láser de 532 nm, determinando el perfil temporal en la evolución de  $\text{H}_2$  y la absorbancia de la disolución. Los resultados se muestran en la Figura 5.12 y corresponden a un ensayo de envejecimiento comparado con los datos obtenidos usando el simulador solar como fuente de irradiación. Como muestra la Figura 5.12 el perfil temporal de generación de  $\text{H}_2$  no es lineal, presentado una velocidad de generación de  $\text{H}_2$  menor a tiempos de irradiación largos que el material fresco. Este hecho indica la existencia de un proceso de desactivación del fotocatalizador.



**Figura 5.12** Cantidad de H<sub>2</sub> generado en la reacción fotocatalítica empleando Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>@OG1 (0.02 gL<sup>-1</sup>) como fotocatalizador y metanol, como agente dador de electrones irradiando con un láser pulsado de 532 nm durante 10 h.

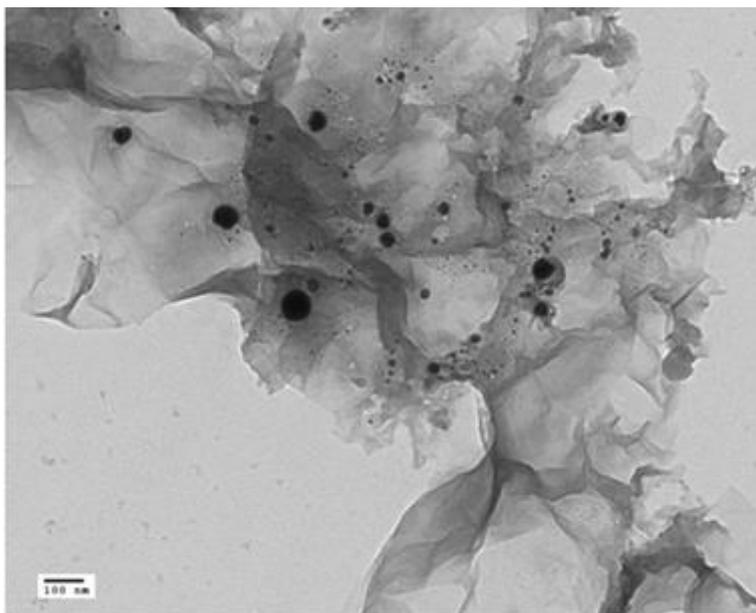
La descomposición del colorante y los cambios en la estructura de OG1 son en principio las dos causas más probables que explicarían la desactivación del fotocatalizador. Así, como se puede observar en la Figura 5.13, las bandas características del complejo [Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>]@OG1 que aparecen a longitudes de onda entre 420 y 460 nm disminuyen con el tiempo de irradiación, llegando casi a desaparecer completamente a las 10 h.



**Figura 5.13** Espectros de UV-Vis registrados para una suspensión de  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$  tras ser irradiado con un láser pulsado de 532 nm durante 0h (a), 2h (b), 4h (c) y 10h (d).

Esta desaparición es acompañada con la observación de evolución de CO en el sistema. Considerando que el sistema fotocatalítico no contiene oxígeno molecular el origen más probable del CO es la descomposición parcial de OG1, la cual ocurriría durante y como consecuencia del proceso fotocatalítico. Imágenes de TEM tanto del material  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]/\text{OG1}$  como de  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]\text{@OG1}$  no muestran la presencia de nanopartículas, lo cual sugiere que el complejo de rutenio se encuentra bien disperso sobre el material OG1 y que tampoco se forman nanopartículas metálicas durante el proceso de incorporación del colorante. Por contra, el estudio de TEM de la muestra  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$  tras ser sometida a irradiación láser durante 10 h, momento en el que la espectroscopía UV-Vis indica la descomposición del complejo  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  (Figura 5.13, espectro d) revela claramente la existencia de nanopartículas metálicas con una amplia distribución de tamaños desde unos pocos nanómetros hasta 100 nm. (Figura 5.14). La imagen de la Figura 5.14 puede ser

racionalizada asumiendo que la descomposición del complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]$  causa la formación de nanopartículas de óxido de rutenio. Además, tras 10 h de irradiación es posible observar visualmente la existencia de material depositado en la solución acuosa, probablemente debido a la reducción parcial de OG1 a grafeno que, debido a su menor hidrofiliicidad, sufriría aglomeración y precipitación.



**Figura 5.14** Imagen TEM del material  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]@OG1$  tras 10 h de irradiación con láser (escala de la barra 100 nm).

### 5.2.5 Evolución de $\text{O}_2$

Los semiconductores convencionales pueden catalizar la generación fotocatalítica de  $\text{H}_2$  del agua en presencia de un agente dador de electrones, pero también son capaces frecuentemente de generar  $\text{O}_2$  en presencia de agentes aceptores de electrones. Los dos iones que se utilizan más frecuentemente como agentes sacrificiales aceptores de electrones en la generación fotocatalítica de  $\text{O}_2$  son  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Ce}^{+4}$ . Considerando que la

reducción de  $\text{Ag}^+$  da lugar a la formación de nanopartículas de Ag que convierten la suspensión acuosa gradualmente en un medio opaco, se considera habitualmente más conveniente el uso de iones  $\text{Ce}^{4+}$  para la evaluación de la actividad fotocatalítica en la generación de  $\text{O}_2$  a partir del agua.<sup>[27]</sup> En el presente caso estábamos interesados en determinar si el sistema fotocatalítico más eficiente para la generación de  $\text{H}_2$  basado en la combinación de colorante y OG1 era también capaz de generar  $\text{O}_2$  del agua en presencia de  $\text{Ce}^{4+}$  (0.01 M de  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ ) como agente sacrificial. Conviene recordar que la oxidación del agua a  $\text{O}_2$  requiere huecos con un potencial de oxidación mayor que 1.26 V los cuales pueden no estar presentes en OG1. Además de consideraciones termodinámicas, la generación de  $\text{O}_2$  es un proceso mucho más complicado que la formación de  $\text{H}_2$  desde un punto de vista cinético. En el presente estudio, usando el material  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}@\text{OG1}$  en presencia de iones  $\text{Ce}^{4+}$  no se detectó la formación de  $\text{O}_2$ . Precedentes descritos en la literatura usando muestras de OG como fotocatalizador en ausencia de colorante bajo irradiación de UV han concluido igualmente que las muestras de OG son incapaces de generar  $\text{O}_2$  a partir del agua.<sup>[8]</sup> En el presente caso es probable que los huecos positivos en el fotocatalizador correspondan a la forma oxidada del colorante y no a huecos positivos localizados sobre el OG y el hecho de que la especie oxidada del colorante sea la que posea la carga positiva debería reducir aún más el poder de oxidación de estas cargas.

### 5.3 Conclusiones

En el presente capítulo hemos mostrado que la actividad fotocatalítica de OG en la reacción de generación de  $\text{H}_2$  a partir de mezclas agua-metanol por irradiación con luz visible se puede conseguir mediante la adición de colorantes. Los colorantes pueden introducir actividad fotocatalítica con luz visible en OG en ausencia de cualquier metal noble como el platino o el oro. El material más eficiente de los

preparados en este capítulo ha sido el que contiene moléculas de  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  incorporadas en el espacio interlaminar de OG. Este fotocatalizador es dos órdenes de magnitud más eficiente que fotocatalizadores para luz visible basados en titanio y conteniendo Au, tal como se determina en las condiciones experimentales donde se emplea como fuente de excitación un láser de 532 nm. El mismo material fotocatalítico es inactivo en la generación de  $\text{O}_2$  a partir del agua en presencia de iones  $\text{Ce}^{4+}$  como especies aceptores de electrones. El uso de un simulador solar con o sin filtro de corte de UV es suficiente para producir  $\text{H}_2$  en soluciones de agua y metanol. Sin embargo, la estabilidad y durabilidad del material fotocatalítico es insatisfactoria, puesto que el complejo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ @OG1 se degrada durante la irradiación observándose la aparición de nanopartículas de óxido de rutenio y la evolución de CO por degradación del OG. Sin embargo, a pesar de la inestabilidad del fotocatalizador, los datos presentados ofrecen nuevas oportunidades para la preparación de otros materiales basados en grafeno que posean una mayor actividad fotocatalítica con luz visible.

### 5.4 Referencias

- [1] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv Mater* **2010**, *22*, 3906.
- [2] G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Kim, M. Chhowalla, *J Phys Chem C* **2009**, *113*, 15768.
- [3] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Nature* **2007**, *448*, 457.
- [4] S. Park and R.S. Ruoff, *Nat Nano* **2009**, *4*, 217.
- [5] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J Am Chem Soc* **1958**, *80*, 1339.
- [6] T.F. Yeh, J.M. Syu, C. Cheng, T.H. Chang, H. Teng, *Adv Funct Mater* **2010**, *20*, 2255.

- [7] X.Y. Zhang, H.P. Li, X.L. Cui, Y. Lin, *J Mater Chem* **2011**, *20*, 2801.
- [8] T.F. Yeh, F.F. Chan, C.T. Hsieh, H. Teng, *J Phys Chem C* **2011**, *115*, 22587.
- [9] P. Gao, J. Liu, S. Lee, T. Zhang, D.D. Sun, *J Mater Chem* **2011**, *22*, 2292.
- [10] Y.H. Ng, A. Iwase, A. Kudo, R. Amal, *J Phys Chem Lett* **2010**, *1*, 2607.
- [11] A. Iwase, Y.H. Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo, R. Amal, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 11054.
- [12] Q. Li, B. Guo, J. Yu, J. Ran, B. Zhang, H. Yan, J.R. Gong, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 10878.
- [13] J. Zhu, D. Chakarov, M. Zäch, L. Zang, *Nanostructured Materials for Photolytic Hydrogen Production*, Springer London, **2011**, pp. 441-486.
- [14] M.A. Khan, S.I. Woo, O.B. Yang, *Int J Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 5345.
- [15] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [16] S. Min, G. Lu, *J Phys Chem C* **2011**, *115*, 13938.
- [17] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, *Nano Lett* **2007**, *8*, 36.
- [18] D. Yang, A. Velamakanni, G.I. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D.A. Field, C.A. Ventrice Jr, R.S. Ruoff, *Carbon* **2009**, *47*, 145.
- [19] Y.J. Yuan, J.Y. Zhang, Z.T. Yu, J.Y. Feng, W.J. Luo, J.H. Ye, Z.G. Zou, *Inorg Chem* **2012**, *51*, 4123.
- [20] L. Li, L. Duan, F. Wen, C. Li, M. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem Commun* **2012**, *48*, 988.
- [21] S.E. Koops, B.C. O'Regan, P.R.F. Barnes, J.R. Durrant, *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 4808.
- [22] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, *Coord Chem Rev* **1988**, *84*, 85.

## Capítulo 5

- [23] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806.
- [24] R. Martín, L. Jiménez, M. Alvaro, J.C. Scaiano, H. Garcia, *Chem Eur J* **2010**, *16*, 7282.
- [25] M. de Miguel, M. Álvaro, H. García, *Langmuir* **2012**, *28*, 2849.
- [26] R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, *J Photochem Photobiol A: Chem* **2004**, *166*, 115.
- [27] C.M. Gonzalez, Y. Liu, J. C. Scaiano, *J Phys Chem C* **2009**, *113*, 11861.

## *Capítulo 6*

---



## ***6. Grafeno dopado con fósforo obtenido por pirólisis de alginato modificado como fotocatalizador en la generación de H<sub>2</sub> a partir de agua***

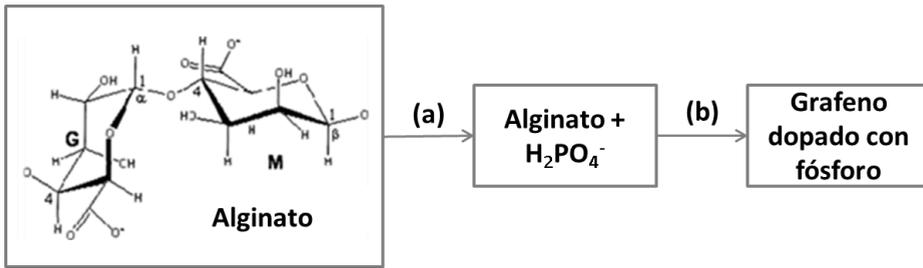
---

### **6.1 Introducción**

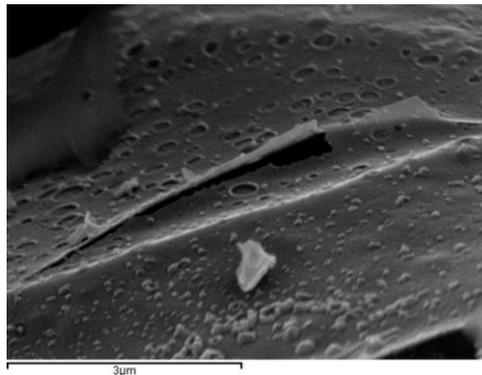
Como se ha comentado en la introducción de esta tesis doctoral el grafeno y materiales relacionados ofrecen múltiples posibilidades de aplicación en diversos campos, como la microelectrónica, fotovoltaica, biotecnología, baterías<sup>[1-4]</sup> y también como carbocatalizadores avanzados.<sup>[5-8]</sup> También se ha comentado que, dependiendo del grado de oxidación, el óxido de grafeno (OG) puede actuar como fotocatalizador para la generación de H<sub>2</sub> por irradiación con luz UV.<sup>[4,9-14]</sup> Se ha descrito en el capítulo anterior que la sensibilización de OG con colorantes da lugar a una respuesta con luz visible para esta fotogeneración de H<sub>2</sub> a partir de agua.<sup>[15]</sup> Comparado con el TiO<sub>2</sub> y semiconductores inorgánicos convencionales, el uso de materiales grafénicos como fotocatalizadores es ventajoso debido a su elevada disponibilidad, sostenibilidad (cuando el grafeno es preparado a partir de recursos renovables) y fácil derivatización, la cual puede aumentar su actividad fotocatalítica.<sup>[3,13,14]</sup> Continuando en la línea de investigar el potencial de los materiales basados en grafeno como fotocatalizadores, en este capítulo se describe la actividad fotocatalítica del grafeno dopado con fósforo ((P)G) para la generación de H<sub>2</sub> a partir de agua. Este material puede ser preparado convenientemente y de un modo reproducible a partir de biomasa y exhibe una actividad nueve veces mayor que la del OG. Además, (P)G exhibe actividad fotocatalítica con luz visible. Los resultados presentados en este capítulo podrían dar lugar al desarrollo de una nueva generación de fotocatalizadores basados en grafeno usando materiales dopados.

## 6.2 Resultados y discusión

La preparación de (P)G está basada en la pirólisis de alginato modificado con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a  $900^\circ\text{C}$  en atmósfera inerte. El alginato es un oligosacárido natural que consiste en cadenas no ramificadas de unidades condensadas de ácidos gulurónico y manurónico que están unidas a través de enlaces 1,4-glicósido (Esquema 6.1). Se adicionaron varias cantidades de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (entre 20 y 320 % en peso con respecto al alginato) a disoluciones de alginato a pH neutro. Las cadenas de alginato suspendidas en agua absorbieron  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  como se deduce de la variación de los valores de potencial Z de las disoluciones de alginato desde -75 mV a -59 mV, dependiendo del porcentaje de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  añadido. El hidrogel de alginato conteniendo  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  fue recogido del agua y pirolizado en atmósfera de argón (Esquema 6.1). Durante la pirólisis el alginato conteniendo fosfato que originalmente era blanco se volvió un sólido negro, indicando la grafitización del polisacárido. Al mismo tiempo, un sólido rojizo se formó en las paredes del horno. Este material sublimado se caracterizó por difracción de rayos X como fósforo elemental, el cual se generó por reducción térmica del fosfato en presencia del residuo de carbono gráfico formado a partir de la pirólisis del alginato. La cantidad de fósforo sublimado aumentó con la cantidad de fosfato añadido al alginato. (P)G fue obtenido finalmente por sonicación del residuo gráfico en agua. La Figura 6.1 presenta una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de este residuo gráfico. Con anterioridad, como se describe en la introducción de esta tesis, nuestro grupo había observado que los residuos gráficos obtenidos a partir de la pirólisis de ciertos polímeros naturales pueden ser fácilmente exfoliados por sonicación de elevada potencia sin requerir oxidación, como en el caso del grafito cristalino.<sup>[16]</sup> El rendimiento de (P)G por pirólisis del alginato modificado se estima en un 62 % calculado a partir del peso residual tras someter el material a cuatro ciclos consecutivos de exfoliación.



**Esquema 6.1** Preparación de (P)G: (a) adición de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  a una solución coloidal de alginato a pH neutro, seguida de recuperación del sólido. (b) Pirólisis del alginato conteniendo fosfato a  $900^\circ\text{C}$  en atmósfera de argón y sonicación posterior. El esquema presenta parte de la estructura del alginato natural, la cual está compuesta de monosacáridos manurónico (M) y gulurónico (G).



**Figura 6.1** Imagen SEM de alginato modificado con  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  pirolizado a  $900^\circ\text{C}$ , mostrando la morfología del material carbonoso antes de su exfoliación por ultrasonidos.

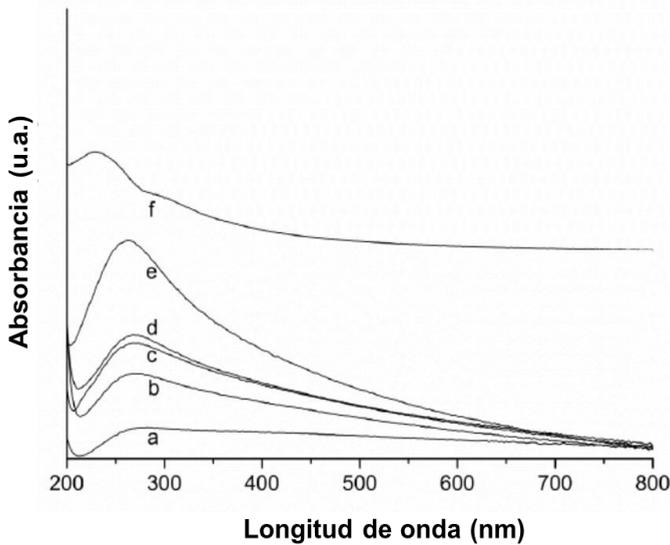
Se prepararon cuatro muestras diferentes de (P)G con diferentes contenidos de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . La cantidad de fósforo presente en el grafeno aumenta sólo ligeramente incluso cuando la adición de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  se incrementa desde 0.1 a 1.6 g (Tabla 6.1).

| Muestra             | Cantidad de $\text{HPO}_4^{2-}$ (g) añadida en paso (a) | Ratio atómico              |                            |
|---------------------|---|----------------------------|----------------------------|
|                     |   | % C grafénico / % dopaje O | % C grafénico / % dopaje P |
| G                   | -   | 3.09                       | -                          |
| (P)G-1 <sup>a</sup> | 0.1   | 4.67                       | 17.16                      |
| (P)G-2              | 0.2   | 6.95                       | 13.86                      |
| (P)G-3              | 0.8   | 11.5                       | 13.95                      |
| (P)G-4 <sup>b</sup> | 1.6   | 32.19                      | 12.73                      |

<sup>a</sup> Area superficial BET 109 m<sup>2</sup>/g; <sup>b</sup> Area superficial BET 80 m<sup>2</sup>/g

**Tabla 6.1** Muestras de grafenos estudiadas en el presente capítulo y datos analíticos correspondientes obtenidos por XPS.

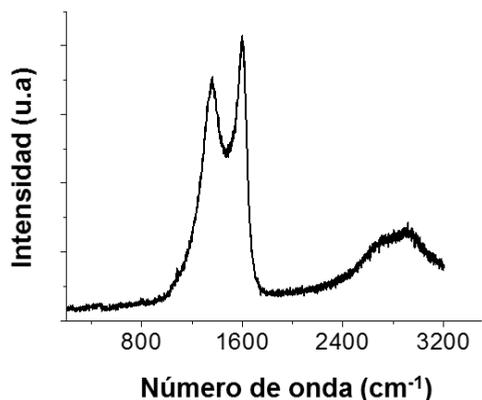
Tras la pirólisis, los residuos carbonosos fueron caracterizados por espectroscopía UV-vis, Raman y resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>31</sup>P, además de por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica. La espectroscopía óptica de UV-Vis muestra que mientras el material G (sin dopar) presenta un espectro de absorción plano, los materiales (P)G muestran un espectro de absorción típico con un coeficiente de extinción que aumenta hacia el azul en la zona visible y que presenta una banda a  $\lambda_{\text{max}}$  de 265 nm en la región UV (Figura 6.2).



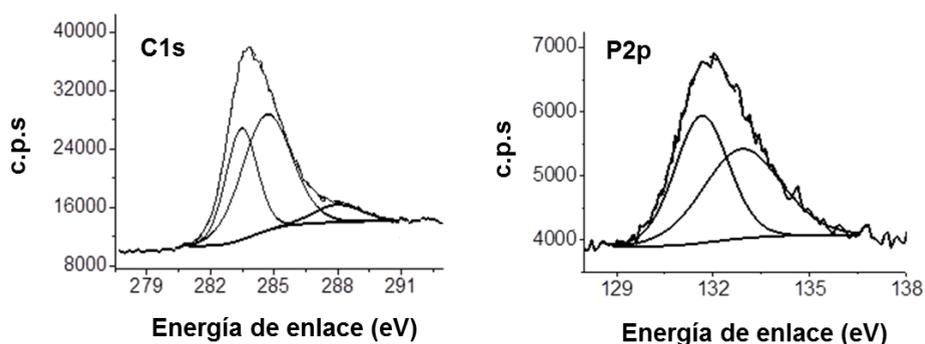
**Figura 6.2** Espectros de absorción de UV-Vis de G(a), (P)G-1 (b), (P)G-2 (c), (P)G-3 (d), (P)G-4 (e), y OG (f). La anchura de banda óptica para (P)G se puede estimar a partir de la extrapolación de la banda con  $\lambda_{\max}$  265nm.

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización muy útil en materiales gráficos.<sup>[17-19]</sup> El espectro Raman registrado para la muestra (P)G-2 (Figura 6.3) presenta los tres picos esperados y que corresponden a las bandas 2D ( $2892\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1596\text{ cm}^{-1}$ ) y D ( $1358\text{ cm}^{-1}$ ). La presencia de átomos de fósforo y el hecho de que estén incorporados en las láminas de grafeno se puede demostrar mediante medidas de XPS y de espectroscopia de RMN  $^{31}\text{P}$  en estado sólido. A modo de ejemplo, la Figura 6.4 muestra los picos C1s y P2p registrados para la muestra (P)G-2 por XPS. La deconvolución del pico C1s da lugar a tres componentes con energías de enlace 288.1, 284.7 y 283.5 eV que corresponden a átomos de carbono enlazados con oxígeno, átomos de carbono gráficos y átomos de carbono gráficos conectados a átomos de fósforo, respectivamente. El porcentaje del componente correspondiente a átomos de carbono unidos a átomos de oxígeno disminuye de manera significativa

con el porcentaje de fosfato presente en el precursor de alginato modificado y va acompañado de un aumento en consonancia en el porcentaje de carbono grafénico (Tabla 6.1). Esta tendencia que fue observada por XPS en la serie indica que la calidad de las láminas de grafeno aumenta sin un aumento en el nivel de contenido de fósforo cuando el precursor alginato contiene una proporción elevada de fosfato. Hemos correlacionado en el presente capítulo este aumento en la calidad de las láminas de grafeno con la observación de aparición de fósforo elemental en el horno. Parece razonable asumir que los átomos de carbono enlazados a átomos de oxígeno son aquellos que evolucionan preferentemente a  $\text{CO}_2$  durante la reducción de fosfato por carbono para formar fósforo elemental. El aumento en el porcentaje de átomos de carbono grafénicos tiene una importante influencia en la actividad fotocatalítica del material para generar  $\text{H}_2$  a partir de mezclas de agua-metanol, como se discutirá a continuación. El pico P2p del XPS se deconvolucionó en dos componentes de energías de enlace 132.9 y 131.5 eV, valores que son claramente diferentes a los de la energía de enlace del fosfato que aparece a 134.1 eV y que pueden ser atribuidos a átomos de fósforo enlazados a átomos de oxígeno y de carbono, respectivamente. En un estudio reciente sobre grafitos dopados con fósforo que fue preparado en un horno por pirólisis de trifenilfosfina en tolueno a  $1000^\circ\text{C}$ , se observaron los picos de XPS a energías de enlace casi coincidentes a los valores que se han medido en el presente estudio.<sup>[20]</sup>



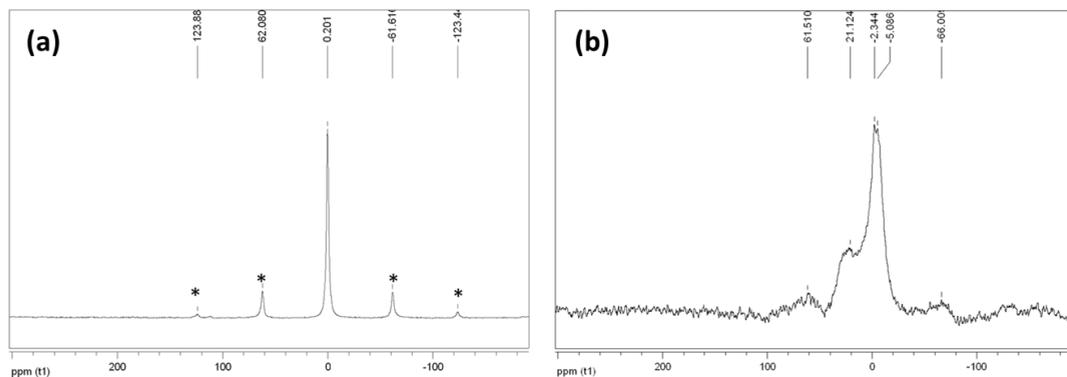
**Figura 6.3** Espectro Raman de la muestra (P)G-2 registrado usando como longitud de onda de excitación un láser de 514 nm.



**Figura 6.4** Picos de XPS C1s y P2p registrados para la muestra (P)G-2 y los componentes de deconvolución correspondientes.

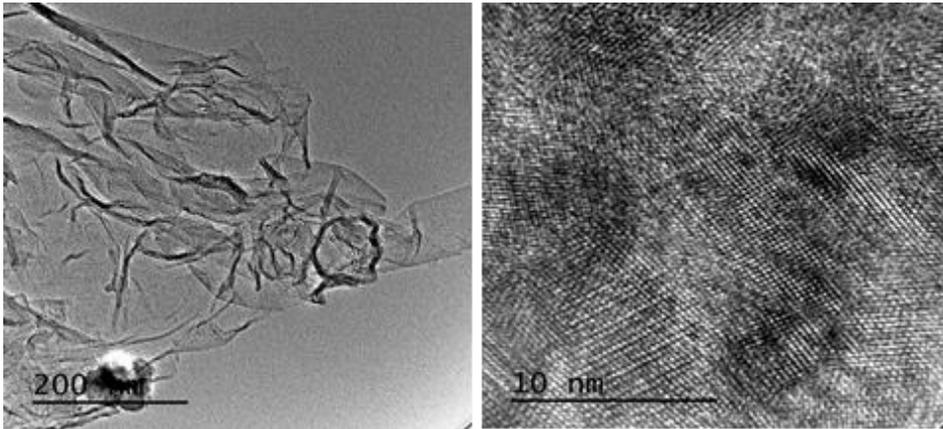
De acuerdo con la deconvolución del pico P2p observado por XPS, el espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  de la muestra (P)G-2 contiene dos picos a -4 y 21 ppm (Figura 6.5). Estos picos son atribuibles a dos tipos de átomos de fósforo y su desplazamiento químico

está de acuerdo con los valores esperados para trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) y óxido de trifenilfosfina ( $\text{O=PPh}_3$ ) que aparecen en disolución a -6 y 23 ppm, respectivamente.



**Figura 6.5** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (a) y (P)G-2 (b). Los picos marcados con asterisco son bandas de giro de la señal principal. Los desplazamientos pueden ser comparados a los de los compuestos de fósforo comerciales en <http://www.nmrnotes.org/NMRPages/refcomps.html>

La morfología laminar típica de grafeno y el ordenamiento hexagonal esperado para los átomos de carbono se observaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) a partir de los materiales (P)G suspendidos en agua. La Figura 6.6 muestra imágenes TEM seleccionadas obtenidas tras depositar una gota de una suspensión del material (P)G-2. La difracción de electrones en un área seleccionada para esta muestra presenta un modelo que corresponde a dominios hexagonales monocristalinos en el material.



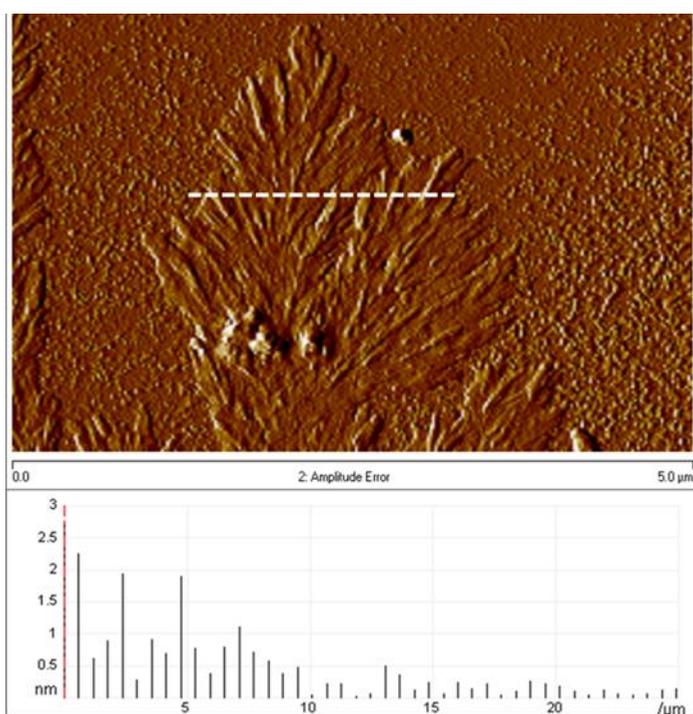
**Figura 6.6** Imágenes de TEM (izquierda) y HRTEM (derecha) para la muestra (P)G-2. Las barras de escala corresponden a 200 y 10 nm para las imágenes de la izquierda y de la derecha, respectivamente.

Por consiguiente, los datos de caracterización conseguidos están de acuerdo con la formación de grafeno que resulta al mismo tiempo dopado con fósforo al pirolizar el alginato natural conteniendo fosfato y sonicar el residuo carbonoso en agua. El proceso de dopado de grafeno con fósforo a partir de fosfato puede ser considerado como un proceso en dos etapas que requiere la reducción de los iones  $\text{PO}_4^{3-}$  a fósforo elemental y la reacción consecutiva del fósforo elemental con grafeno a altas temperaturas. La generación de fósforo elemental en la pirólisis es especialmente notable para las muestras con un contenido mayor en fosfato. La sustitución de átomos de carbono por átomos de fósforo en las láminas de grafeno se ha confirmado por los valores de energía de enlace del pico P2p en XPS que coincide con los valores descritos para carbonos dopados con fósforo.<sup>[20]</sup> Además la espectroscopía RMN de  $^{31}\text{P}$  confirma la presencia de picos que corresponden a átomos de fósforo unidos a átomos de carbono. Igualmente, el componente del pico

## Capítulo 6

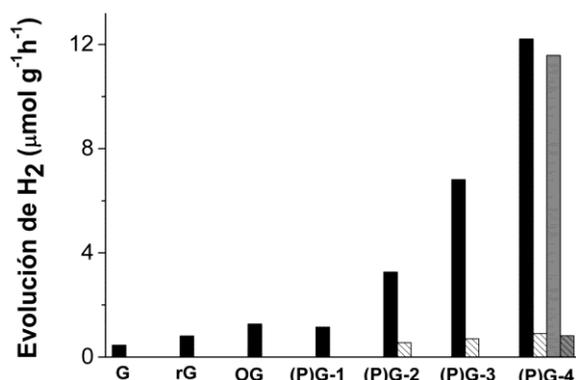
C1s que aparece a energías de enlace más baja que los átomos de carbono del grafeno indicaría que estos están unidos a átomos de fósforo.<sup>[21]</sup>

La morfología y espesor de las láminas individuales para las muestras de (P)G suspendidas en agua fueron establecidas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) por medidas de la altura de las partículas planas (dimensiones promedio de  $1 \times 2 \mu\text{m}^2$ ), las cuales varían entre 0.5 y 2.2 nm, dependiendo de las arrugas de la lámina (Figura 6.7).



**Figura 6.7** Arriba: Imagen de AFM de una lámina de (P)G-2 donde se pueden observar las típicas arrugas tras secar la muestra. La línea horizontal indica el perfil para el cual se ha medido la altura. Abajo: Altura vertical correspondiente a los puntos de la línea recta mostrada en la imagen superior.

El propósito de la presente tesis doctoral es, como se ha venido indicando, desarrollar una serie de nuevos materiales basados en grafeno y el estudio de sus propiedades y posibles aplicaciones. En el presente capítulo el propósito era determinar la actividad de los materiales (P)G en la generación de  $H_2$  por irradiación de suspensiones en agua en presencia de agentes dadores de electrones. Las irradiaciones fotocatalíticas se llevaron a cabo usando luz UV-Vis proveniente de una lámpara de xenón. Utilizando mezclas de agua-metanol se observó que la cantidad de  $H_2$  generada aumenta significativamente con el porcentaje de  $H_2PO_4^-$  introducido durante la síntesis de (P)G. La máxima actividad fotocatalítica se obtuvo para la muestra preparada con el máximo porcentaje de  $H_2PO_4^-$  ((P)G-4). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.8.



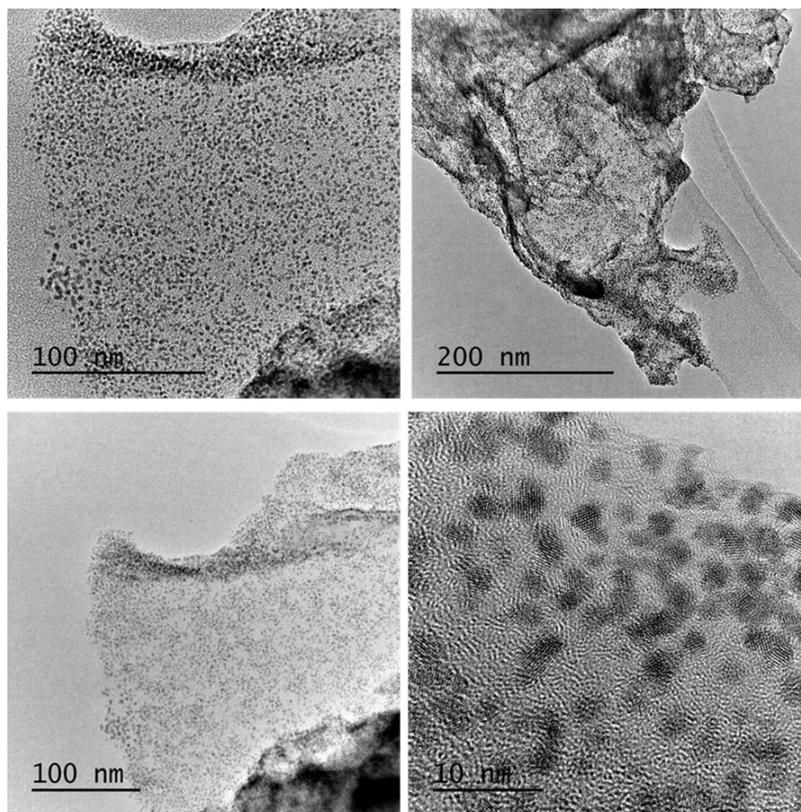
**Figura 6.8** Actividad fotocatalítica para la generación de  $H_2$  de las muestras G, rG, OG, (P)G-1, (P)G-2, (P)G-3, (P)G-4 y (P)G-4 (tercer uso) a partir de disolución acuosa de metanol (30 v/v %). Concentración de catalizador: 0.16 g/L. ■: Irradiación con luz UV-Vis; ▨: Irradiación con luz visible (>390 nm); ▩: Irradiación con luz UV-Vis, tercer uso del catalizador; ▧: Irradiación con luz visible (>390 nm), tercer uso del catalizador. G, rG, OG y (P)G-1 no exhibieron actividad fotocatalítica medible al ser irradiadas con luz visible.

## Capítulo 6

A efectos de comparación se preparó una muestra de OG, obtenida por oxidación de grafito seguida de exfoliación, otra de grafeno reconstituido (rG), la cual fue obtenida por reducción hidrotérmal de OG, así como una muestra de grafeno obtenida por pirólisis de alginato a 900 °C sin dopar con fósforo (G). El material de grafeno preparado como (P)G pero en ausencia de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (G) exhibió la actividad fotocatalítica para generación de  $\text{H}_2$  más baja, lo que está de acuerdo con su naturaleza conductora. El OG exhibe una actividad fotocatalítica que es aproximadamente tres veces más alta que G, mostrando su comportamiento semiconductor. Sin embargo, lo más destacable de nuestro estudio es que la presencia de átomos de fósforo aumenta claramente la actividad fotocatalítica del grafeno, y que en el caso de (P)G-4 es un orden de magnitud mayor que la del OG.

A fin de determinar si la actividad fotocatalítica de (P)G deriva exclusivamente de la región UV o si (P)G también exhibe fotorrespuesta con luz visible, se llevó a cabo una prueba fotocatalítica similar, pero usando luz filtrada con longitudes de onda menores de 390 nm. La actividad de generación de  $\text{H}_2$  para la serie de fotocatalizadores al ser irradiados con luz visible en suspensiones agua-metanol se muestra igualmente en la Figura 6.8. Sólo las muestras (P)G-2, (P)G-3 y (P)G-4 presentan una actividad fotocatalítica residual cuando se iluminan con luz visible, mientras que el resto de muestras fueron inactivas en estas condiciones. La comparación de la generación de  $\text{H}_2$  por irradiación con luz UV-Vis o visible lleva a la conclusión que un porcentaje elevado del  $\text{H}_2$  generado por irradiación con luz UV-Vis tiene que derivar de la excitación en la zona UV y, por consiguiente, aún está por desarrollar un material a base de grafeno que presente mayor actividad por irradiación con luz visible. De acuerdo con los espectros de UV-Vis, la anchura de banda óptica estimada a partir del inicio de la banda de absorción aumenta desde 0 eV para G a 2.85 eV para (P)G-4 (Figura 6.2).

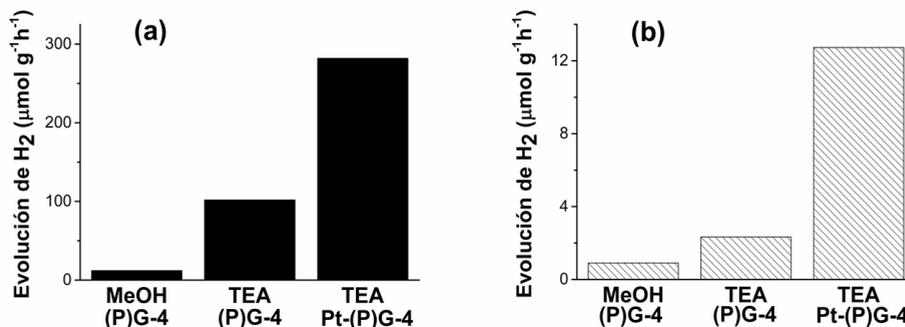
Los datos previos sobre la actividad fotocatalítica de las muestras (P)G fueron obtenidos en suspensiones agua-metanol con muestras que no poseían platino como cocatalizador para favorecer la evolución de H<sub>2</sub>. A fin de facilitar la comparación con datos publicados en la literatura,<sup>[22]</sup> se procedió igualmente a medir la actividad fotocatalítica de la muestras usando trietanolamina (TEA), que es conocido que es una agente dador de electrones mejor que el metanol (MeOH) debido al par de electrones solitario sobre el átomo de nitrógeno. Por consiguiente, se procedió a evaluar la actividad fotocatalítica para una muestra conteniendo nanopartículas de platino (Pt-(P)G-4). Imágenes de TEM de la muestra Pt-(P)-4 muestran que las nanopartículas de platino poseen una distribución de tamaño promedio entorno a 2 nm (Figura 6.9). Esta muestra se preparó mediante deposición fotoquímica de platino al irradiar una suspensión de (P)G-4 en presencia de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (ver sección experimental, capítulo 8).



**Figura 6.9** Imágenes de TEM a diferentes aumentos de Pt-(P)G-4 obtenido por fotorreducción de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en presencia de TEA (30% en volumen).

La irradiación usando Pt-(P)G-4 en TEA aumenta la actividad fotocatalítica por un factor de 23.5 y 14.1 para irradiaciones con luz UV-Vis o luz visible, respectivamente (Figura 6.10). La velocidad de generación de  $\text{H}_2$  más elevada fue de 282  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  que se alcanza para Pt-(P)G-4 por irradiación con luz UV-Vis usando TEA como agente dador de electrones. Este valor para la producción de  $\text{H}_2$  es comparable a los valores previamente descritos en la literatura para otros fotocatalizadores no basados en metales, como el nitruro de carbono<sup>[22]</sup> y claramente

muestran que el dopado es una estrategia válida para introducir actividad fotocatalítica en materiales grafénicos.



**Figura 6.10** Generación fotocatalítica de H<sub>2</sub> para (P)G-4 usando MeOH y TEA como agentes dadores de electrones y para Pt-(P)G-4 usando TEA bajo irradiación con luz UV-Vis (a) y visible ( $\lambda > 390$  nm) (b).

Un problema común cuando se usan materiales de grafeno como fotocatalizadores es demostrar su estabilidad en las condiciones de la reacción. Para estudiar este punto el catalizador tras 23 horas de irradiación fue recuperado, se lavó y se reusó en una segunda y tercera irradiación bajo las mismas condiciones experimentales usando tanto luz UV como luz visible en mezclas de agua-metanol. Los reusos del catalizador en tres ciclos consecutivos condujeron a una pequeña disminución de la actividad del 5 y 10 % dependiendo de si la radiación se llevó a cabo con luz UV-Vis o visible, respectivamente (Figura 6.8). Esta disminución puede ser debida probablemente a una recuperación incompleta del fotocatalizador, aunque algún grado de desactivación puede ocurrir por descomposición de algunos de los centros activos o por apilamiento de las láminas, como se puede apreciar por la aparición de un ligero precipitado al final de la reacción. Medidas de XPS del fotocatalizador que

ha sido usado tres veces no presenta diferencias significativas en los picos de carbono y fósforo comparado con los datos de la muestra de (P)G fresca. Esto sugiere que la descomposición del material no debería ser la causa de la pequeña pérdida de actividad observada.

Se ha propuesto que la actividad fotocatalítica del OG deriva de su naturaleza como semiconductor puesto que el grafeno, que es un conductor de banda cero, no exhibe actividad fotocatalítica.<sup>[4]</sup> En este caso, la presencia de átomos de fósforo debería hacer (P)G semiconductor, y así la actividad de (P)G provendría de la presencia de átomos de fósforo en combinación con una estructura grafénica de alta calidad como se ha observado por XPS del pico C1s. Cálculos teóricos de láminas de grafeno dopado con nitrógeno y boro han mostrado que el dopaje debe transformar el grafeno de conductor a semiconductor con un ancho de banda modificable que aumenta con el porcentaje de dopaje.<sup>[23]</sup> En este caso, el ancho de banda óptico y la actividad fotocatalítica de (P)G crece con el contenido de fósforo, lo cual está de acuerdo con estos cálculos.

### 6.3 Conclusiones

En este capítulo se ha descrito un método simple para la preparación de grafeno dopado con fósforo por pirólisis de un biopolímero natural y abundante, el alginato, conjugado con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en ausencia de oxígeno. El dopaje con fósforo se ha comprobado a partir de medidas de XPS y RMN de  $^{31}\text{P}$ . Se ha determinado que un aumento en la cantidad de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  aumenta la actividad fotocatalítica para la generación de  $\text{H}_2$  a partir de mezclas agua-metanol con respecto a materiales de grafeno análogos que no contienen átomos de fósforo. Este hecho es atribuible a la reducción de la densidad de defectos y a la presencia de átomos de fósforo en la lámina de grafeno. Además, la actividad fotocatalítica de (P)G es alrededor de un orden de magnitud más alta que la del OG, y puede ser aumentada

considerablemente usando mejores agentes dadores de electrones (trietanolamina), y depositando nanopartículas de platino como cocatalizador. Un punto importante es que (P)G también exhibe actividad para evolución de H<sub>2</sub> irradiando con luz visible.

En general, lo que se ha mostrado es la facilidad con la que se pueden obtener grafenos dopados a partir de polisacáridos naturales por conjugación con un precursor de dopaje adecuado. Este método puede ser también empleado para la preparación de otros grafenos dopados. Por ejemplo, nuestro grupo demostró recientemente que, de una manera similar a la descrita aquí, se puede obtener grafeno dopado con boro (usando alginato y ácido bórico como precursores) y emplearlo como carbocatalizador para la oxidación aeróbica selectiva de hidrocarburos aromáticos, ciclooctano y estireno.<sup>[24]</sup> Por tanto, estas nuevas estructuras grafénicas pueden exhibir interesantes comportamientos inducidos por la presencia de heteroátomos, como se ha demostrado en este capítulo, para aplicación en fotocatalisis, y como se demostrará en el siguiente capítulo, para la generación de fotocorriente en películas depositadas sobre sustratos.

#### 6.4 Referencias

- [1] A.K. Geim, *Science* **2009**, 324, 1530.
- [2] A.K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat Mat* **2007**, 6, 183.
- [3] Q.J. Xiang, J.G. Yu, M. Jaroniec, *Chem Soc Rev* **2012**, 41, 782.
- [4] T.F. Yeh, J.M. Syu, C. Cheng, T.H. Chang, H. Teng, *Adv Funct Mat* **2010**, 20, 2255.
- [5] D.R. Dreyer, H.P. Jia, A.D. Todd, J. Geng, C. W. Bielawski, *Org Biomol Chem* **2011**, 9, 7292.
- [6] D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, *Chem Sci* **2011**, 2, 1233.
- [7] H.P. Jia, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, *Tetrahedron* **2011**, 67, 4431.

## Capítulo 6

- [8] D.R. Dreyer, H. P. Jia, C.W. Bielawski, *Angew Chem Int Ed* **2010**, *49*, 6813.
- [9] X.Q. An, J.C. Yu, *RSC Adv* **2011**, *1*, 1426.
- [10] C.C. Huang, C. Li, G.Q. Shi, *Energy Environ Sci* **2012**, *5*, 8848.
- [11] Y.T. Liang, M.C. Hersam, *Macromol Chem Phys* **2012**, *213*, 1091.
- [12] B.F. Machado, P. Serp, *Catal Sci Technol* **2012**, *2*, 54.
- [13] J.J. Vilatela, D. Eder, *Chemsuschem* **2012**, *5*, 456.
- [14] N. Zhang, Y.H. Zhang, Y.J. Xu, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5792.
- [15] M. Latorre-Sanchez, C. Lavorato, M. Puche, V. Fornes, R. Molinari, H. Garcia, *Chem Eur J* **2012**, *18*, 16774.
- [16] A. Primo, A. Forneli, A. Corma, H. Garcia, *Chemsuschem* **2012**, *5*, 2207.
- [17] A.C. Ferrari, *Solid State Commun* **2007**, *143*, 47.
- [18] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys Rep* **2009**, *473*, 51.
- [19] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, *Adv Phys* **2011**, *60*, 413.
- [20] Z.W. Liu, F. Peng, H.J. Wang, H.Yu, W.X. Zheng, J. Yang, *Angew Chem Int Ed* **2011**, *50*, 3257.
- [21] J.C. Han, A.P. Liu, J.Q. Zhu, M.L. Tan, H.P. Wu, *Appl Phys A-Mater* **2007**, *88*, 341.
- [22] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nature Mat* **2009**, *8*, 76.
- [23] P. Rani, V.K. Jindal, *RSC Adv* **2013**, *3*, 802-812.
- [24] A. Dhakshinamoorthy, A. Primo, P. Concepcion, M. Alvaro, H. García, *Chem Eur J* **2013**, *19*, 7547.

## *Capítulo 7*

---



## ***7. Heterounión p-n de películas de grafeno dopado obtenidas por pirólisis de biopolímeros naturales***

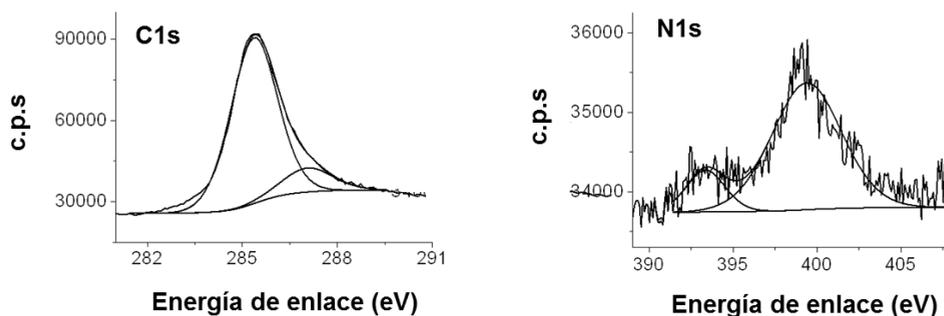
---

### **7.1 Introducción**

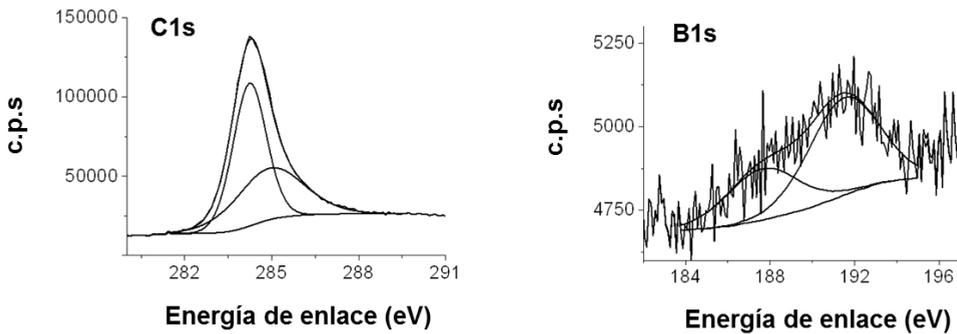
Tal como se viene comentando en capítulos anteriores, los materiales basados en grafeno ofrecen múltiples oportunidades en microelectrónica y para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, pero también en catálisis y fotocatalisis.<sup>[1-9]</sup> El desarrollo de materiales a base de grafeno en áreas más allá de la electrónica está limitado frecuentemente por la dificultad en la preparación de este tipo de alótropos del carbono usando técnicas habituales en un laboratorio de química. En este contexto, nuestro grupo ha descrito recientemente que el alginato y el quitosán, dos biopolímeros naturales de los que se disponen grandes cantidades como desecho de la biomasa, pueden formar películas de espesor nanométrico en sustratos arbitrarios. Estas películas se caracterizan por estar libres de defectos y roturas y con una rugosidad subnanométrica.<sup>[10,11]</sup> La pirólisis de estas películas a temperaturas de 900 °C o superior da lugar a la formación de grafeno de alta calidad de capa única o de pocas capas. En el caso del quitosán como precursor, los análisis químicos han demostrado que la película de grafeno nanométrico resultante contiene nitrógeno como elemento dopante y en una proporción entorno al 7 %, la cual disminuye a medida que la temperatura de pirólisis aumenta en el rango desde 900 a 1200 °C. Nuestro grupo ha descrito también que el mismo procedimiento de formación de grafeno puede aplicarse a grafenos modificados con ácido bórico o dihidrógeno fosfato de sodio y que, en estos casos, el grafeno resultante se encuentra dopado con boro o fósforo en una proporción que también depende de la temperatura de pirólisis.<sup>[12,13]</sup> Es muy posible que la presencia de heteroátomos (nitrógeno, boro o fósforo) modifique las propiedades electrónicas del grafeno dopado y, de hecho, hemos venido observando a lo largo de la tesis que al igual que las propiedades

catalíticas, la actividad fotocatalítica en grafenos dopados depende de la naturaleza del heteroátomo.<sup>[12]</sup>

En el caso de grafeno dopado con nitrógeno [(N)G] preparado por pirólisis del quitosán, la caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de los átomos de nitrógeno ha mostrado la presencia de tres poblaciones diferentes de átomos de nitrógeno asignados a nitrógeno grafénico, al cual corresponde la población más grande, acompañados por porcentajes menores de átomos de nitrógenos pirrólicos y átomos de nitrógeno formando N-óxidos en proporciones inferiores al 10 %.<sup>[10,11]</sup> En el caso del grafeno dopado con boro [(B)G] obtenido por pirólisis del borato de alginato, los datos de XPS indican una única población de átomos de boro correspondiente a boro ocupando posiciones grafénicas.<sup>[13]</sup> (Figuras 7.1 y 7.2).



**Figura 7.1** Picos de XPS de C1s y N1s medidos para (N)G obtenido por pirólisis de quitosán y la mejor deconvolución en los componentes individuales.



**Figura 7.2** Picos de XPS de C1s y B1s medidos para (B)G y la mejor deconvolución en los componentes individuales.

En la teoría clásica de semiconductores de silicio, la presencia de elementos dopantes con un número de electrones en la capa de valencia mayor o menor que el silicio da lugar al dopado del semiconductor con propiedades “n” o “p”, respectivamente.<sup>[14,15]</sup> La unión de capas “p” y “n” resulta en la migración preferente de electrones y huecos de una capa a la otra.<sup>[16]</sup> Podría ocurrir igualmente que los grafenos dopados se comportasen de forma similar y, por consiguiente, se produjera también en este caso la migración preferente de portadores en las uniones de grafenos dopados con heteroátomos de naturaleza opuesta “p” y “n”.

En el presente capítulo se va a describir la realización de este concepto mediante la preparación y estudio de una heterounión entre (B)G-(N)G. En primer lugar mediante la medida del efecto Hall vamos a mostrar que las películas (B)G y (N)G sobre cuarzo exhiben un comportamiento semiconductor “p” y “n”, respectivamente. A continuación describiremos la preparación de una heteroestructura p-n al poner en contacto películas (B)G con (N)G. Hemos encontrado que esta heteroestructura, cuando es iluminada exhibe una migración preferente de electrones de la capa (B)G

a la capa (N)G y que, como consecuencia, aumenta la fotocorriente de películas (B)G-(N)G con respecto a la que se mide para capas individuales de (B)G o (N)G.

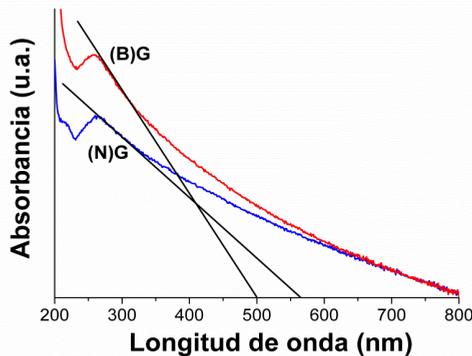
## 7.2 Resultados y discusión

En la primera parte de este capítulo describimos la preparación de películas independientes de (N)G y (B)G obtenidas al pirolizar a 900 °C capas de quitosán y del éster borato de alginato, respectivamente, sobre cuarzo. Nuestro grupo había descrito con anterioridad la preparación de películas N(G).<sup>[10]</sup> De forma similar se preparó mediante la técnica de recubrimiento por giro, una película sobre cuarzo del éster del ácido bórico de alginato. La pirólisis de esta película se llevó a cabo a 900 °C en atmósfera de argón y dio lugar a la correspondiente película de grafeno dopado con átomos de boro. El espesor de estas películas de (N)G y (B)G se determinó por perfilometría óptica resultando un espesor entorno a 30 nm. La resistencia eléctrica media usando un cabezal de cuatro puntas fue de alrededor de 500  $\Omega$  para ambas películas. Mediante la medida del efecto Hall causado por un imán permanente en contacto con el sustrato de cuarzo con un campo de 0.695 Teslas, se pudo establecer que (N)G se comporta como un semiconductor de tipo “n”, mientras que el comportamiento de (B)G corresponde a un semiconductor de tipo “p”. La Tabla 7.1 resume los principales datos para los parámetros que se determinan en la medida del efecto Hall para películas nanométricas de (B)G y (N)G. Especialmente importante es hacer notar el signo diferente del voltaje Hall, el cual fue positivo o negativo para películas (B)G y (N)G, respectivamente. Este tipo de comportamiento semiconductor diferente será importante para la construcción de la heterounión p-n.

| Capa | Voltaje Hall<br>(mV) | Movilidad Hall de los<br>portadores de carga<br>( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) | Densidad superficial de<br>cargas ( $\text{cm}^{-2}$ ) |
|------|----------------------|---|--|
| (B)G | 0.535                | 7.31  | $8.10 \cdot 10^{14}$                                   |
| (N)G | -0.097               | 5.82  | $4.46 \cdot 10^{15}$                                   |

**Tabla 7.1** Voltaje Hall y movilidad Hall de los transportadores de carga junto con densidad de portadores para las películas de (B)G y (N)G.

El ancho de banda de (N)G y (B)G se estimó a partir del espectro de absorción de suspensiones acuosas de los materiales exfoliados, obteniéndose valores de 2.21 y 2.48 eV para (N)G y (B)G, respectivamente (Figura 7.3).

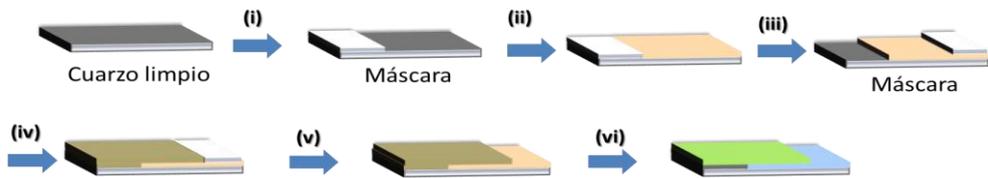


**Figura 7.3** Espectro de absorción de UV-Vis para suspensiones acuosas de (B)G y (N)G a pH neutro. El ancho de separación de bandas estimado mediante espectroscopia óptica para (B)G y (N)G es de 2.48 eV y 2.21 eV, respectivamente.

Tras demostrar que el efecto Hall en las películas nanométricas de (B)G y (N)G son opuestos se procedió a la preparación de una heteroestructura de películas (B)G-

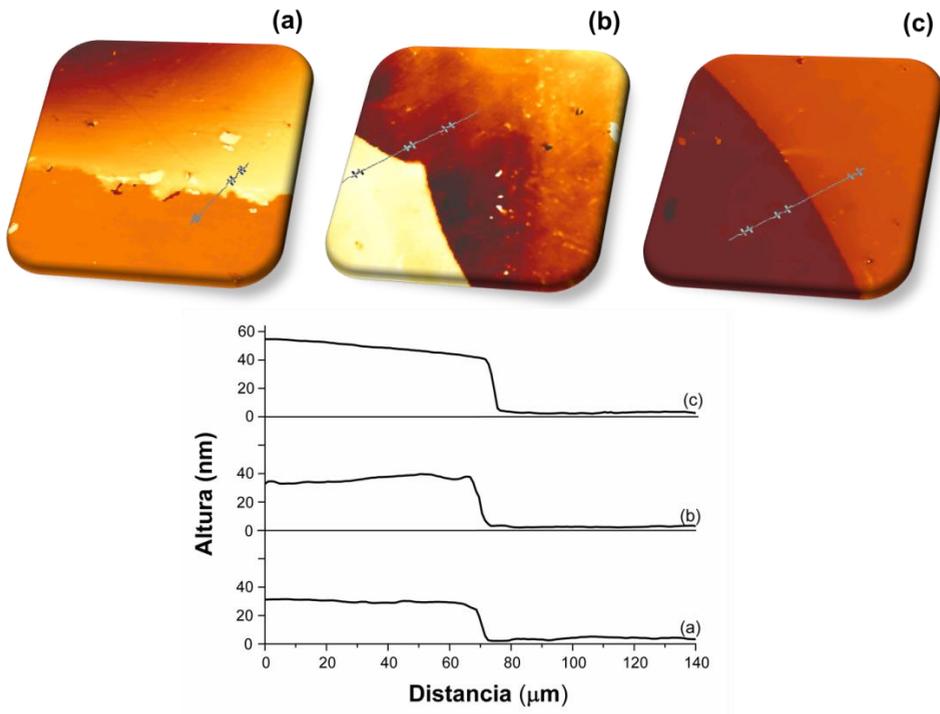
## Capítulo 7

(N)G. Como puede verse en el Esquema 7.1 la preparación de esta hetroestructura se llevó a cabo definiendo en primer lugar sobre un sustrato limpio de cuarzo el área en la cual (B)G iba a ser preparado y esta área se recubrió mediante deposición por giro a 4000 rpm con una disolución del éster borato de alginato. A continuación, parte del área recubierta por el alginato modificado se protegió con otra máscara que determina el lugar en el que la disolución de quitosán va a ser depositada mediante la técnica de impresión por serigrafía. Conviene hacer notar que existe un solapamiento entre las capas de quitosán y alginato modificado, lo que debería poder permitir el contacto eléctrico entre las dos capas de grafenos dopados.



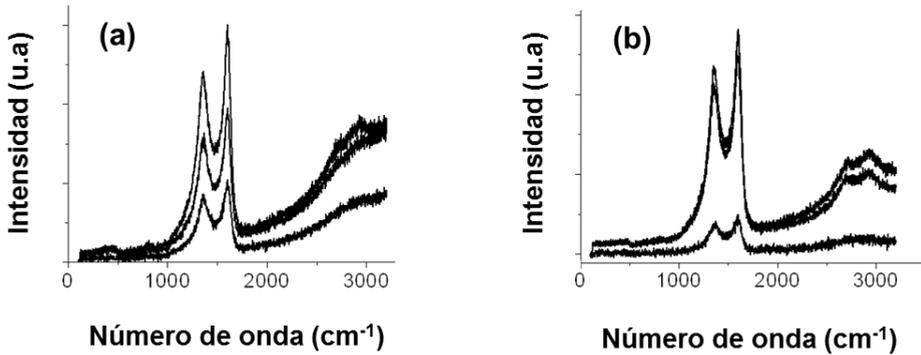
**Esquema 7.1** Pasos para la construcción de la hetroestructura (B)G-(N)G: (i) máscara para proteger el cuarzo, (ii) recubrimiento por giro del éster borato del alginato, eliminación de la máscara y secado, (iii) máscara para proteger la película de alginato modificado, (iv) impresión de quitosán, (v) eliminación de la máscara y secado y (vi) pirólisis a 900 °C bajo argón durante 2 h.

Tras la preparación de las películas de los precursores correspondientes de los grafenos (B)G y (N)G, el dispositivo se sometió a pirólisis en atmósfera inerte a 900 °C. La Figura 7.4 muestra imágenes de perfilometría óptica de la unión (B)G-(N)G resultante, así como las de las películas de los componentes independientes. La perfilometría óptica también permite estimar el espesor de la capas que resultó estar en torno a 30 nm excepto en la región donde las dos capas se solapan, lugar donde el espesor resulta ser de alrededor de 55 nm.



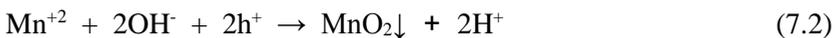
**Figura 7.4** Imágenes de perfilometría óptica de las películas (B)G(a) (N)G (b) y la heteroestructura (B)G-(N)G (c) y los correspondientes perfiles para cada una de ellas.

El éxito en la preparación de las capas de grafenos se demostró también mediante espectroscopia Raman registrando espectros en regiones diferentes de las capas que mostraron en todos los casos el espectro característico descrito para grafenos dopados, observándose las bandas G y D esperadas que aparecen alrededor de 1600 y 1350  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La relación de intensidades de las bandas G frente a la banda D fue prácticamente constante en todos los espectros alrededor del valor 1.3 (Figura 7.5).

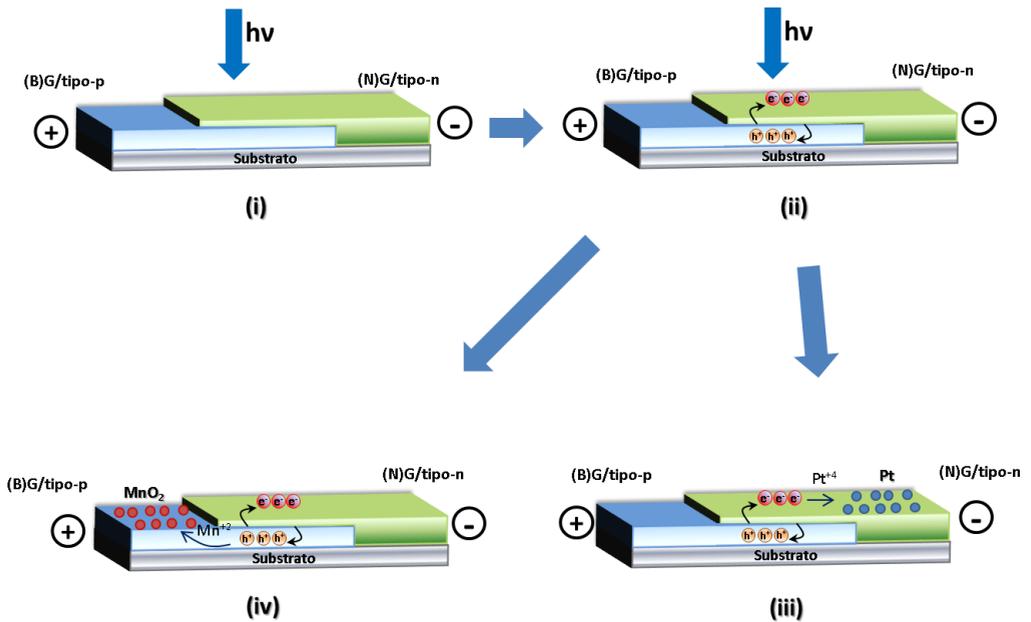


**Figura 7.5** Espectros Raman medidos para las capas (B)G (a) y (N)G (b) en tres puntos diferentes.

El establecimiento de una unión p-n en la heteroestructura entre (B)G y (N)G pudo ser demostrada mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), observando la deposición de nanopartículas que se forman selectivamente por atrapamiento de electrones (Pt) o atrapamiento de huecos positivos ( $\text{MnO}_2$ ). Estos experimentos se llevaron a cabo polarizando con un bias de 0.5 V la heterounión (conectando el electrodo negativo a (N)G y el positivo a (B)G) e irradiando con una lámpara de xenón la placa de cuarzo recubierta por la heteroestructura donde fueron depositadas disoluciones 1mM de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  o  $\text{MnCl}_2$  en agua, los cuales actúan como precursores de nanopartículas de Pt o de  $\text{MnO}_2$ , respectivamente. Las ecuaciones (7.1) y (7.2) corresponden a los procesos fotocatalíticos que conducen a la formación de nanopartículas de Pt por reducción de  $\text{PtCl}_6^{2-}$  y la formación de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  por oxidación de  $\text{Mn}^{2+}$ , respectivamente.



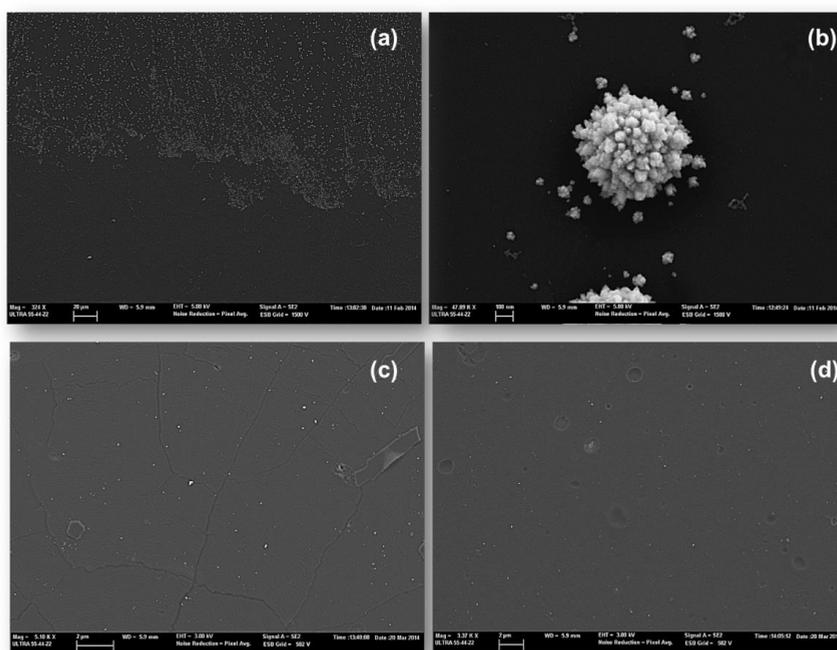
El propósito del estudio de microscopía electrónica era demostrar la formación preferente de nanopartículas de Pt en el área correspondiente a (N)G, debido a la mayor población de electrones, y por el contrario las nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  deberían formarse preferentemente sobre la superficie de la capa (B)G debido al exceso de huecos positivos. El funcionamiento de la unión p-n y el origen de la formación preferente de nanopartículas de Pt y  $\text{MnO}_2$  en cada una de las películas se resumen en el Esquema 7.2.



**Esquema 7.2** Racionalización de la deposición fotoquímica preferente de nanopartículas de Pt y  $\text{MnO}_2$  en las capas de (N)G y (B)G, respectivamente: (i) generación fotoquímica de pares  $e^-/h^+$  sobre la heterounión (B)G-(N)G polarizada por absorción de luz, (ii) migración preferente de  $e^-$  a (N)G y  $h^+$  a (B)G, (iii) captura de  $e^-$  por el ion  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , dando lugar a la formación de nanopartículas de Pt y (iv) captura de  $h^+$  por los iones  $\text{Mn}^{2+}$  dando lugar a la formación de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  sobre la capa (B)G.

## Capítulo 7

La hipótesis de partida fue confirmada en las imágenes de microscopía FESEM. La Figura 7.6 presenta imágenes de FESEM de la heteroestructura (B)G-(N)G tras ser irradiada en contacto con una disolución que contiene 1mM en agua bien de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  o  $\text{MnCl}_2$ . Como puede verse en estas imágenes, las nanopartículas de Pt están formadas principalmente por conglomerados de tipo dendrítico sobre la capa (N)G, los cuales pueden ser tan grandes como 500 nm, aunque cada una de estas estructuras está constituida por nanopartículas de Pt mucho menores de tamaños que van desde unos pocos nanómetros hasta 30 nm.

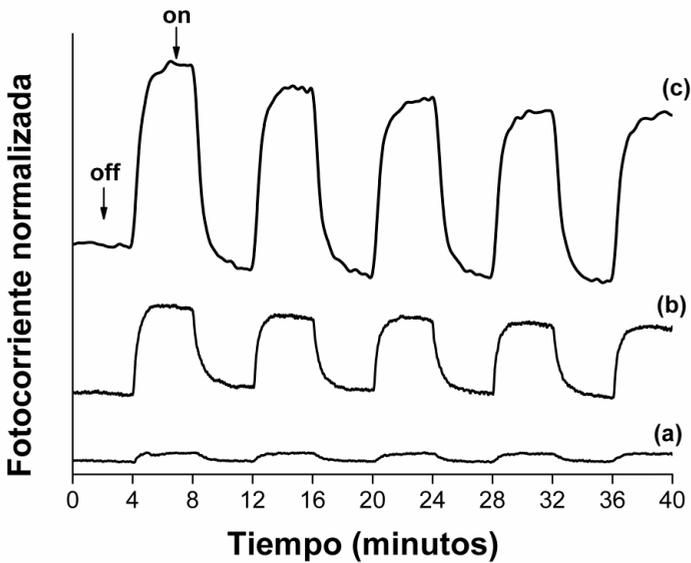


**Figura 7.6** Imágenes FESEM mostrando (a) nanopartículas de Pt depositadas sobre la capa (N)G de la heteroestructura (parte superior de la imagen) y no en la capa de (B)G (parte inferior de la imagen); (b) magnificación de una nanopartículas de Pt; (c) nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  sobre la capa de (B)G con una densidad promedio de 8 nanopartículas por  $10 \mu\text{m}^2$ , y (d) nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  sobre la capa de (N)G con una densidad de 2 nanopartículas por  $10 \mu\text{m}^2$ .

Igualmente en el caso de la disolución acuosa de  $\text{MnCl}_2$  se observó la formación preferente de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  sobre la capa de (B)G, con una densidad de 8 nanopartículas por  $10 \mu\text{m}^2$ , que es mayor que la densidad de estas nanopartículas sobre la capa de (N)G, donde la densidad es de 2 nanopartículas por  $10 \mu\text{m}^2$ . Conviene mencionar, sin embargo, que aunque la preferencia por la deposición de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  sobre la capa (B)G es clara, el tamaño de las nanopartículas es mucho menor que en el caso de las nanopartículas de Pt y que para el  $\text{MnO}_2$  existe una población significativa de ellas que está también localizada sobre la capa (N)G (Figura 7.6d). Estos dos hechos pueden ser fácilmente entendidos al considerar que la sobreoxidación de  $\text{MnO}_2$  a  $\text{MnO}_4^-$  causa la disolución de las nanopartículas de  $\text{MnO}_2$ , limitando de esta manera el tamaño de las nanopartículas debido a su imposibilidad de crecer como resultado de la sobreoxidación. Por otra parte, la separación de cargas que ocurre tras absorción de un fotón en la capa (N)G generaría sobre ella también huecos (ver Esquema 7.2). Si estos huecos generados en (N)G migran hacia la capa (B)G en una escala de tiempos comparable a la oxidación fotocatalítica de  $\text{Mn}^{2+}$ , entonces las nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  se formarían también sobre la capa de (N)G. De hecho, es la comparación de la densidad de nanopartículas sobre la capa (B)G con respecto a la densidad de la capa (N)G lo que refleja la migración preferente de cargas entre las capas más que la ausencia absoluta de ninguna nanopartícula de  $\text{MnO}_2$  sobre la capa (N)G. Conviene resaltar, sin embargo, que las nanopartículas de Pt se encuentran localizadas casi exclusivamente sobre la capa de (N)G, indicando que la velocidad de migración de electrones desde la capa (B)G a la capa (N)G y su recolocación sobre la capa (N)G es más rápida y eficiente que la reducción del ion  $\text{PtCl}_6^{2-}$  a nanopartículas de Pt. También conviene comentar que experimentos control bajo las mismas condiciones pero en los que a la heterounión (B)G-(N)G se le aplicó un bias de 0.5 V en sentido contrario, esto es, el electrodo positivo se unió a (N)G y el negativo a (B)G, revelaron que no se produce

precipitación alguna de nanopartículas de Pt en alguna capa para el mismo tiempo de irradiación.

Una confirmación adicional del funcionamiento de la unión p-n entre las capas (B)G y (N)G que da lugar a la migración preferente de electrones de una capa a otra se obtuvo mediante medidas de fotocorriente en la heteroestructura (B)G-(N)G comparada con la fotocorriente de las capas individuales (B)G y (N)G. Los resultados de las medidas de fotocorriente se presentan en la Figura 7.7.



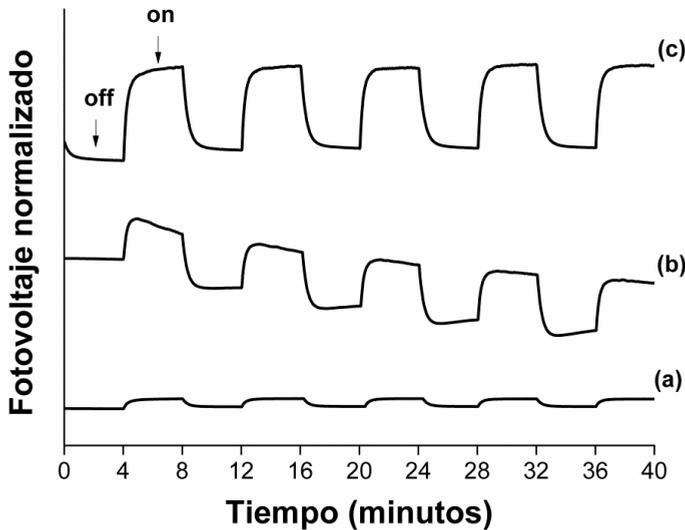
**Figura 7.7** Intensidades de fotocorriente normalizadas medidas en 5 ciclos consecutivos de irradiación-oscuridad (on-off) para la película (B)G (a), la capa (N)G (b) y la heteroestructura (B)G-(N)G (c).

Al poner en contacto dos electrodos sobre películas individuales de (N)G o (B)G y aplicando un bias de 0.5 V, con (B)G positivo y (N)G negativo, se observa un flujo de corriente en la oscuridad. Cuando estas películas están expuestas a la luz

proveniente de una lámpara de xenón se observa la generación de fotocorriente que ocasiona un aumento en la densidad de corriente. Ciclos de medidas de corriente sin luz y con iluminación indican que la generación de fotocorriente es reversible, aunque se observa una cierta fatiga que produce una reducción gradual del efecto al someter la heterounión a varios ciclos de iluminación-oscuridad (ver Figura 7.7). Para películas de (N)G la disminución de respuesta de fotocorriente fue de alrededor de un 12 % tras cinco ciclos sin y con iluminación. Las medidas indican que la fotocorriente representa alrededor de un 15 o un 55% de aumento de la corriente en la oscuridad para capas de (B)G y (N)G, respectivamente. Cuando medidas similares de fotocorriente fueron llevadas a cabo en la heteroestructura (B)G-(N)G se midió igualmente una corriente en la oscuridad para estas películas, aunque la intensidad de esta corriente en oscuridad fue un orden de magnitud más pequeña que para las capas individuales de (B)G o (N)G. La causa más probable de esta disminución en la intensidad de corriente en la oscuridad debe ser la resistencia eléctrica de la heteroestructura originada por la unión p-n, puesto que los contactos eléctricos se establecen uno en la capa (B)G y el otro electrodo en la capa (N)G, por lo que el flujo de corriente necesita atravesar la unión entre los dos electrodos. La iluminación en las mismas condiciones que las de las capas individuales también da lugar a la observación de fotocorriente en la heteroestructura (B)G-(N)G donde los electrones fluyen desde la capa (B)G a la capa (N)G tal como era de esperar de acuerdo con la caracterización previa de las propiedades semiconductoras de estas películas. Igualmente, se observó una cierta fatiga entorno al 5% de la fotorrespuesta tras 5 ciclos consecutivos sin y con irradiación. Esta fatiga deriva en este caso del comportamiento ya observado para la película de (N)G. El punto importante a destacar es que el porcentaje de aumento en la fotocorriente para el caso de la heteroestructura (B)G-(N)G fue del 180 % de la corriente en oscuridad. Este notable incremento relativo de corriente como consecuencia de la irradiación puede ser atribuido al funcionamiento de una unión p-n favoreciendo la separación de carga al

iluminar el dispositivo como consecuencia de la migración preferente de electrones hacia la capa (N)G y de huecos hacia la capa (B)G.

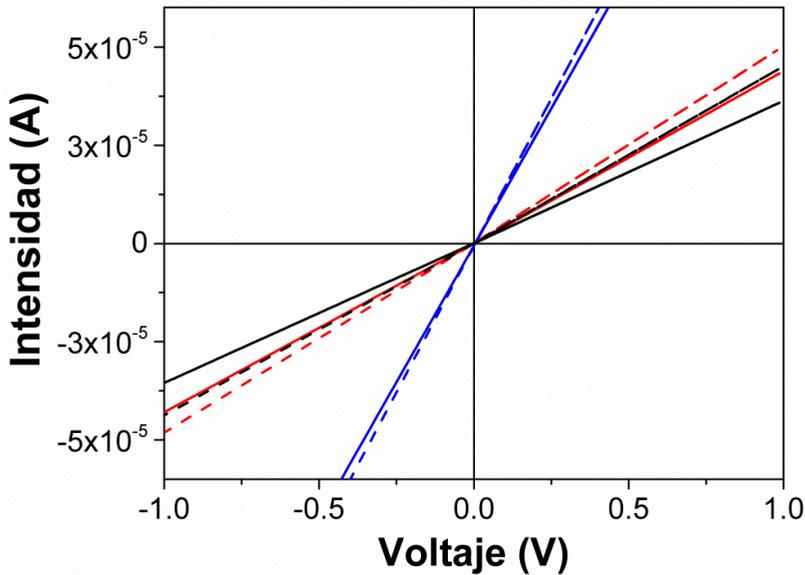
El efecto de la heterounión se confirmó también por medidas de fotovoltaje de las capas independientes (N)G y (B)G y comparándolo con el obtenido para la unión (B)G-(N)G. Estas medidas se presentan en la Figura 7.8. Como puede verse en la figura, se observó un aumento del 30 % del fotovoltaje para la heterounión p-n, mientras que las capas independientes (N)G y (B)G exhibieron aumentos de fotovoltaje del 15% y 8%, respectivamente.



**Figura 7.8** Fotovoltaje normalizado para cinco ciclos consecutivos de encendido y apagado (on-off) para la capa (a) (B)G, (b) (N)G y la heterounión (B)G-(N)G. En el caso de la heterounión los electrodos positivo y negativo fueron (B)G y (N)G, respectivamente.

La heterounión fue también caracterizada por determinación de los gráficos I-V en oscuridad y bajo iluminación y comparándolos con los obtenidos para las capas

independientes (N)G y (B)G. Los gráficos I-V se presentan en la Figura 7.9 y muestran que, en oscuridad, la heterounión p-n es más resistiva que las capas individuales (N)G y (B)G, siendo éste último el más conductor. Esta mayor resistencia eléctrica justifica una menor corriente en la oscuridad para la heterounión p-n con respecto a las películas individuales. Bajo iluminación, el cambio más importante fue observado de nuevo para la heterounión p-n, mientras que (B)G es la capa que muestra menor cambio relativo en la conductividad.



**Figura 7.9** Curvas de intensidad-voltaje para las capas (B)G (azul), (N)G (rojo) y la heterounión B(G)-N(G) (negro). Las líneas discontinuas indican las curvas I-V para las mismas capas bajo iluminación. En el caso de la heterounión los electrodos positivo y negativo fueron (B)G y (N)G, respectivamente.

### 7.3 Conclusiones

En el presente capítulo se ha presentado que películas de grafeno obtenidas por pirólisis de biopolímeros naturales o bioplímeros convenientemente modificados con heteroátomos da lugar a grafenos dopados que pueden presentar efectos Hall positivos o negativos, indicando propiedades semiconductoras de tipo “p” o tipo “n”. Adaptando el procedimiento de preparación de estas capas se ha llevado a cabo de una forma simple la construcción de una heteroestructura (B)G-(N)G donde existe una unión p-n. Hemos comprobado que el funcionamiento de esta unión p-n da lugar a la migración preferente de electrones a la capa (N)G como lo pone de manifiesto la formación exclusiva de nanopartículas de Pt sobre la capa (N)G. Por otra parte los huecos positivos presentan una mayor densidad sobre la capa (B)G, como lo demuestra la deposición preferente de nanopartículas de MnO<sub>2</sub> sobre esta capa. El funcionamiento de la unión p-n da lugar a un aumento de la fotocorriente y fotovoltaje de al menos por un factor 3 y 2, respectivamente, con respecto a los valores que se observan en los componentes individuales. Por consiguiente, los resultados presentados en este capítulo abren el camino para la preparación de celdas fotoelectroquímicas y dispositivos fotovoltaicos que se basen en el funcionamiento de uniones p-n entre varias capas diferentes de grafeno dopado con propiedades electrónicas y semiconductoras adecuadas.

### 7.4 Referencias

- [1] D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, *Chem Sci* **2011**, 2, 1233.
- [2] D. R. Dreyer, H.P. Jia, C.W. Bielawski, *Angew Chem Int Ed* **2010**, 49, 6813.
- [3] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat Mater* **2007**, 6, 183.
- [4] C. Huang, C. Li, G. Shi, *Energy Environ Sci* **2012**, 5, 8848.
- [5] M. Latorre-Sánchez, C. Lavorato, M. Puche, V. Fornés, R. Molinari, H. Garcia, *Chem Eur J* **2012**, 18, 16774.

- [6] C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari, H. Garcia, *Chem Eur J* **2014**, *20*, 187.
- [7] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 782.
- [8] T.F. Yeh, J.M. Syu, C. Cheng, T.H. Chang, H. Teng, *Adv Funct Mater* **2010**, *20*, 2255.
- [9] N. Zhang, Y. Zhang, Y.J. Xu, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5792.
- [10] A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez, J. M. Delgado, H. Garcia, *Chem Commun* **2012**, *48*, 9254.
- [11] A. Primo, E. Sánchez, J.M. Delgado, H. García, *Carbon* **2014**, *68*, 777.
- [12] M. Latorre-Sánchez, A. Primo, H. García, *Angew Chem Int Ed* **2013**, *52*, 11813.
- [13] A. Dhakshinamoorthy, A. Primo, P. Concepcion, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem Eur J* **2013**, *19*, 7547.
- [14] D.M. Caughey, R.E. Thomas, *Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers* **1967**, *55*, 2192.
- [15] W. E. Spear, P. G. Lecomber, *Solid State Commun* **1975**, *17*, 1193.
- [16] Y. Cui, X. F. Duan, J. T. Hu, C. M. Lieber, *J Phys Chem B* **2000**, *104*, 5213.



## *Capítulo 8*

---



## ***8. Experimental***

---

### **8.1 Síntesis de materiales**

#### **Óxido de grafeno (OG, OG1)**

El óxido de grafeno se preparó mediante oxidación química de grafito, según el conocido método de Hummers.<sup>[1]</sup> Una mezcla de 2 g de partículas de grafito comerciales (Sigma Aldrich) y 1 g de  $\text{NaNO}_3$  se añadieron a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (46 mL, 18M) y la mezcla se enfrió a 0 °C. La suspensión se mantuvo en agitación vigorosa mientras se añadió lentamente  $\text{KMnO}_4$  (6 g) en tres porciones para mantener la temperatura de reacción por debajo de 20 °C. Transcurrida 1 h tras la última adición la mezcla se calentó a 35°C y se mantuvo en agitación a esta temperatura durante 1 h. Después se añadió lentamente agua (92 mL) lo cual aumentó la temperatura a 98°C y la suspensión resultante se mantuvo a esta temperatura durante 20 min. La suspensión se diluyó a 280 mL por adición de agua, seguido de adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (9 mL, 35 %). Después del tratamiento con el peróxido, la suspensión se volvió amarillenta. Tras enfriar al aire, la suspensión se filtró y se lavó con  $\text{HCl}$  (1:10, 37 %) y posteriormente con agua. El sólido se suspendió en agua y se exfolió por tratamiento en un baño de ultrasonidos (400 W) durante 2 h hasta obtener una suspensión acuosa de láminas de OG. Este método de preparación fue el que se empleó para la preparación de los óxidos de grafeno denominados como OG y OG1.

#### **Óxido de grafeno con mayor grado de oxidación (OG2)**

OG2 se preparó siguiendo el método descrito previamente por Tour y colaboradores.<sup>[2]</sup> Una mezcla de ácidos concentrados  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  (360:40 mL) se

## Capítulo 8

añadió sobre una mezcla de partículas de grafito (3 g) y  $\text{KMnO}_4$  (18 g) para producir una reacción exotérmica que se controló en un baño de hielo. Transcurrida la adición, la mezcla se calentó a  $50^\circ\text{C}$  y se mantuvo en agitación durante 24 h. Entonces, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente y se añadió a agua fría (400 mL) que contenía 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 mL). Seguidamente, la suspensión se filtró, se lavó con una disolución de  $\text{HCl}$  (1:10, 37 %) y agua. El sólido se suspendió en agua y se exfolió por tratamiento con ultrasonidos (400 W) durante 2 h hasta obtener una suspensión acuosa de láminas de OG2.

### NiMn-LDH

La preparación de la suspensión de NiMn-LDH se llevó a cabo siguiendo un método previamente descrito en la literatura basado en la síntesis de LDHs en metanol.<sup>[3]</sup> Se cargó un vaso con 100 mL de metanol y se añadió  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en un ratio molar de 3:1 hasta un total de 0.04 moles de cationes metálicos. La disolución se agitó magnéticamente y se calentó a  $65^\circ\text{C}$ . Entonces, se añadió lentamente 3.8 g de  $\text{NaOH}$  en 100 mL de metanol. La mezcla se mantuvo durante 3 días a reflujo a esta temperatura con agitación. Transcurrido este tiempo la suspensión se enfrió, y el producto se lavó con metanol, y se obtuvo finalmente una suspensión metanólica concentrada de  $25 \text{ g L}^{-1}$ . Las suspensiones acuosas de NiMn-LDH se obtuvieron diluyendo la cantidad adecuada de la suspensión metanólica previa en agua milli-Q, y aplicando ultrasonidos (400 W) durante 2 h. La buena exfoliación tanto de la suspensión de OG como la de NiMn-LDH se confirmó por la observación del efecto Tyndall y por su elevada estabilidad (no se produjeron precipitados durante días).

### **OG/NiMn-LDH**

El híbrido OG/NiMn-LDH se formó instantáneamente tras la mezcla de disoluciones acuosas de 150 mg L<sup>-1</sup> de GO y NiMn-LDH en un ratio de volumen 1:2, respectivamente. Se llevaron a cabo experimentos preliminares a fin de optimizar el volumen de disolución de NiMn-LDH a añadir hasta obtener una completa precipitación del híbrido.

### **G/NiMn**

El precipitado OG/NiMn-LDH se centrifugó a 2000 rpm durante 15 min seguido de lavado con agua milli-Q. Después de secar durante 1 día a 100 °C, el sólido se calcinó a 450 °C durante 4 h en atmósfera de argón dando lugar al híbrido grafeno/óxido mixto de NiMn (G/NiMn).

### **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C**

La preparación del composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C se llevó a cabo añadiendo gota a gota 50 mL de una disolución acuosa de 10 g L<sup>-1</sup> de alginato sódico (Sigma-Aldrich) a 200 mL de otra disolución acuosa de 50 g L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>. En cuanto las gotas de la disolución de alginato entran en contacto con la disolución de FeCl<sub>3</sub> se forman microesferas de este biopolímero conteniendo Fe<sup>3+</sup> que sedimentan en el fondo. Estas esferas se dejaron 24 h en la disolución de FeCl<sub>3</sub> y, después, se lavaron varias veces con agua milli-Q y finalmente, se dejaron en 100 mL de este agua. El agua se reemplazó gradualmente con etanol. Primero, las esferas se dispersaron en una mezcla de 90 mL de agua y 10 mL de etanol durante 20 min, luego se recuperan las microesferas y se suspenden en una mezcla de 80 mL de agua y 20 mL de etanol y así sucesivamente hasta que las esferas se dispersan en etanol puro. Después de este

## Capítulo 8

intercambio, las esferas de alcogel se secaron en CO<sub>2</sub> supercrítico para eliminar el etanol manteniendo la estructura porosa característica de los alcogeles. Estas esferas de aerogel (Fe-alg) se sometieron entonces a pirólisis bajo atmosfera de argón a 500 °C durante 2 h para obtener el composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C.

### Ca-alg

El procedimiento de preparación es el mismo que el descrito anteriormente para Fe-alg, pero en este caso la disolución de alginato se añadió a una disolución acuosa de 35 g L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>. Las esferas de Ca-alg son similares a las esferas de Fe-alg pero de color blanco, en vez de anaranjadas. El procedimiento de pirólisis también es el mismo que el descrito para Fe-alg.

### OG1 sensibilizado con colorantes

Se emplearon cinco tipos de colorantes catiónicos los cuales se mezclaron con suspensiones de OG1 (500 mg L<sup>-1</sup>), viniendo a resultar en la formación de cinco fotocatalizadores colorante/OG1 diferentes. Los colorantes catiónicos usados fueron acetato de thionina (Th), pyronina Y (PY), hidrocloreuro de naranja de acridina (AO), azul de metileno (MB) y cloruro de tris (2,2'-bipiridina) rutenio (II) ([Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>), todos ellos disponibles comercialmente en Sigma-Aldrich. Para todos ellos, la preparación de la suspensión colorante/OG1 se llevó a cabo por adición de una disolución acuosa de cada colorante (1 g L<sup>-1</sup>) a otra suspensión en agitación de OG1 (50 mL). Se observó una precipitación instantánea, debido a la neutralización de las láminas de OG1, cargadas negativamente, con las moléculas de colorante catiónico. La adición de colorante se continuó hasta que no se observó ninguna precipitación adicional al añadir colorante (exceso de colorante). Los sólidos precipitados resultantes colorante/OG1 se lavaron con agua milli-Q y se

recuperaron por centrifugación a 10000 rpm. Estos ciclos de lavado y centrifugación se repitieron hasta que la disolución sobrenadante fue completamente transparente (unos cuatro ciclos).

En el caso del colorante aniónico, *cis*(diisotiocianato)-*bis*(2,2-bipiridil-4,4-dicarboxilato) rutenio (II) de *bis*(tetrabutilamonio) (conocido comercialmente como N719, de Solaronix), y el colorante neutro, ftalocianina de cobre (II) (CuPc, de Fluka) no se observó precipitación de ningún sólido al mezclarlos con suspensiones de OG1. Así pues, en estos casos se emplearon mezclas de disoluciones de OG1 (500 mg L<sup>-1</sup>) y colorante (150 mg L<sup>-1</sup>) en volúmenes apropiados (2.63 mL de disolución de N719 ó 4.7 mL de disolución de CuPc y 1.6 mL de suspensión de OG1 para 25 mL de disolución fotocatalítica) para lograr la misma absorbancia óptica a 532 nm que los catalizadores compuestos de colorante catiónico/OG1.

La preparación del fotocatalizador compuesto de [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> incorporado en el espacio interlaminar de OG1 ([Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@OG1) fue diferente de la de [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/OG1. Como se ha descrito anteriormente [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/OG1 se preparó mezclando [Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> y OG1, mientras que [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@OG1 se obtuvo calentando óxido de grafito precursor de OG1 sin deslaminar (0.1 g) en una disolución acuosa de [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (100 mL, 0.013 M) a 60°C durante tres días. El sólido así obtenido se filtró, se lavó con agua y se secó a 60 °C. La suspensión acuosa de [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@OG1 (330 mg L<sup>-1</sup>) se preparó por tratamiento en un baño de ultrasonidos (400 W) del sólido durante 2 h en agua milli-Q. Este proceso dio lugar a una carga de colorante mucho mayor en [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@OG1 que en [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/OG1 (ver Tabla 1, capítulo 5). Imágenes de TEM de [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@OG1 recién preparado no muestran la presencia de ninguna nanopartícula metálica atribuible a la descomposición de colorante.

### **Grafeno a partir de alginato (G)**

Ácido algínico proveniente de algas (Sigma-Aldrich) se piroliza en atmósfera de argón usando el siguiente programa de temperatura : 200 °C durante 2 h, y después subida a 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 900 °C manteniendo esta temperatura durante 6 h. El sólido constituido por un residuo de grafito turbostrático se sometió a ultrasonidos de alta potencia (750 W) durante 2 h para obtener una dispersión homogénea de G.

### **Grafeno dopado con fósforo [(P)G]**

0.5 g de alginato sódico se disolvieron en 50 mL de una disolución acuosa de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (conteniendo 0.1 g, 0.2 g, 0.8 g 1.6 g de la sal para (P)G-1, (P)G-2, (P)G-3 y (P)G-4, respectivamente). Las disoluciones se filtraron con filtros de 0.22 µm a fin de eliminar las impurezas no solubles que puedan estar presentes en el alginato comercial. Antes de la pirólisis, se eliminó el agua calentando la disolución a 100 °C durante un día. La pirólisis se llevó a cabo usando la misma rampa que para la preparación de G. Durante este proceso, se observó la formación de fósforo rojo en las partes frías de las paredes del horno. El polvo grafitico resultante se dispersó en agua con ultrasonidos de alta potencia (750 W) durante 2 h para obtener suspensiones de (P)G.

### **Pt-(P)G-4**

H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (1.2 mg) correspondiente al 2 % en peso de Pt de (P)G-4 (30 mg) se añadió a la suspensión acuosa reactiva de (P)G-4 previamente a la irradiación. La suspensión se purgó con una corriente de argón a fin de eliminar el oxígeno disuelto y se irradió con una lámpara de xenón para producir la fotodeposición espontánea de

Pt sobre el catalizador. El tamaño medio de nanopartículas de Pt sobre las láminas de (P)G-4 fue de 2 nm.

### **Heterounión (B)G-(N)G sobre cuarzo**

Antes de la deposición, el cuarzo se trató para aumentar la hidrofiliidad de la superficie sumergiéndolo en HCl 1M durante 24 h y lavado con agua milli-Q e isopropanol. Un vez limpio, se depositó una disolución acuosa del éster borato de alginato (1 g de alginato sódico, 0.4 g de ácido bórico, disueltos en 50 mL de agua) sobre el cuarzo por deposición por giro (velocidad de giro de 4000 rpm durante 60 s) con una parte tapada por una cinta adhesiva. Tras la deposición del film de alginato modificado, la cinta adhesiva actuando como máscara se elimina y el film se seca a 80°C durante 1 h. Seguidamente, se depositó una disolución acuosa de quitosán purificado por filtración (1.12 g disueltos en 25 mL de agua con 0.3 M de ácido acético) mediante la técnica de impresión con pantalla serigráfica en la misma cara del cuarzo, solapando una pequeña área sobre el film anterior de alginato (ver Esquema 1, capítulo 7). Después de secar a 80 °C durante 1 h, los films de polisacáridos ocupando partes diferentes de la misma cara de la placa de cuarzo con un solapamiento parcial se pirolizaron a 900 °C durante 2 h bajo atmósfera de argón. También se prepararon films individuales de (B)G y (N)G en sustratos de cuarzo de la misma área que la heterounión.

## **8.2 Técnicas de caracterización**

### **Microscopía electrónica de transmisión**

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se tomaron utilizando un microscopio Philips CM 300 FEG operando a 100 kV, mientras que las imágenes de TEM de alta resolución (HRTEM) se llevaron a cabo con un microscopio JEOL JEM 2100F operando a 200 kV. Para la preparación de las muestras se deposita una gota de una suspensión del material en etanol sobre una rejilla de cobre recubierta con un film de carbono.

### **Microscopía electrónica de barrido**

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se tomaron con un microscopio JEOL JSM-5410, mientras que las de SEM de emisión de campo (FESEM) se realizaron con un instrumento Oxford Ultra 55 Zeiss. Los análisis elementales por EDX se realizaron con un sistema de EDAX de Oxford Instruments acoplado a estos microscopios. Las muestras no conductoras se metalizaron con una película nanométrica de oro mediante pulverización catódica.

### **Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización muy útil para materiales carbonosos y que se realiza directamente sobre el material a analizar bien como polvo o dispuesto en film, sin necesidad de ninguna preparación previa. El análisis se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos de los materiales analizados e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Las

medidas de espectroscopia Raman se llevaron a cabo utilizando un instrumento Renishaw in Via Raman Microscope a temperatura ambiente con un láser de ion Ar de 514.5 nm como fuente de excitación acoplado a un microscopio óptico Olympus que permite determinar la zona de la muestra expuesta al haz láser. Se registraron espectros Raman de diferentes regiones de las muestras a fin de confirmar su homogeneidad.

### **Difracción de rayos X**

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron en un difractor Philips X'Pert utilizando la radiación  $K\alpha$  del cobre (1.54178 Å) y una potencia de excitación de 2 kW. La velocidad angular del goniómetro fue de  $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$ , siendo el intervalo usual de barrido de  $2\theta = 2 - 90^\circ$ .

### **Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X**

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) se tomaron en un espectrómetro SPECS equipado con un detector Phoibos 150 9MCD utilizando una fuente no monocromática de rayos X (Al y Mg) operando a 200 W. Las muestras se evacuaron en una precámara del espectrómetro a  $10^{-9}$  mbar. Las relaciones de intensidad de los componentes fueron obtenidos del área de la señal correspondiente tras la substracción del fondo mediante un ajuste no lineal tipo Shirley y corregidos por la función de transmisión del espectrómetro. La cuantificación y tratamiento de los espectros se llevó a cabo empleando el software Casa.

### **Resonancia magnética nuclear de sólidos**

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  se midieron a temperatura ambiente usando un espectrómetro Bruker AV400WB con una longitud de pulso de  $90^\circ$  de  $5\ \mu\text{s}$  y un retraso de reciclo de 5 s. Las muestras se mantuvieron girando a una velocidad de 10 kHz y formando un ángulo con el campo de  $40^\circ$  (ángulo mágico).

### **Microscopía de fuerza atómica y perfilometría óptica**

Las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) se llevaron a cabo con un instrumento Multimode Nanoscope 3A. Se prepararon suspensiones bien dispersas en etanol de las muestras y se depositó una gota sobre un sustrato de mica. Tras evaporación del disolvente se procedió al barrido en modo “tapping”. El espesor de los films de grafeno dopado sobre sustrato de cuarzo se determinó con un perfilómetro óptico AMBIOS, con resolución nanométrica.

### **Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**

La absorción en el IR se produce por interacción de la radiación incidente con los niveles vibracionales de las moléculas. La intensidad de la absorción depende de las variaciones que produce la oscilación en el momento dipolar. Los espectros FTIR fueron obtenidos a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Nicolet 8700 Thermo usando pastillas de KBr comprimidas a  $2\ \text{Ton cm}^{-2}$  durante 2 min de muestras sin pretratamiento que se encuentran equilibradas al ambiente.

### **Análisis termogravimétrico y área superficial**

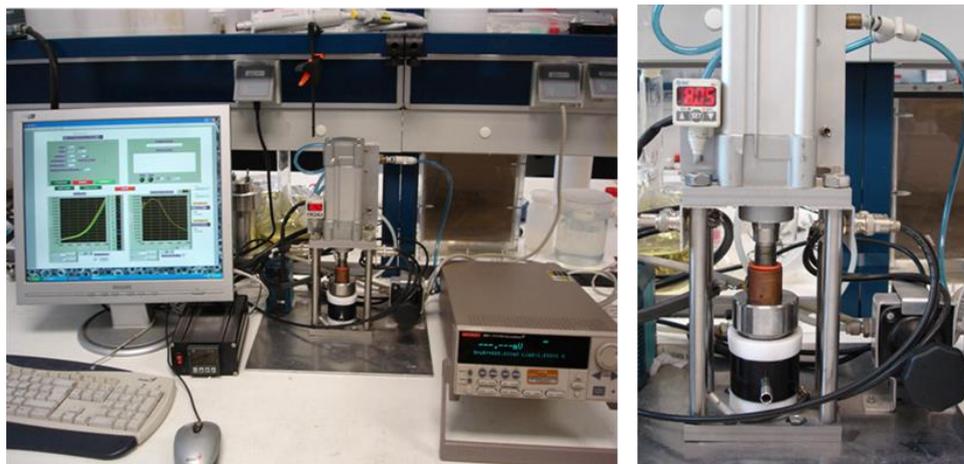
Los análisis termogravimétricos (TGA) de los compuestos se llevaron a cabo con un aparato Mettler Toledo TGA/SDTA 851 en el rango de temperaturas de 20 °C a 800 °C a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup> y un flujo de aire de 30 mL min<sup>-1</sup>. Las áreas superficiales de los sólidos se determinaron por el método Brunauer–Emmet–Teller (BET) analizando las isothermas de adsorción de nitrógeno medidas a 77 K de las muestras previamente desgasificadas en un equipo Micromeritics ASAP-2420.

### **Voltaje Hall**

Para determinar el voltaje Hall y la movilidad de portadores de los films de grafenos dopados se empleó el método de Van der Paw, empleando un campo magnético de 0.695 T. Los films se midieron usando el conector especial de cuatro puntas SPCB-1 Spring Clip Board de Microworld y un potenciostato Keithley 6001 como fuente de corriente y voltaje.

### **Conductividad de sólidos**

La conductividad eléctrica de polvos se llevó a cabo usando un montaje experimental construido en el ITQ, descrito previamente (Figura 8.1).<sup>[4,5]</sup> 100 mg de cada muestra se introdujeron en un troquel especial conectado a un potenciostato AMEL, comprimiéndose a una presión constante de 8 bar. Antes de realizar las medidas las muestras se secaron calentando con una manta a 100 °C mientras se somete la muestra a vacío durante 2 h. Después se dejó enfriar el sistema a 25°C y se tomaron curvas de intensidad-voltaje de las pastillas libres de humedad.



**Figura 8.1** Fotografías del montaje experimental usado para medir la conductividad eléctrica de polvos. La partes metálicas superior e inferior del troquel, que están conectadas al potenciostato, se encuentran separadas por una pieza de teflón que evita el cortocircuito.

### 8.3 Procedimientos experimentales

#### Construcción de las baterías de ion-Li

El rendimiento electroquímico de las muestras se determinó con una celda cerrada tipo Swagelok (Figura 8.2), usado litio metálico como contraelectrodo. La celda tiene la siguiente configuración: litio metálico/electrolito/material activo. El electrolito consistía en una disolución 1 M de  $\text{LiPF}_6$  en una mezcla de carbonato de etileno y dietil carbonato 1:1 en volumen. Como separador se empleó fibra de vidrio Whatman empapada en el electrolito. El electrodo de trabajo se preparó mezclando 75 % en peso del material activo, 15 % de negro de carbón para mejorar la conductividad eléctrica, y 15 % de fluoruro de polivinilideno (PVDF) en N-methyl-2-pirrolidona como aglomerante hasta conseguir una consistencia de la muestra como de una pasta. Esta pasta se deposita en una lámina delgada de aluminio y se

seca a vacío a 150 °C durante 24 h antes de los ensayos electroquímicos. La celda se ensambló en una caja de guantes llena con argón puro. Los ciclos de carga y descarga se realizaron a temperatura ambiente en el rango de potencial de 0.01 V a 3 V (vs Li<sup>+</sup>/Li), a distintas densidades de corriente usando un galvanostato Ametek Versastat 3. Los voltagramas cíclicos se realizaron en el rango de voltaje de 0 a 3 V (vs Li<sup>+</sup>/Li) a 0.5 mVs<sup>-1</sup>.



**Figura 8.2** Fotografías de la celda Swagelok utilizada para la construcción de las baterías de ion-Li.

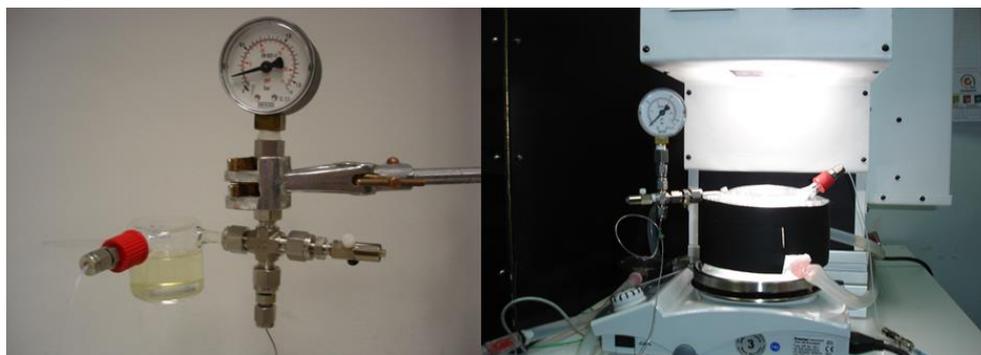
### Generación fotocatalítica de hidrógeno

El fotorreactor consistió en un recipiente cilíndrico de cuarzo (50 mL de volumen) con válvulas independientes de entrada y salida y equipado con un manómetro para determinar la presión del gas y un termopar para controlar la temperatura en el interior de la celda (Figura 8.3). El sistema se debe purgar con argón durante 30 min antes de irradiar para asegurar la ausencia de oxígeno disuelto que pueda actuar como inhibidor de la reacción. La solución fotocatalítica consistió en 30 mL de una disolución acuosa que contiene el fotocatalizador (típicamente entre 0.02 y 0.2 g L<sup>-1</sup>) y 30% en volumen del agente sacrificial dador de electrones (metanol o trietanolamina). La disolución se mantiene en continua agitación magnética durante todo el experimento.

## Capítulo 8

Como se han descrito en los capítulos correspondientes se emplearon distintas fuentes de irradiación. Para la irradiación con láser (capítulo 5) se usó el segundo armónico (532 nm) de un láser de Nd/YAG (7 ns FWHP, 367 mW). Las disoluciones se prepararon de manera que todas ellas tuvieran la misma absorbancia a 532 nm. La irradiación con luz solar (capítulo 5) se realizó con un simulador solar Termo Oriel equipado con un filtro AM 1.5G (1000 W m<sup>-2</sup>). La irradiación con luz UV-Vis (capítulo 6) se llevó a cabo con una lámpara de xenón (235-850 nm, de Hamamatsu) con una intensidad de 1300 W m<sup>-2</sup>. En este último caso se empleó un filtro de corte ( $\lambda > 390$  nm) para realizar los experimentos eliminando la parte UV de esta luz.

El sistema está refrigerado por un baño de agua, de manera que la temperatura varíe como máximo unos 2 °C durante los experimentos. El hidrógeno generado en el fotorreactor durante la irradiación se determinó por cromatografía de gases (columna GS-MOL, 15 m, DI 0.55 mm TCD de J&W Scientific).



**Figura 8.3** Fotografía del reactor fotocatalítico empleado en la generación de H<sub>2</sub> (izquierda) e irradiación con un simulador solar equipado con filtro AM 1.5G (derecha).

### **Fotodeposición de nanopartículas de Pt y MnO<sub>2</sub> sobre la heterounión (B)G-(N)G**

Para el estudio de formación de nanopartículas de Pt, se depositaron unas pocas gotas de una disolución acuosa de 1 mM de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (pH 5) en la heterounión (B)G-(N)G soportada sobre el cuarzo y ,a continuación, se irradió con una lámpara de xenón (235-850 nm, de Hamamatsu) con una intensidad de 1300 W m<sup>-2</sup> durante 30 s aplicando un potencial de polarización de 0.5 V de corriente continua entre los dos films, siendo el electrodo positivo (B)G. Después, se lavó la heterounión inmediatamente con agua para eliminar las gotas de la disolución de Pt<sup>+4</sup>. El proceso fue análogo para la deposición de nanopartículas de MnO<sub>2</sub>, pero en este caso se emplearon gotas de una disolución 1 mM de MnCl<sub>2</sub> a pH 8. Cuando se aplicó una polarización de igual valor en sentido contrario (-0.5V), de manera que (B)G estuviera negativamente cargado con respecto a (N)G, no se observó precipitación de nanopartículas de Pt sobre (B)G ni de MnO<sub>2</sub> sobre (N)G, para el mismo periodo de irradiación que cuando el potencial de polarización fue de +0.5 V, lo cual indicó la migración preferencial de electrones de (N)G a (B)G.

### **Medidas de fotocorriente de la heterounión (B)G-(N)G y capas individuales de (B)G y (N)G**

Los films de (B)G y (N)G de la heterounión se conectaron a dos electrodos de un potenciostato Amel 7050. La corriente (escala de nA) se midió tanto en oscuridad como bajo iluminación con una lámpara de xenón (235-850 nm, de Hamamatsu) con una intensidad de 1300 W m<sup>-2</sup> durante cinco ciclos de encendido y apagado (de cuatro minutos cada uno) y aplicando un potencial de polarización de 0.5 V entre los dos films, siendo (B)G positivo con respecto a (N)G. La fotocorriente de los films individuales también fue medida. En este caso, los electrodos se separaron a la

misma distancia y el área de irradiación fue la misma que la empleada para la heterounión p-n.

### **Medidas de fotovoltaje de la heterounión (B)G-(N)G y capas individuales**

Las medidas de fotovoltaje se llevaron a cabo con el mismo equipo y montaje utilizado para las medidas de fotocorriente, pero en este caso el sistema operó en modo galvanostático y se aplicó una corriente de 50  $\mu\text{A}$  entre electrodos.

### **Curvas de Intensidad-Voltaje**

Capas independientes de (B)G y (N)G o de la heterounión p-n se conectaron a dos electrodos de un potencióstato Amel 7050. Se realizó un barrido de voltaje entre -1 y 1 V a una velocidad de 10  $\text{mV s}^{-1}$ , midiendo intensidad. Las medidas se llevaron a cabo tanto en oscuridad como bajo iluminación.

### **Estimación del bandgap óptico de (N)G y (B)G**

El bandgap óptico de (N)G y (B)G se determinó a partir de la pendiente de inicio de la banda de absorción en el espectro de UV-Vis de suspensiones acuosas de estos materiales (Figura 7.3, capítulo 7). Para la obtención de los materiales en polvo, se pirolizaron quitosán y el éster borato de alginato bajo las mismas condiciones que las películas. Los materiales gráficos turbostráticos se exfoliaron en láminas mediante ultrasonidos de elevada potencia (750 W) durante 2 h en agua a fin de asegurar el máximo grado de exfoliación. Los espectros de absorción de UV-Vis de cada suspensión se midieron con un espectrofotómetro Cary 50 Conc en cubetas de cuarzo de 1 x 1  $\text{cm}^2$ .

#### 8.4 Referencias

- [1] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J Am Chem Soc* **1958**, *80*, 1339.
- [2] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806.
- [3] J.A. Gursky, S.D. Blough, C. Luna, C. Gomez, A.N. Luevano, E.A. Gardner, *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 8376.
- [4] C. Aprile, L. Teruel, M. Alvaro, H. Garcia, *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 1342.
- [5] M. Alvaro, J.F. Cabeza, D. Fabuel, H. Garcia, E. Guijarro, J.L. Martínez de Juan, *Chem Mater* **2006**, *18*, 26.



## *Capítulo 9*

---



## ***9. Conclusiones***

---

Como se ha indicado en el capítulo de objetivos, en la presente tesis doctoral se han desarrollado nuevos nanomateriales a base de grafeno y se ha estudiado las prestaciones de los mismos en tres campos como son las baterías de ion-Li, la generación fotocatalítica de H<sub>2</sub> y la generación de fotocorriente por irradiación con luz, que tienen en común el ser de interés en el campo de nuevas formas de almacenamiento de energía y fuentes alternativas de energía renovables que no están basadas en combustibles fósiles.

En particular las conclusiones a las que se ha llegado en cada capítulo son las siguientes:

1. Debido a atracciones electrostáticas la mezcla de disoluciones acuosas de óxido de grafeno (OG) con disoluciones alcohólicas de hidrotalcitas deslaminadas (LDH) produce la precipitación instantánea de materiales conjugados OG/LDH. Estos materiales híbridos cuando poseen metales adecuados en la estructura LDH que pueden sufrir procesos redox se transforman por pirólisis en una combinación de óxidos mixtos y grafeno, que poseen una capacidad de almacenamiento de carga en el caso de Mn y Ni de más de 400 mA h g<sup>-1</sup>. Este método es fácilmente extensible para la preparación de otros óxidos metálicos mixtos en contacto con grafeno, simplemente cambiando la composición de la LDH. La presencia de grafeno aumenta la dispersión y conductividad de los óxidos mixtos, mejorando las prestaciones de éstos como ánodos en baterías de ion-Li con respecto a materiales análogos preparados con otros tipos de materiales de carbono.
2. Se han presentado pruebas espectroscópicas y de microscopía electrónica que demuestran que es posible preparar en un solo paso óxido de hierro embebido en una matriz grafénica al pirolizar alginato de hierro. El material resultante posee una

## Capítulo 9

capacidad de almacenamiento de carga en baterías de ion-Li de más de 700 mA h g<sup>-1</sup> y exhibe una notable resistencia y durabilidad en procesos de acumulación de carga y descarga.

3. Se ha comprobado que distintos colorantes y, en particular, el rutenio tris-2,2'-bipiridilo son adecuados para sensibilizar el OG y proporcionarle fotoactividad frente a luz visible. El material en el que el rutenio tris-2,2'-bipiridilo se encuentra incorporado entre las láminas de OG ha resultado ser el que posee una mayor fotoactividad para la generación de hidrógeno a partir de agua en presencia de metanol como agente sacrificial.

4. Se han presentado evidencias que demuestran que la pirólisis de mezclas de alginato y dihidrógeno fosfato de sodio y posterior deslaminación del residuo resultante da lugar a grafeno dopado con fósforo. Este grafeno dopado con fósforo cuando contiene nanopartículas de platino y se utiliza trietanolamina como agente sacrificial llega a alcanzar un valor de generación de hidrógeno con lámpara de xenón de 300 micromol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> que se encuentra entre los valores más elevados para catalizadores orgánicos heterogéneos para la generación de hidrógeno en estas condiciones.

5. La pirólisis de capas superpuestas de alginato dopado con ácido bórico y chitosán da lugar en una etapa a la formación de heteroestructuras de grafeno dopado con boro ((B)G) y con nitrógeno ((N)G), que se comportan como semiconductores tipo "p" y "n", respectivamente. Tras la irradiación de soluciones acuosas de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y MnCl<sub>2</sub> en contacto con la heterounión, se produce una migración de electrones preferencial desde (B)G a (N)G, como se demuestra por la observación de fotodeposición selectiva o preferente de nanopartículas de Pt y MnO<sub>2</sub> sobre la capa de (N)G y (B)G, respectivamente. El incremento de fotocorriente y fotovoltaje tras irradiar los films es mucho mayor para la heterounión (B)G-(N)G que para los componentes por separado.

En general, los resultados obtenidos demuestran las posibilidades de aplicación de grafenos dopados o materiales a base de grafeno para la preparación de ánodos adecuados para baterías de ion-Li, la generación fotocatalítica de hidrógeno y en fotovoltaica, existiendo una posibilidad real de aplicación de estos materiales en sustitución de otros tales como grafito y carbón activo que presentan una eficiencia considerablemente menor o son totalmente inactivos.

## Abreviaturas

---

|  |   |
|--|---|
| <b>AFM</b>                                 | Microscopía de fuerza atómica                             |
| <b>AO</b>                                  | Acridina naranja hidrocloreuro                            |
| <b>BET</b>                                 | Brunauer–Emmet–Teller                                     |
| <b>(B)G</b>                                | Grafeno dopado con boro                                   |
| <b>CB</b>                                  | Banda de conducción                                       |
| <b>CNT</b>                                 | Nanotubos de carbono                                      |
| <b>CuPc</b>                                | Ftalocianina de cobre                                     |
| <b>CVD</b>                                 | Deposición química de vapour                              |
| <b>DRX</b>                                 | Difracción de rayos X                                     |
| <b>EDX</b>                                 | Energía dispersive de rayos X                             |
| <b>FESEM</b>                               | Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo    |
| <b>FTIR</b>                                | Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier  |
| <b>G</b>                                   | Grafeno   |
| <b>HOMO</b>                                | Orbital molecular más alto ocupado                        |
| <b>HRTEM</b>                               | Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución |
| <b>LDH</b>                                 | Hidróxido doble laminar                                   |
| <b>LUMO</b>                                | Orbital molecular más bajo desocupado                     |
| <b>MB</b>                                  | Azul de metileno  |
| <b>(N)G</b>                                | Grafeno dopado con nitrógeno                              |
| <b>OG</b>                                  | Óxido de grafeno  |
| <b>(P)G</b>                                | Grafeno dopado con fósforo                                |
| <b>PY</b>                                  | Pironina Y  |
| <b>RMN</b>                                 | Resonancia magnética nuclear                              |
| <b>[Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>]</b> | Rutenio (II) tris-2,2' bipyridilo                         |
| <b>SHE</b>                                 | Electrodo estándar de hidrógeno                           |
| <b>SEM</b>                                 | Microscopía electrónica de barrido                        |
| <b>TEM</b>                                 | Microscopía electrónica de transmisión                    |
| <b>TGA</b>                                 | Análisis termogravimétrico                                |
| <b>Th</b>                                  | Acetato de tionina  |
| <b>VB</b>                                  | Banda de conducción                                       |
| <b>XPS</b>                                 | Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X                 |

## ***Resumen***

---

Las extraordinarias propiedades físico-químicas del grafeno han despertado el interés de la comunidad científica en los últimos años debido a las múltiples aplicaciones en las que se podría usar este material. En esta tesis doctoral se han desarrollado nuevos nanomateriales basados en grafeno y se ha estudiado su uso en campos como las baterías de ion-Li, la producción fotocatalítica de hidrógeno y la fotovoltaica.

Se ha demostrado que el óxido de grafeno se puede combinar con otros materiales laminares como las hidrotalcitas y que, tras su reducción química por pirólisis, es posible obtener materiales híbridos (óxidos metálicos/óxido de grafeno reducido) que pueden ser empleados como ánodos en baterías de ion-Li, ya que poseen interesantes propiedades derivadas de la combinación de sus componentes (capítulo 3).

Se ha presentado una forma novedosa de preparar nanopartículas de óxido de hierro embebidas en una matriz grafénica, estableciendo que este composite posee una elevada capacidad de almacenamiento de carga y durabilidad cuando es empleado como ánodo en baterías de ion-Li (capítulo 4).

Se ha comprobado que, aunque el óxido de grafeno es un fotocatalizador activo con luz ultravioleta, éste se puede sensibilizar con colorantes y, en particular, con rutenio tris-2,2'-bipiridilo, el cual le proporciona fotoactividad frente a la luz visible para la generación de hidrógeno a partir de agua (capítulo 5).

Se ha descrito un método novedoso de preparar grafeno dopado con fósforo. Este nanomaterial se comporta como fotocatalizador y bajo ciertas condiciones, es capaz

de generar cantidades importantes de hidrógeno a partir de agua utilizando lámpara de UV-Vis, midiéndose valores de velocidad de generación de hidrógeno que son comparables con los de los fotocatalizadores orgánicos heterogéneos más activos descritos en el estado del arte (capítulo 6).

Se ha presentado una forma novedosa de preparar una heterounión p-n basada en la combinación de grafeno dopado con boro y grafeno dopado con nitrógeno. Esta heterounión es capaz de generar mayor fotocorriente y fotovoltaje que los componentes semiconductores por separado (capítulo 7).

## ***Abstract***

---

The outstanding physico-chemical properties of graphene have gained considerable interest of the scientific community in last years due to the wide variety of applications in which this material could be used. In this doctoral thesis new nanomaterials based on graphene has been developed and their uses in fields such as Li-ion batteries, photocatalytic generation of hydrogen and photovoltaics have been studied.

It has been shown that grapene oxide can be combined with other layered materials such as hydrotalcites and, after chemical reduction by pyrolysis, it is possible to obtain hybrid materials (metal oxides-reduced graphene oxide) that can be employed as anodes in Li-ion batteries, since they exhibit interesting properties derived from the combination of their components (chapter 3).

A new way to prepare iron oxide nanoparticles embedded in a graphenic matrix has been presented, showing that this composite exhibits a high capacity of energy storage and durability when it is used as an anode in Li-ion batteries (chapter 4).

It has been demonstrated that, although graphene oxide acts as an active photocatalysts under UV irradiation, this can be sensitized with dyes and, in particular, with ruthenium tris-2,2'-bipyridine, which can provide photoactivity under visible light for the generation of hydrogen from water (chapter 5).

A new method to prepare phosphorous doped graphene has been described. This nanomaterial acts as a photocatalyst and, under certain conditions, is able to generate considerable amount of hydrogen from water using a UV-Vis lamp as an irradiation source. The values of hydrogen generation rate obtained are comparable to those of

the most active organic heterogeneous photocatalysts described in the state of the art (chapter 6).

A new method to prepare a p-n heterojunction has been presented, which is based on the combination of boron doped graphene and nitrogen doped graphene. This heterojunction is able to generate higher photocurrent and photovoltage than the separated semiconductor components (chapter 7).

## ***Resum***

---

Les extraordinàries propietats fisico-químiques del grafè han despertat l'interès de la comunitat científica en els últims anys a causa de les múltiples aplicacions en les que es podria fer servir aquest material. En aquesta Tesi doctoral s'han desenvolupat nous nanomaterials basats en grafè i s'ha estudiat el seu ús en camps com les bateries d'ió-Li, la producció fotocatalítica d'hidrogen i la fotovoltaica.

S'ha demostrat que l'òxid de grafè es pot combinar amb altres materials laminars com les hidrotalcites i que, després de la seva reducció química per piròlisi, és possible obtenir materials híbrids (òxids metàl·lics / òxid de grafè reduït) que poden ser utilitzats com ànodes en bateries d'ió-Li, ja que posseeixen interessants propietats derivades de la combinació dels seus components (capítol 3).

S'ha presentat una forma nova de preparar nanopartícules d'òxid de ferro embegudes en una matriu grafénica, establint que aquest composite té una elevada capacitat d'emmagatzematge de càrrega i durabilitat quan és utilitzat com a ànode en bateries d'ió-Li (capítol 4).

S'ha comprovat que, tot i l'òxid de grafè és un fotocatalitzador actiu amb llum ultraviolada, aquest es pot sensibilitzar amb colorants i, en particular, amb ruteni tris-2,2'-bipiridil, el qual li proporciona fotoactivitat enfront de la llum visible per a la generació d'hidrogen a partir d'aigua (capítol 5).

S'ha descrit un mètode nou de preparar grafè dopat amb fòsfor. Aquest nanomaterial es comporta com fotocatalitzador i sota certes condicions, és capaç de generar quantitats importants d'hidrogen a partir d'aigua utilitzant llum d'UV-Vis, mesurant valors de velocitat de generació d'hidrogen que són comparables amb els dels

fotocatalitzadors orgànics heterogenis més actius descrits en l'estat de l'art (capítol 6).

S'ha presentat una forma nova de preparar una heterounió p-n basada en la combinació de grafè dopat amb bor i grafè dopat amb nitrogen. Aquesta heterounió és capaç de generar major fotocorrent i fotovoltatge que els components semiconductors per separat (capítol 7).

## ***Publicaciones***

---

1. The synthesis of a hybrid graphene-nickel/manganese mixed oxide and its performance in lithium-ion batteries.

M. Latorre-Sánchez, P. Atienzar, G. Abellán, M. Puche, V. Fornés, A. Ribera, H. García, *Carbon* **2012**, *50*, 518.

2. Green synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles embedded in a porous carbon matrix and its use as anode material in Li-ion batteries.

M. Latorre-Sánchez, A. Primo, H. García, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 21373.

3. Visible light photocatalytic hydrogen generation using dye-sensitized graphene oxide as photocatalyst.

M. Latorre-Sánchez, C. Lavorato, M. Puche, V. Fornés, R. Molinari, H. García, *Chemistry: A European Journal* **2012**, *18*, 16774.

4. Graphene as a carbon source effects the nanometallurgy of nickel in Ni,Mn layered double hydroxide–graphene oxide composites.

G. Abellán, M. Latorre-Sánchez, V. Fornés, A. Ribera, H. García, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 11416.

5. Photocatalytic hydrogen generation from water–methanol mixtures using halogenated reconstituted graphenes.

R. Ballesteros-Garrido, H. G. Baldoví, M. Latorre-Sanchez, M. Álvaro, H. García, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 11728.

6. P-doped graphene obtained by pyrolysis of modified alginate as a photocatalyst for hydrogen generation from water-methanol mixtures.

M. Latorre-Sánchez, A. Primo, H. Garcia, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 11813.

7. p-n Heterojunction of doped graphene films obtained by pyrolysis of biomass precursors.

M. Latorre-Sánchez, A. Primo, P. Atienzar, A. Forneli, H. García, *Small* **2015**, *11*, 970.

8. Innovative preparation of MoS<sub>2</sub>-graphene heterostructures based on alginate containing (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> and their photocatalytic activity for H<sub>2</sub> generation.

M. Latorre-Sánchez, I. Esteve-Adell, A. Primo, H. García, *Carbon* **2015**, *81*, 587.

9. Sulfur-doped graphene as metal-free carbocatalyst for the solventless aerobic oxidation of styrenes.

A. Dhakshinamoorthy, M. Latorre-Sánchez, A.M. Asiri, A. Primo, H. García, *Catalysis Communications* **2015**, *65*, 10.