

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química
(UPV-CSIC)

*Obtención de combustibles solares
usando fotocatalizadores a base de
grafeno*

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Diego Mateo Mateo

Dirigida por:

Prof. Hermenegildo García Gómez

Dr. Josep Albero Sancho

Valencia, marzo 2019



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

D. HERMENEGILDO GARCÍA GÓMEZ, Profesor catedrático de la Universitat Politècnica de València y D. JOSEP ALBERO SANCHO, doctor en el Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

CERTIFICAN, que la presente tesis doctoral, titulada: **“Obtención de combustibles solares usando fotocatalizadores a base de grafeno”**, ha sido desarrollada por DIEGO MATEO MATEO, en el marco del programa de doctorado de Química Sostenible, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universitat Politècnica de València.

Prof. Hermenegildo García Gómez

Dr. Josep Albero Sancho

Agradecimientos/Agraiments

Antes de ponerme a escribir esta tesis pensaba que la parte de los agradecimientos iba a ser, con diferencia, la más fácil de escribir. Y al contrario de lo que esperaba, tengo que decir que he tardado varios días en darle forma. A medida que iba escribiendo he ido recordando las caras de toda la gente que he conocido en el ITQ y a la vez saltando de anécdota en anécdota vivida en estos 4 años de tesis. Parece que fue ayer cuando crucé por primera vez la puerta del laboratorio G3 (*Nano*) y conocí a los que han sido mis compañeros y compañeras en esta aventura...ahora 4 años después, y casi sin darme cuenta, ya estoy acabando el doctorado. Durante este viaje me ha acompañado mucha gente, algunos siguen ahí y otros no, pero a todos y a todas les estaré por siempre agradecido.

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mis dos directores de tesis, Hermenegildo García y Josep Albero. A Herme le doy las gracias por aceptarme en su grupo de investigación y por darme la oportunidad de hacer la tesis bajo su supervisión. Ha sido un auténtico placer y un privilegio aprender directamente de una mente privilegiada como la suya, una de las más brillantes que he tenido la oportunidad de conocer. Si tuviera que destacar una de las virtudes de Herme, o al menos la que a mí más me ha marcado como su estudiante, diría que es su capacidad para explicar de manera sencilla un problema de lo más complejo (como por ejemplo cuando me explicó el efecto plasmónico comparándolo con un plato de sopa). Gracias Herme por tu dedicación y por intentar sacar siempre lo mejor de mí en estos años.

Josep por su parte ha sido el otro pilar fundamental que ha contribuido a sacar adelante mi tesis. Ha estado a mi lado en todo momento, siempre dispuesto a resolver mis dudas, a ayudarme a diseñar los experimentos y a escuchar mis ideas, por muy disparatadas que fuesen (algunas a veces hasta funcionaban). En Josep no sólo he encontrado un gran director de tesis con el que he tenido largas charlas sobre fotoquímica, semiconductores y ciencia en general, sino que he encontrado un amigo. Hemos compartido horas en el laboratorio, tardes de entrenamiento en las pistas de atletismo de la UPV (la maratón de 2017 bien merece esta tesis), paellas y alguna que otra cerveza. Muchas gracias, Herme y Josep, por todo lo que me habéis enseñado durante este tiempo. No sé si sois los mejores directores de tesis que hay, pero sí que sois los mejores directores que yo podría tener.

Mis directores me han enseñado muchas cosas en estos años, pero no han sido los únicos. Si hay alguien de quien he aprendido un montón esas son mis compañeras de laboratorio: Esther y Amparo. Esther, què dir-te que no sàpigues ja...en tú he trobat una boníssima companya de laboratori i també una verdadera amiga que ha estat al

meu costat en els bons moments però també en els dolents. De tu vaig aprendre a muntar reactors, fer calibrats, posar reaccions i molts altres truquets de laboratori que m'han sigut molt útils aquests anys. Crec que des del primer moment vam connectar i encara avui moltes vegades no m'explique com tan sols amb una mirada ja sabem què pensa l'altre...*será que somos dragón de dos cabezas*...moltes gràcies per tot, però especialment per la teua amistat, la qual espere que perdure més enllà de la meua etapa a l'ITQ (estic segur que sí). Amparo, t'ú fuiste mi primera compí de laboratorio, de la que aprendí (y sigo aprendiendo) infinidad de cosas sobre cómo preparar y caracterizar todo tipo de grafenos y materiales en general. Muchas gracias por todo lo que me has enseñado, pero sobre todo por ser tan servicial cuando he necesitado tu ayuda (que no han sido pocas veces).

También quiero dar las gracias al resto de gente del laboratorio de Nanotecnología por todos los buenos momentos que hemos pasado juntos: Malonda (un crack en tots els sentits), Teresa, Cristina, Ale (mi electroquímica favorita), Rocío (por reírse siempre que hago coñas de Murcia) y Javi (¡un tío muy grande!).

No puedo olvidarme de mis compañeros y compañeras del laboratorio A4. En primer lloc vull donar les gràcies a Ivan (*Ivanosaurio*), per la seua amistat i per tot el que em va ensenyar pel que fa a la preparació i caracterització de grafens. Gràcies també per fer-me de *llebre* en la marató de 2017, sense t'ú mai no haguera arribat a meta. Gracias también a Abdessamad, gran químico y mejor persona, siempre dispuesto a ayudar en todo lo que uno necesite. Para el recuerdo quedarán nuestros almuerzos de rabas con mayonesa en el Coffee, cada publicación era una alegría...Gràcies a Xisco (*Xisconauta*), per tots els bons moments que hem passat...tinc pendent fer-te una visita a París. Gracias a Jinbao, por todas las cosas curiosas de la cultura china que he aprendido contigo y por ser una de las mejores personas que he conocido (siempre serás mi chino favorito). Y aunque ya no esté formalmente dentro del laboratorio A4 también incluyo aquí a Sonia, porque a partir de ahora siempre será una *Fotopilas*. Gracias por tu amistad Sonia, por tu alegría contagiosa y por estar siempre ahí. Y por último y no por ello menos importante gracias a Alejandra, por llenar nuestras vidas de *cuquismo* y actualizaciones de Instagram, pero también por estar siempre dispuesta a echar una mano cuando ha hecho falta (¿Quién me dibujará ahora corazoncitos y florecitas en mis papeles?) Gracias también al resto de gente del laboratorio A4 y a las nuevas incorporaciones: Ana Primo, Yong, Lu, Aïcha y Ana. A estas cuatro últimas os deseo lo mejor en vuestras tesis.

Gracias también al resto de compañeros y compañeras del ITQ por las fiestecillas que nos hemos pegado, pero sobre todo por el buen rollo del día a día: María, Anna, Óscar, Víctor, Ferran (Força Llevant i amunt La Gossa!), Javi Ceuta, Pepemi, Cris Almería,

Miguel (el expreso de Salamanca), Alberto, Pili, Vicent, Marcos “Gallu” y el resto de gente de la segunda planta. Desde aquí también quiero dedicar unas líneas a los *runners* del ITQ, por todas las carreritas y entrenes en la playa de la Patacona que nos hemos pegado juntos estos años: Pedro, Paco, Ángel, Manolo, Cristina, etc.

Se merecen también mi agradecimiento los compañeros de taller que durante estos 4 años de tesis han contribuido con su buen hacer a que el trabajo saliera adelante: Paquito, Javi Pérez, David, Javier Zamarripa y muy especialmente Rafa, Óscar y Álvaro (con mi marcha el ITQ pierde un granota, eres la última esperanza) por los buenos ratos comiendo en el césped. Gracias también a todo el personal de caracterización del ITQ por llevar a cabo todas las medidas con gran eficacia y rapidez, pero muy especialmente a Chusa y Fani de ICP, Dolo de XPS y Adelina de Raman (con diferencia las que más han sufrido con mis medidas). Y por supuesto gracias al personal del Servei de Microscòpia de la UPV: Manolo, Ximo, José Luis, Ali y Merche. Por su profesionalidad y porque han prestado un servicio fundamental para que esta tesis saliera adelante.

Gracias a los compañeros y compañeras del Departamento de Química, por ser nuestra segunda familia. De manera especial a Andrea y Juan Carlos, por ser dos personas excepcionales en todos los sentidos, pero también a Sergio Navalón, Mercedes Álvaro, Belén Ferrer, Murthy, Herme Jr. y a las nuevas incorporaciones María, Arianna y Cristina.

Me gustaría agradecer también al profesor Nazeeruddin que me acogiera durante mi estancia en su laboratorio de EPFL en Sion (Suiza), donde aprendí un montón sobre cómo preparar y caracterizar dispositivos fotovoltaicos. Gracias a toda la gente del grupo, pero en especial a las chicas españolas con las que hice una gran amistad: Cris (Córdoba), Cris (Zaragoza), Cris (Ávila) e Inés. ¡Espero volver algún día a Sion a tomarme con vosotras una buena ración de pulpo en el Centro Gallego!

He de dar también las gracias a mis amigos del EVVX, por ser parte fundamental de mi vida desde hace más de 10 años (¡algunos incluso más!) y porque, aunque por mucho que me lo han pedido no he conseguido inventar nada que les cure las resacas, también se han interesado por cómo iba mi tesis y por eso de la *fotosíntesis artificial*.

Pero si a alguien he de dar las gracias esos son mi padre y mi madre, porque sin ellos hoy no estaría escribiendo estas líneas. Han sido (y siguen siendo) un referente para mí en todo, y aunque no son ni mucho menos expertos en ciencia, gracias a ellos conocí lo que es el esfuerzo, el trabajo, el respeto y la responsabilidad, valores todos ellos que me han ayudado enormemente a sacar esta tesis adelante. Gracias por el apoyo y el amor que me dáis todos los días desde hace 32 años.

En definitiva, gracias a toda la gente que de alguna u otra manera me ha acompañado en este viaje, ya sea desde el principio o justo al final, porque todos y todas me habéis aportado algo que me ha ayudado a avanzar. Esta tesis es un éxito colectivo que contiene un trocito de cada uno de vosotros y vosotras. Espero de todo corazón haberos aportado un poco de todo lo que me habéis dado a mí.

No podéis imaginar lo mucho que os echaré de menos... ¡MIL GRACIAS Y HASTA SIEMPRE!

*It's a long way to the top
If you wanna rock'n' roll*

AC/DC

Lista de símbolos y abreviaturas

Lista de símbolos y abreviaturas

2D	Dos dimensiones
°C	Grados Celsius
λ	Longitud de onda
φ	Rendimiento cuántico
τ	Tiempo de vida
μs	Microsegundo
AFM	Microscopía de fuerza atómica
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
C	Carbono
ccc	Estructura cúbica centrada en las caras
CG	Cromatografía de gases
DRX	Difracción de rayos X
DFT	Teoría del funcional de la densidad
e^-	Electrón
Ea	Energía de activación
eV	Electrón voltios
EBSD	Detector de electrones retrodispersados difractados
EDX	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
EG	Etilenglicol
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
G	Grafeno
g	Gramos

Lista de símbolos y abreviaturas

GC	Cromatografía de gases
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada espectrometría de masas
GO	Óxido de grafeno
G-B	Grafeno dopado con boro
G-N	Grafeno dopado con nitrógeno
G-P	Grafeno dopado con fósforo
G-S	Grafeno dopado con azufre
h	Hora
h⁺	Huecos/Protones
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica acoplada a plasma de acoplamiento inductivo
J	Julio
mM	Milimolar
mL	Mililitro
mg	Miligramo
nm	Nanómetro
ns	Nanosegundo
NP	Nanopartícula
ONU	Organización de Naciones Unidas
P	Presión
ppm	Partes por millón
QD	Puntos cuánticos
R	Reflectancia

Lista de símbolos y abreviaturas

rGO	Óxido de grafeno reducido
rpm	Revoluciones por minuto
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TCD	Detector de conductividad térmica
TW	Teravatios
TON	Turnover number
u.a.	Unidades arbitrarias
UPS	Espectroscopía fotoelectrónica de ultravioleta
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
V	Voltio
W	Vatio
W/m²	Vatios por metro cuadrado
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Índice

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Energía y cambio climático.....	3
1.2. Fotocatálisis.....	7
1.2.1. Fundamentos de la fotocatálisis.....	9
1.2.2. Descontaminación ambiental.....	10
1.2.3. Fotocatálisis solar.....	12
1.2.3.1. Dopaje.....	13
1.2.3.2. Fotosensibilización.....	17
1.2.3.3. Introducción de defectos.....	18
1.2.3.4. Fotocatalizadores alternativos.....	19

1.3.	Grafeno.....	20
1.3.1.	Definición y propiedades.....	20
1.3.2.	Grafenos dopados.....	21
1.3.3.	Materiales a base de grafeno dopado como fotocatalizadores.....	23
1.4.	Combustibles solares.....	26
1.4.1.	Generación de H ₂	26
1.4.2.	Fotosíntesis artificial.....	27
1.5.	Referencias.....	31
Capítulo 2. Objetivos.....		39
2.1.	Objetivos.....	41
Capítulo 3. Nanoescamas de Cu₂O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua.....		43
3.1.	Introducción.....	45
3.2.	Resultados y discusión.....	48
3.2.1.	Preparación y caracterización de los fotocatalizadores.....	48
3.2.2.	Medidas fotocatalíticas.....	57
3.2.3.	Estabilidad del fotocatalizador.....	65
3.3.	Conclusiones.....	68

3.4.	Referencias.....	69
------	------------------	----

Capítulo 4. Nanoescamas de Au orientadas en la cara 1.1.1 soportadas sobre multicapas de grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua con luz visible.....73

4.1.	Introducción.....	75
4.2.	Resultados y discusión.....	76
4.2.1.	Preparación y caracterización de los fotocatalizadores.....	76
4.2.2.	Medidas fotocatalíticas.....	86
4.2.3.	Mecanismo de reacción.....	93
4.3.	Conclusiones.....	99
4.4.	Referencias.....	100

Capítulo 5. Mejora de la eficiencia en la ruptura fotocatalítica del agua por titanato de estroncio (SrTiO₃) mediante la adición de grafenos con defectos.....103

5.1.	Introducción.....	105
5.2.	Resultados y discusión.....	111
5.2.1.	Preparación y caracterización de los fotocatalizadores.....	111
5.2.2.	Medidas fotocatalíticas.....	115
5.3.	Conclusiones.....	125

5.4.	Referencias.....	126
------	------------------	-----

Capítulo 6. Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafeno con defectos.....129

6.1.	Introducción.....	131
6.2.	Resultados y discusión.....	134
6.2.1.	Preparación y caracterización de los fotocatalizadores.....	134
6.2.2.	Medidas fotocatalíticas.....	138
6.2.3.	Mecanismo de reacción.....	146
6.2.4.	Generación fotoquímica del estado de separación de cargas.....	150
6.2.5.	Estabilidad del fotocatalizador.....	156
6.3.	Conclusiones.....	162
6.4.	Referencias.....	163

Capítulo 7. Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno.....167

7.1.	Introducción.....	169
7.2.	Resultados y discusión.....	171
7.2.1.	Preparación y caracterización de los fotocatalizadores.....	171

7.2.2.	Medidas fotocatalíticas.....	180
7.2.3.	Mecanismo de reacción.....	189
7.3.	Conclusiones.....	202
7.4.	Referencias.....	203

Capítulo 8. Sección experimental.....207

8.1.	Síntesis de materiales.....	209
8.1.1.	Síntesis de grafeno como agregados de unas pocas láminas (<i>fl</i> -G).....	209
8.1.2.	Síntesis de películas de $\overline{Cu_2O}/fl$ -G.....	209
8.1.3.	Síntesis de Cu_2O/fl -G.....	210
8.1.4.	Síntesis de películas de \overline{Au}/fl -G.....	210
8.1.5.	Síntesis de Au/fl -G (0.1% en peso).....	211
8.1.6.	Síntesis de grafeno dopado con nitrógeno (N)-G.....	211
8.1.7.	Síntesis de $RhCrO_x/STO:Al$ sobre grafenos.....	211
8.1.8.	Síntesis de $NiO/Ni/G$	212
8.2.	Procedimientos de reacción.....	213
8.2.1.	Procedimiento general para la reacción de ruptura fotocatalítica del agua utilizando películas de $\overline{Cu_2O}/fl$ -G.....	213
8.2.2.	Procedimiento general para la reacción de ruptura fotocatalítica del agua utilizando películas de \overline{Au}/fl -G.....	214
8.2.3.	Procedimiento general para la reacción de metanación fotoasistida de CO_2 con H_2	214

8.2.4.	Procedimiento general para la reacción de ruptura fotocatalítica del agua utilizando $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ sobre grafenos.....	215
8.3.	Técnicas de caracterización.....	216
8.3.1.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)....	216
8.3.2.	Microscopía electrónica de barrido (FESEM).....	216
8.3.3.	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	217
8.3.4.	Difracción de rayos X (DRX).....	217
8.3.5.	Espectroscopía Raman.....	218
8.3.6.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)...	218
8.3.7.	Espectroscopía fotoelectrónica de UV (UPS).....	219
8.3.8.	Espectroscopía de absorción UV-Visible.....	219
8.3.9.	Espectroscopía de plasma ICP-OES.....	220
8.3.10.	Espectroscopía de absorción transiente.....	220
8.3.11.	Cromatografía de gases.....	221
8.3.12.	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-MS).....	221
8.3.13.	Medidas de fotorrespuesta.....	221
8.4.	Otros procedimientos.....	222
8.4.1.	Estimación de la masa de grafeno presente en las películas de $\overline{\text{Au}}/\text{fl-G}$	222
8.4.2.	Fotodeposición de PbO_2 por oxidación de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$	223
8.5.	Referencias.....	224

Capítulo 9. Conclusiones.....	225
9.1. Conclusiones.....	227
9.2. Conclusions.....	229
Resúmenes de la tesis.....	231
Lista de publicaciones.....	237

Capítulo 1

Introducción

1.1. Energía y cambio climático

Las sociedades modernas se caracterizan por un elevado consumo de energía, el cual ha ido creciendo progresivamente durante el último siglo.¹ Además, países con economías emergentes han aumentado de manera notable su consumo de energía per cápita en los últimos años debido al desarrollo económico que están experimentando.¹ Se estima que el consumo actual global se encuentra en torno a 11-12 TW y se prevé que las necesidades aumentarán hasta los 13-15 TW en el futuro a medio plazo.^{1, 2} De entre las fuentes de energía que contribuyen a cubrir las necesidades actuales, además de las de origen nuclear e hidráulica, las más importantes por lo que respecta a su contribución están basadas en combustibles fósiles, fundamentalmente petróleo, gas natural y carbón.³

El uso masivo de estos combustibles fósiles ha provocado un cambio drástico en el ciclo del carbono, principalmente en la transformación del ciclo lento del carbono (millones de años de vida media) a un ciclo corto que está basado en la operación de la fotosíntesis natural en el planeta. Así, la consecuencia de este consumo masivo de combustibles fósiles en los últimos 100 años ha sido un aumento en la concentración de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico que ha pasado de 150 ppm al inicio de la era industrial a los más de 400 ppm que se pueden medir actualmente.^{4, 5} Se ha propuesto que la elevada concentración de CO₂, entre otros gases, es la responsable del fenómeno que se conoce como calentamiento global y que está provocando el cambio climático.⁶ Aunque otras causas de origen diferente al antropogénico influyen poderosamente en el clima del planeta, estudios científicos muestran que el CO₂ y otros gases que se emiten a la atmósfera como consecuencia de la actividad humana poseen un efecto invernadero.⁶ Los principales procesos de absorción y reflexión de luz solar, junto con el fenómeno del efecto invernadero se ilustran en la Figura 1.1. El efecto invernadero está basado en la absorción y reemisión de vuelta hacia la Tierra de parte de la radiación solar reflejada en la corteza terrestre por acción de los gases de efecto invernadero localizados en la atmósfera. Cálculos realizados con modelos teóricos estiman que el aumento de la

Capítulo 1

temperatura promedio del planeta puede llegar a superar los 2 °C como consecuencia de la emisión de estos gases de efecto invernadero de origen antropogénico.⁷ Este aumento de temperatura causaría el deshielo de un gran porcentaje de los polos y de otros puntos de acumulación de agua helada en el planeta.

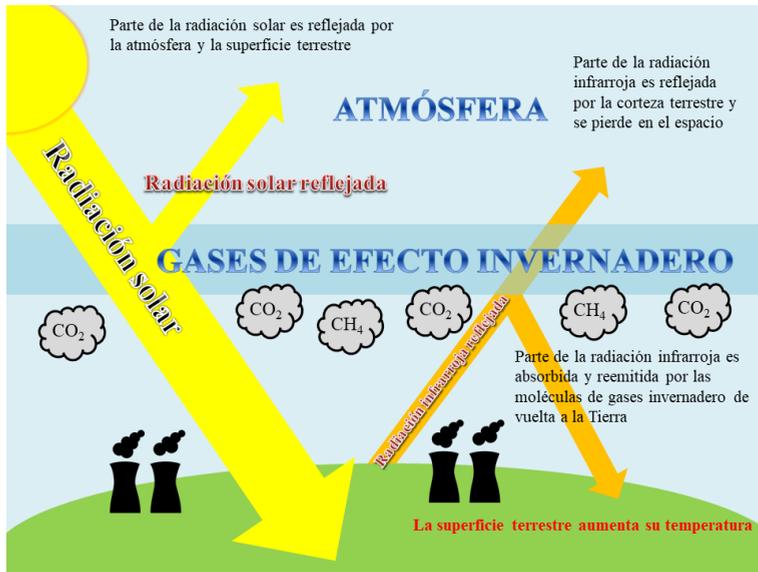


Figura 1.1. Representación gráfica del efecto invernadero.

Puesto que las consecuencias del cambio climático podrían llegar a ser desastrosas y van desde problemas de desertificación a lluvias torrenciales, subida del nivel de los mares, etc., la ONU creó una comisión internacional de expertos para proponer soluciones frente al cambio climático. Los informes sucesivos del comité de expertos han llevado a cumbres internacionales consecutivas sobre el cambio climático, cristalizando en la Cumbre de París con un acuerdo internacional de más de 190 países que representan el 80 % de la población mundial.⁸ En este acuerdo los países firmantes se comprometen a reducir las emisiones atmosféricas de CO₂ y otros gases invernadero a niveles anteriores a 1970, con lo que según los modelos el aumento de temperatura global del planeta a final del siglo XXI no superaría los 2.5 °C.⁸ Estos acuerdos internacionales, en los cuales la Unión Europea se encuentra fuertemente comprometida, conllevan un

Introducción

cambio en las fuentes primarias de energía que se tiene que materializar en un período relativamente corto de entre 10 y 15 años. Este cambio supone la sustitución gradual de los combustibles fósiles por otras fuentes de energía que sean neutras respecto a la emisión de CO₂. De entre ellas, la producción de electricidad renovable en base a energía eólica utilizando aerogeneradores y turbinas llega a representar en la actualidad en torno al 20 % de la producción de energía¹ y en países como Alemania tienen previsto aumentar notablemente su capacidad de generación de electricidad renovable en base a este tipo de proceso.⁹

Aunque la electricidad renovable obtenida por aerogeneración es actualmente una realidad, siendo posible además aumentar significativamente la potencia instalada, existen otras fuentes de energías renovables que se podrían desarrollar a medio o largo plazo. Muchas de ellas se basan en la conversión directa de la energía solar como fuente primaria e inagotable en otros tipos de energías. La energía solar como fuente primaria plantea problemas relacionados con los ciclos de presencia y ausencia de luz solar, la influencia de las condiciones meteorológicas en la potencia de insolación, así como la diferencia de potencia de iluminación solar según las diferentes localizaciones geográficas. La Figura 1.2 resume los valores de energía solar que llegan a la atmósfera y a la superficie terrestre, el porcentaje de esta energía que es actualmente aprovechada en la fotosíntesis natural y cómo comparan estos valores con las necesidades energéticas globales de la población humana. De esta manera, mientras que el aprovechamiento de tan sólo el 0.1 % de la energía solar que alcanza la superficie terrestre podría cubrir las necesidades de energía de la población, no existe actualmente una forma adecuada de almacenamiento de esta energía solar de manera que pueda ser acumulada o transportada y ser usada bajo demanda independientemente de las condiciones de insolación del momento.^{2, 10, 11} Así, aunque el avance en dispositivos fotovoltaicos en los últimos años ha sido notable y se han alcanzado eficiencias en la conversión de luz solar en energía eléctrica próximas a las máximas teóricas (en torno a un 40 %)¹², se plantea el reto de almacenar la energía eléctrica obtenida en estos paneles solares de manera que pueda ser usada en

momentos y lugares donde no se produce la insolación y desarrollando una potencia muy superior a la de la luz solar en la superficie terrestre.

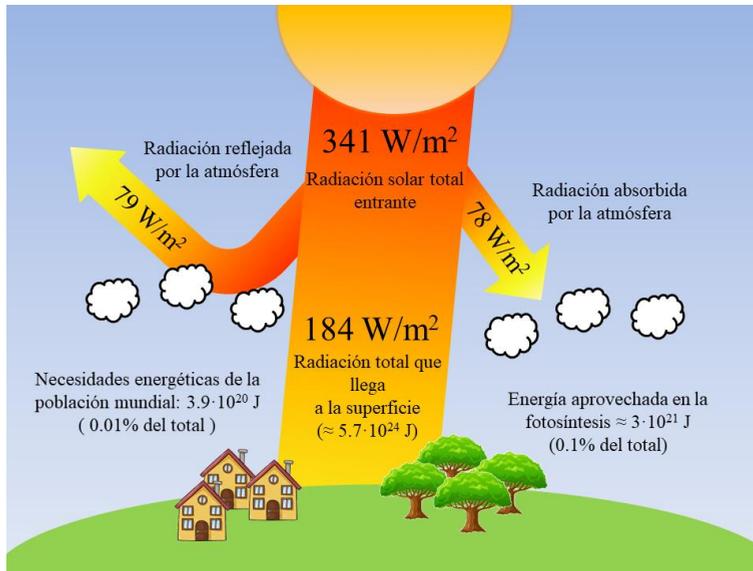


Figura 1.2. Valores de energía solar que llegan a la superficie terrestre, energía aprovechada en la fotosíntesis y necesidades energéticas de la población mundial.

Ante este escenario, y dado que uno de los principales problemas de la electricidad renovable consiste en el almacenamiento del exceso de producción en aquellos momentos en los que el consumo es inferior a la generación, una de las posibilidades que se contempla es la conversión de la energía obtenida de fuentes renovables en combustibles por medio de la creación de “refinerías solares”. En estas refinerías, la combinación de diferentes fuentes de energía renovable como la eólica, la fotovoltaica y la fotocatalítica darían lugar a la producción de combustibles similares a los que se utilizan actualmente en el transporte o calefacción de uso doméstico pero que provendrían de fuentes renovables.¹³ La Figura 1.3 muestra un esquema de estas refinerías renovables.

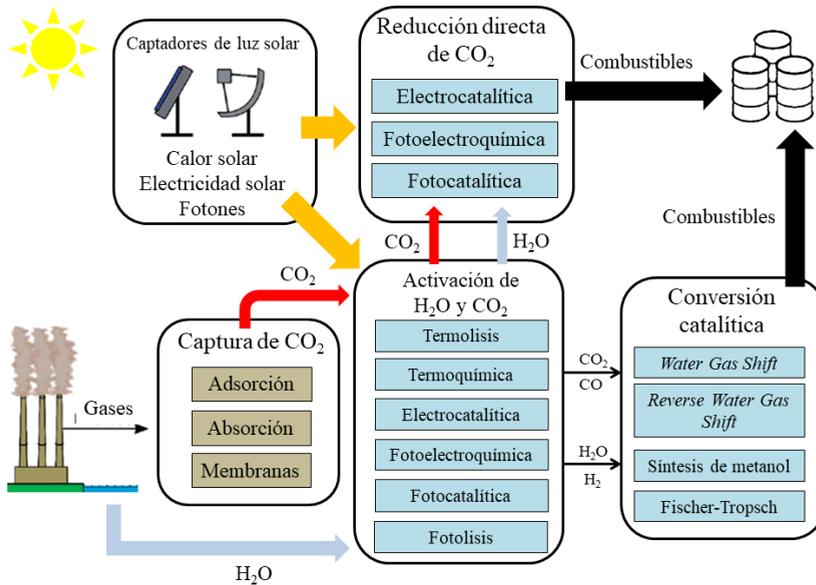
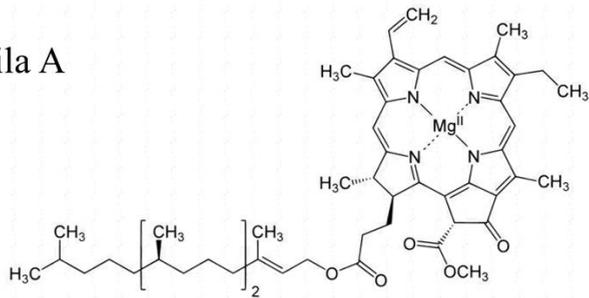


Figura 1.3. Esquema de una refinería solar que ilustra la producción de combustibles a partir de CO₂, H₂O y luz solar.

1.2. Fotocatálisis

Una de las alternativas que se ha considerado es la de la fotocatalisis, que encuentra su inspiración en el ciclo natural fotosintético de las algas y plantas verdes. La vida en el planeta depende del aprovechamiento de la energía solar que hacen los seres autótrofos convirtiendo la energía solar y compuestos inorgánicos como CO₂ y agua en compuestos orgánicos que permiten el funcionamiento de los ciclos bioquímicos en los seres vivos. Los seres heterótrofos necesitan alimentarse y proveerse de estos compuestos químicos producidos por las plantas verdes en base a la fotosíntesis. En los últimos años se ha avanzado considerablemente en la comprensión del proceso fotosintético natural, así como en la determinación de la estructura de las proteínas y complejos responsables de esta fotosíntesis.¹⁴⁻¹⁷ La Figura 1.4 ilustra los centros fotosintéticos en plantas donde se lleva a cabo la fotosíntesis natural.

Clorofila A



Clorofila B

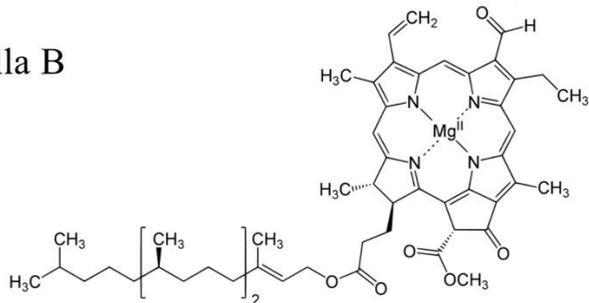


Figura 1.4. Estructura química de las moléculas de clorofila A y clorofila B, implicadas en la fotosíntesis natural de las plantas verdes.

Aunque se ha avanzado en el entendimiento del proceso natural de fotosíntesis, estamos aún muy lejos de poder emular los sistemas naturales tan complejos donde tiene lugar el fenómeno fotosintético. Debido a esta dificultad se ha desarrollado en los últimos años una rama de la fotocatalisis que va encaminada al aprovechamiento de la luz solar (fotocatalisis solar). Una de las líneas de la fotocatalisis solar va dirigida a la producción de compuestos químicos reducidos que puedan ser empleados como combustibles usando la luz solar como fuente primaria de energía (combustibles solares). El Esquema 1.1 ilustra los tipos de combustibles solares que han sido considerados y el estado actual de conocimiento respecto a la eficiencia de estos procesos.

Introducción

Producción de H ₂ a partir de H ₂ O	Celdas fotoelectroquímicas	<u>Eficiencia de conversión de fotones en H₂</u> 18.3 %
	Fotocatálisis	5 %
	Electrolisis fotovoltaica	30 %
Conversión de CO ₂ en combustibles	Producción fotocatalítica de metanol	<u>Eficiencia cuántica</u> 5.96 % ($\lambda = 350 \text{ nm}$)
	Producción fotocatalítica de metano	0.0003 % ($\lambda > 495 \text{ nm}$)
Conversión fotocatalítica de N ₂ en NH ₃	<u>Eficiencia</u>	0.02 %
Combustibles bio-solares utilizando microorganismos	<u>Eficiencia</u>	10 %

Esquema 1.1. Tipos de combustibles solares y estado actual de la eficiencia de cada una de los procesos.¹⁸⁻²⁴

1.2.1. Fundamentos de la fotocatalísis

La fotocatalísis surge en torno a los años 70 con los trabajos pioneros de Fujishima y Honda que demostraron que la irradiación del TiO₂ sobre un electrodo era capaz de generar fotocorriente y de formar hidrógeno (H₂) a partir del agua.^{25, 26} En la fotocatalísis existe un material (fotocatalizador) que absorbe la energía luminosa y la transforma en energía química. El fenómeno más general que ocurre en un fotocatalizador es la separación de cargas con generación de electrones (e⁻) y huecos (h⁺). Entre los fotocatalizadores más generales se encuentran los óxidos semiconductores, siendo el TiO₂ el material más ampliamente estudiado. En los semiconductores el estado habitual del material es el de un aislante eléctrico. Pero cuando son iluminados, estos materiales aumentan órdenes de magnitud su conductividad eléctrica. Los semiconductores se clasifican en tipo n (TiO₂) o tipo p (Cu₂O) dependiendo de si cuando se iluminan se comportan como ánodo o cátodo respecto al electrodo de referencia de hidrógeno,

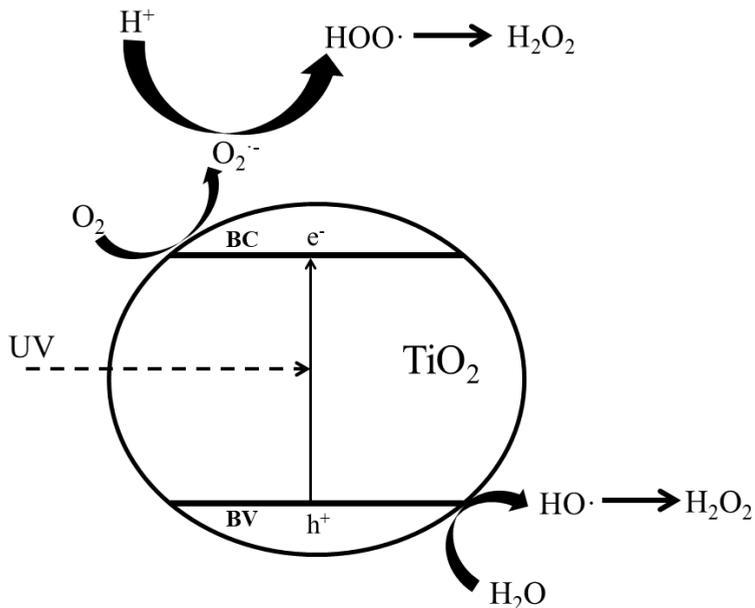
respectivamente. La naturaleza p y n de los semiconductores está relacionada con la movilidad de las cargas que se generan al ser irradiados. En los semiconductores de tipo n, los electrones presentan una mayor movilidad, generalmente debido a que estos son promovidos a la banda de conducción del semiconductor que se extiende por toda la partícula. En los semiconductores de tipo p los huecos poseen una mayor movilidad y son transportados fácilmente por la banda de valencia del semiconductor.

1.2.2. Descontaminación ambiental

La fotocatalisis tuvo un auge entre los años 80 y 90 dirigida fundamentalmente a la descontaminación de medios acuosos, descontaminación atmosférica y de suelos.²⁷⁻³¹ Esto se debe a que la irradiación del TiO_2 y semiconductores en general expuestos a la atmósfera y en presencia de humedad o medio acuoso da lugar a la generación de especies reactivas de oxígeno.^{32, 33} Así, tras absorción de un fotón y generación del estado de separación de cargas, los electrones pueden migrar a la superficie de la partícula. Una vez allí se encuentran con el oxígeno atmosférico, que es la especie con mayor afinidad por los electrones presente en el medio, dando lugar a la formación inicial del ion superóxido (O_2^-). El ion superóxido es fuertemente básico y puede ser protonado por el agua u otros agentes dando lugar al radical hidropéroxilo ($\text{HOO}\cdot$), que es una especie química que puede sufrir oxidación y reducción y que puede transformarse en peróxido de hidrógeno (H_2O_2).³² Al consumirse los electrones, la partícula de semiconductor se encuentra cargada positivamente debido a la presencia de huecos. Estos huecos eventualmente alcanzan también la superficie de la partícula mediante saltos de un centro a otro. Una vez en la superficie de la partícula, estos huecos son capaces de oxidar a la especie más fácilmente oxidable, que en el caso de la atmósfera terrestre es el agua. La oxidación del agua da lugar a la generación del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) que es la especie química más agresiva que puede existir en medio acuoso después del átomo de flúor. Si este radical hidroxilo no encuentra otra forma de reaccionar, dimeriza para dar lugar

Introducción

a H_2O_2 . Todo este conjunto de especies radicalarias de oxígeno que se acaban de describir están en equilibrio y en general se denominan “*especies reactivas de oxígeno*”. Estas especies reactivas de oxígeno se producen en las mismas cantidades tanto por consumo de electrones por parte del oxígeno molecular como por oxidación del agua por parte de los huecos electrónicos, estando además en equilibrio dinámico. El Esquema 1.2 ilustra los procesos que tienen lugar cuando se irradia el TiO_2 expuesto a la atmósfera o en un medio acuoso. Todas estas especies reactivas de oxígeno reaccionan con gran número de compuestos orgánicos y de otras especies inorgánicas, bien sea en medio acuoso o bien en atmósfera o en suelos. La reacción de estas especies reactivas de oxígeno con las moléculas orgánicas generalmente conduce a su oxidación y tras multitud de ataques consecutivos puede producir su descomposición oxidativa y finalmente su mineralización formando CO_2 y agua.^{32,34} Por ello, la fotocatalisis se encaminó inicialmente a la descontaminación ambiental.



Esquema 1.2. Procesos que tienen lugar al irradiar el TiO_2 cuando este se encuentra expuesto al aire o en medio acuoso.

Capítulo 1

En gran número de casos, y particularmente cuando se utiliza TiO_2 , se emplea luz artificial generada por lámparas que emiten radiación en la región UV.^{31,34-36} Así, el TiO_2 absorbe luz de longitudes de onda inferior a 380 nm en la región UV pero no posee ninguna absorción en el rango del visible. Esta ausencia de absorción en el visible es la responsable de que el TiO_2 y otros sólidos semiconductores sean blancos de apariencia. Es por ello que gran parte de los estudios de descomposición de contaminantes se han llevado a cabo utilizando luz UV como fuente de excitación.^{37,38} La ventaja adicional del empleo de luz UV es en muchos casos su poder germicida, efectuándose además la desinfección del medio irradiado.³⁹ Así por ejemplo, en el caso de irradiación de medios acuosos con luz visible se promueve el crecimiento de algas y de otros microorganismos patógenos cuya presencia no es deseable en el medio.^{40, 41} Por el contrario, este proceso de crecimiento de microorganismos no tiene lugar cuando la irradiación es con luz UV.

Así pues, mientras que la fotocatalisis demostró su eficiencia como procedimiento general de descontaminación en los años 80 y 90, a partir del 2000 y cada vez con mayor interés ha habido un movimiento para aplicar la fotocatalisis a la obtención de compuestos químicos por aprovechamiento de luz solar.

1.2.3. Fotocatalisis solar

El TiO_2 puede ser un fotocatalizador muy eficiente cuando se irradia con luz UV, pero no exhibe fotorrespuesta cuando se irradia con luz solar. Esto se debe a que la luz solar que alcanza la superficie de la Tierra no contiene prácticamente radiación de longitudes de onda inferior a los 380 nm. De hecho, la radiación solar correspondiente al UV es tan sólo una pequeña parte, en torno al 4 %, de toda la energía solar.⁴² La Figura 1.5 presenta el espectro solar que alcanza la superficie de la Tierra donde se indican los porcentajes de energía correspondientes a las zonas UV, visible e infrarroja.

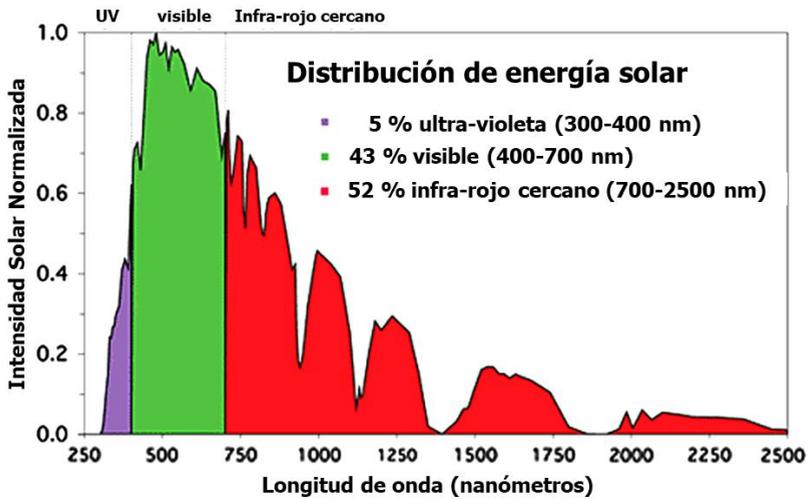
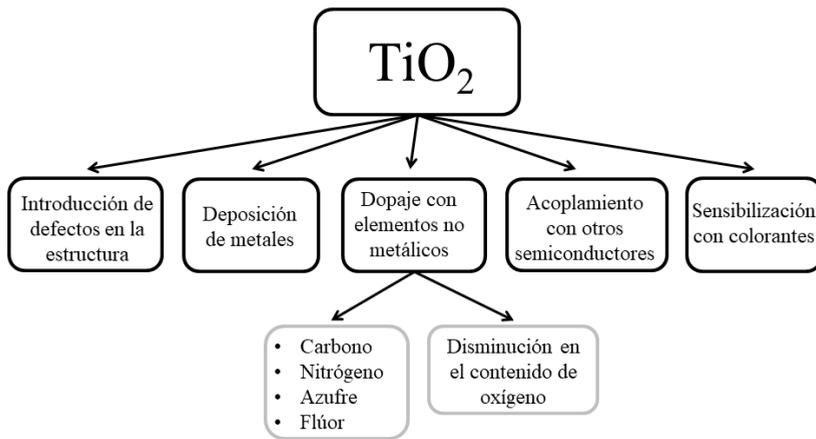


Figura 1.5. Espectro solar que alcanza la superficie de la Tierra.⁴³

A pesar de que como se viene indicando el TiO_2 es el fotocatalizador más ampliamente estudiado debido a su falta de toxicidad, disponibilidad, bajo precio y estabilidad química, ha resultado ser extraordinariamente difícil su modificación para adaptarlo a la fotocatálisis por luz solar. El Esquema 1.3 ilustra las estrategias que se han ido desarrollando a fin de conseguir una respuesta del TiO_2 frente a la radiación visible.

1.2.3.1. Dopaje

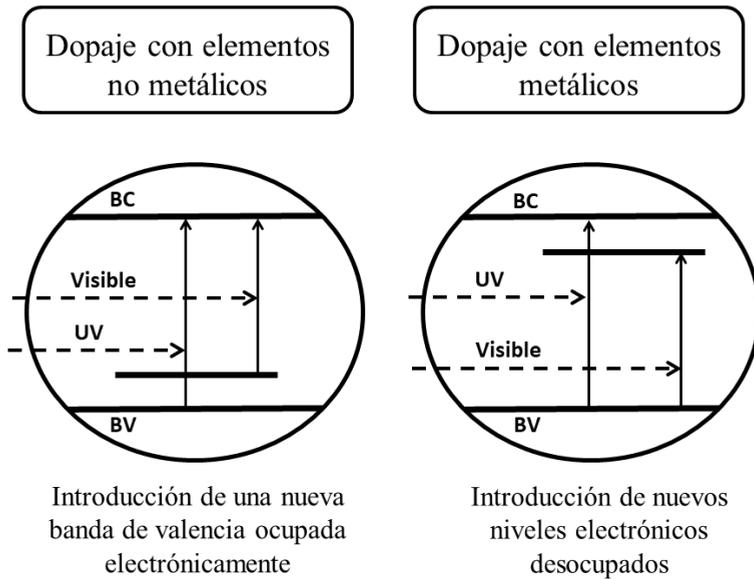
Así, estudios iniciales procedieron a dopar TiO_2 con cantidades pequeñas de otros metales incluyendo Pt, Fe, Cr y otros.⁴⁴⁻⁵⁰ De esta manera la presencia del agente metálico dopante introducía niveles electrónicos desocupados de energía inferior a la banda de conducción del TiO_2 .^{45, 49-51} Estos orbitales desocupados corresponden principalmente a orbitales atómicos d localizados en el agente dopante.



Esquema 1.3. Estrategias para aumentar la fotorrespuesta del TiO₂ bajo irradiación en la región del visible.

A partir de los años 2000, Asai y colaboradores describieron el dopaje del TiO₂ con elementos no metálicos tales como N, C y S.⁵²⁻⁵⁵ El dopaje con elementos no metálicos introduce generalmente niveles electrónicos ocupados de energía superior a la banda de valencia por lo que se acorta la diferencia de energía entre los orbitales frontera.^{52, 53, 56} El Esquema 1.4 ilustra la influencia del dopaje sobre los niveles energéticos del TiO₂ y cómo se produce un acortamiento efectivo del ancho de banda en el TiO₂.

Introducción



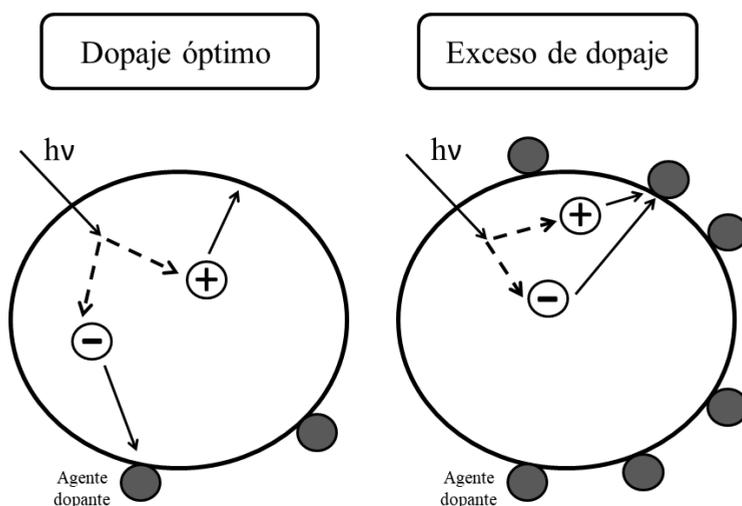
Esquema 1.4. Influencia del dopaje en los niveles energéticos del TiO₂.

Sin embargo, la estrategia basada en dopaje bien con elementos metálicos o no metálicos del TiO₂ no ha sido usada ampliamente en fotocatalisis y de hecho no ha dado lugar al desarrollo de ningún proceso comercial.

Esto se debe a que la estructura cristalina del TiO₂ posee una elevada energía reticular, correspondiente a un material sumamente estable. Esta energía estructural deriva de la atracción electrostática entre un catión de elevada carga (Ti⁴⁺) y el anión óxido. Esta elevada estabilidad de la red hace que la introducción de elementos extraños sea muy desfavorable, habiendo una tendencia termodinámica a su expulsión fuera de la estructura. El proceso por el cual un elemento migra hacia posiciones extrarreticulares se denomina generalmente corrosión, o fotocorrosión cuando es promovido por acción de la luz. En el caso de la fotocatalisis, la fotocorrosión es un proceso frecuente puesto que como se ha indicado anteriormente, los procesos fotocatalíticos implican generación fotoinducida de estados de separación de cargas

(electrón-hueco) en el TiO_2 dopado; reduciendo u oxidando continuamente al elemento dopante, bien aceptando un electrón de la banda de conducción (dopaje con elemento metálico) o bien proporcionando el electrón y localizando el hueco positivo sobre él (dopaje con elemento no metálico). De manera que cada evento fotocatalítico origina un estrés sobre el elemento dopante que acaba produciendo su reducción (elementos metálicos) o su oxidación (elementos no metálicos) y que como consecuencia da lugar a la fotocorrosión.

Además, otro problema relacionado con el dopaje del TiO_2 es la dificultad en reproducir los resultados óptimos de una muestra a otra. Esta dificultad deriva del hecho de que existe tanto una cantidad como una localización óptimas de agente dopante.⁵⁷ Excesos en la concentración de agente dopante determinan que este agente dopante influya negativamente en la fotocatalisis al actuar como centros de recombinación electrón-hueco.^{58, 59} El Esquema 1.5 ilustra cómo los elementos dopantes pueden ocasionar la recombinación del par electrón-hueco y por tanto actuar negativamente en la fotocatalisis.



Esquema 1.5. Ilustración del efecto negativo que ocasiona el exceso de agente dopante al actuar como centro de recombinación electrón-hueco.⁵⁹

Respecto a la localización del agente dopante, tal y como se ha comentado anteriormente al hablar de la fotocorrosión, estos tienden a colocarse en la superficie externa de la partícula y eventualmente pueden localizarse como una fase separada segregada de la red del TiO₂.

1.2.3.2. Fotosensibilización

Con todos estos problemas, los resultados obtenidos mediante dopaje de TiO₂ no han sido ampliamente aceptados, siendo conveniente un desarrollo de otras estrategias alternativas para aumentar la actividad fotocatalítica en el visible. Entre ellas, una que ha sido descrita también para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de colorante es la sensibilización del TiO₂ por una molécula orgánica o un complejo metálico. Estas especies son las que absorben luz visible y tras ser excitadas inyectan un electrón en la banda de conducción del TiO₂.⁶⁰ Sin embargo en fotocatalisis, y particularmente en la fotocatalisis encaminada a la descontaminación pero también la fotocatalisis cuyo objetivo es la producción de combustibles solares, el empleo de componentes de naturaleza orgánica no es aconsejable debido a que sufren auto-descomposición en el proceso.

Otra de las alternativas para producir la fotosensibilización es el empleo de nanopartículas metálicas, ya que algunos metales poseen una absorción característica en el visible que está asociada a la vibración colectiva de los electrones de la capa de valencia confinados en las dimensiones de las nanopartículas.⁶¹ Nuestro grupo ha descrito previamente la deposición de nanopartículas metálicas que poseen una banda en el visible debido a la resonancia plasmónica y su aplicación en la generación fotocatalítica de hidrógeno, especialmente en el caso de las nanopartículas de oro.⁶²⁻⁶⁵ De esta manera la excitación de las nanopartículas de oro produce la emisión de electrones calientes, algunos de los cuales son atrapados en la banda de conducción del TiO₂.

La fotoquímica plasmónica se ha desarrollado con bastante fuerza debido a que las nanopartículas metálicas poseen una gran estabilidad

frente a la corrosión gracias a la naturaleza noble del metal.⁶⁶ Además, el efecto plasmónico requiere de porcentajes de nanopartículas sobre el TiO₂ sumamente bajos (en torno al 1 % o inferior)⁶⁷⁻⁶⁹, por lo que el coste del metal noble llega a ser asumible. Además, la preparación de estos materiales es altamente reproducible ya que las nanopartículas de oro se depositan sobre la superficie externa del TiO₂. Mediante la deposición de nanopartículas de oro el fotocatalizador resultante Au/TiO₂ es capaz de exhibir un rendimiento cuántico para la generación de H₂ del 7.5 % a la longitud de onda de la banda plasmónica del oro correspondiente a 560 nm.⁶² En ausencia de estas nanopartículas de oro, el catalizador TiO₂ no posee fotorrespuesta alguna a esta longitud de onda. En la presente tesis doctoral el Capítulo 4 describe la actividad fotocatalítica de un material que contiene nanopartículas de oro y que también exhibe respuesta originada por la absorción de luz visible por parte de estas nanopartículas.⁷⁰

1.2.3.3. Introducción de defectos

Otra estrategia para conseguir fotorrespuesta del TiO₂ en la región visible que ha sido descrita más recientemente consiste en la amorfización de las capas más externas de las nanopartículas de TiO₂.

Este proceso de amorfización se puede llevar a cabo mediante reducción química superficial del TiO₂. El tratamiento del TiO₂ con una corriente de hidrógeno gas a temperaturas elevadas en torno a 500 °C da lugar a un cambio de apariencia en el TiO₂ de sólido blanco a un material grisáceo o incluso negro (TiO₂ negro).⁷¹ Se cree que este cambio de apariencia es debido a la reducción parcial del Ti⁴⁺ de la superficie de las nanopartículas de TiO₂ y la generación de unas ciertas capas de material indefinido y amorfo recubriendo las nanopartículas cristalinas del TiO₂. Se ha descrito que el TiO₂ negro posee respuesta en el visible y en particular es capaz de generar hidrógeno a partir del agua por irradiación con luz visible en presencia de agentes donadores de electrones.⁷¹⁻⁷³

Sin embargo, la preparación del TiO₂ negro tampoco se ha generalizado en el área debido a que la amorfización de la capa externa genera defectos y centros de recombinación.⁷⁴ De hecho, está bien establecido en el área que las nanopartículas de TiO₂ cristalinas, especialmente en fase anatasa, son mucho más activas que si estas son amorfas o si están en una fase cristalográfica diferente a la de la propia anatasa. Es por ello que una tendencia creciente en el campo de la fotocatalisis por TiO₂ es la preparación de cristales de este material con morfologías bien definidas usando agentes directores que favorecen el crecimiento de determinadas caras cristalográficas que son fotocatalíticamente más activas, especialmente la 0.0.1.⁷⁵⁻⁷⁷ Por tanto, la amorfización del área externa en contacto con los reactivos parece ir en contra de la necesidad de tener materiales altamente cristalinos.

1.2.3.4. Fotocatalizadores alternativos

El hecho de que la respuesta del TiO₂ a la luz visible sea insatisfactoria ha motivado el estudio de otros materiales alternativos, bien de naturaleza semiconductora o de otro tipo, que puedan tener actividad en el visible. Otros materiales semiconductores ampliamente utilizados en fotocatalisis son los calcogenuros (PbS, CdS, PbSe, CdSe, WSe, etc.). A pesar de que estos materiales han demostrado cierta actividad fotocatalítica en la región del espectro visible debido a su reducido ancho de banda, su inestabilidad en soluciones acuosas ha mermado su uso a gran escala.⁷⁸⁻⁸²

Por otra parte, Antonietti y colaboradores describieron que el nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄) era un material muy estable constituido por elementos muy abundantes y que posee una alta actividad fotocatalítica para la generación de hidrógeno empleando luz solar simulada.^{83, 84} Este hallazgo ha motivado el interés en el desarrollo de materiales a base de carbono como fotocatalizadores, entre ellos el grafeno.

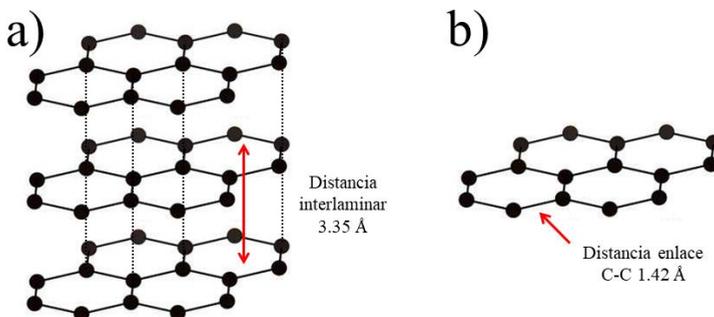
1.3. Grafeno

1.3.1. Definición y propiedades

El grafeno está constituido por átomos de carbono en hibridación sp^2 formando una lámina de un único átomo de espesor y geometría hexagonal. El grafeno es el elemento constitutivo del grafito, el cual se obtiene por apilamiento de láminas de grafeno.

Cuando estas láminas de grafeno se encuentran aisladas, el espesor de las mismas es de 0.34 nm y por tanto constituyen el límite físico para una superficie. El grafeno posee propiedades únicas que no se encuentran en ningún otro material tales como una elevada conductividad eléctrica y térmica que lo colocan como uno de los materiales más conductores conocidos hasta ahora.^{85, 86} Además, el grafeno es altamente flexible y elástico poseyendo un módulo de Young varios órdenes de magnitud superior al del acero.⁸⁷

El Esquema 1.6 ilustra la relación entre la estructura del grafeno y la del grafito. En la Figura 1.6 se resumen algunas de las propiedades más destacadas que hacen del grafeno un material único con propiedades hasta ahora no encontradas en otro tipo de material.



Esquema 1.6. Representación de la estructura del grafito (a) y del grafeno (b).

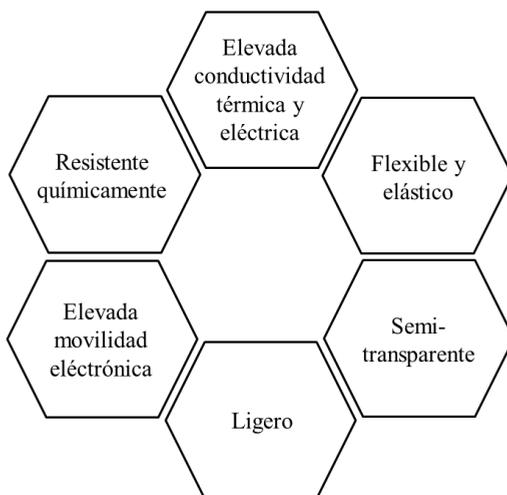


Figura 1.6. Propiedades del grafeno.

1.3.2. Grafenos dopados

Mientras que el grafeno ideal es conocido por ser un material semiconductor con un ancho de banda cero, lo cual le hace comportarse como un metal, la presencia de defectos en la estructura crea una separación entre las bandas de conducción y de valencia transformando gradualmente el grafeno ideal en un material semiconductor con un ancho de banda mayor que cero.⁸⁸ Estos defectos pueden ser anillos diferentes al de seis miembros, vacantes de átomos de carbono, presencia de huecos en la lámina, presencia de heteroátomos (particularmente O y N) o carbonos parcialmente insaturados (periféricos). La posibilidad de convertir el grafeno ideal en semiconductor abre la puerta a otro gran número de aplicaciones y, de importancia en la presente tesis doctoral, a su empleo en fotocatalisis. Nuestro grupo de investigación ha descrito la preparación de grafenos con defectos por transformación de polímeros naturales provenientes de la biomasa.⁸⁹⁻⁹² La Figura 1.7 muestra la estructura del grafeno obtenida

Capítulo 1

por pirólisis a 900 °C del quitosano, que es un polisacárido de la glucosilamina.

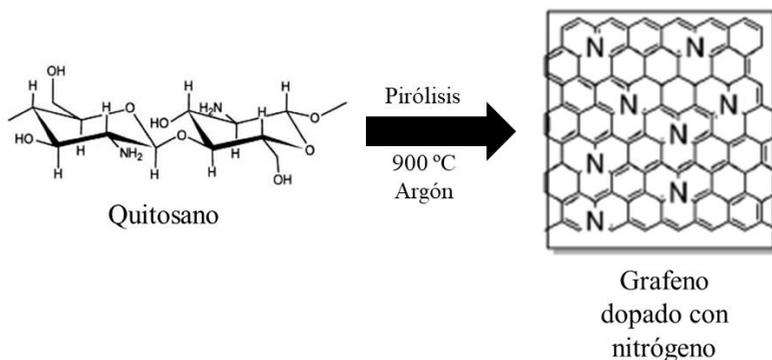


Figura 1.7. Obtención de grafeno dopado con nitrógeno a partir de la pirólisis de quitosano.

Como se indica en la Figura 1.7, el quitosano actúa simultáneamente como una fuente de carbono y nitrógeno. En torno al 11 % del peso del quitosano es debido a la presencia de átomos de nitrógeno y parte de él permanece en el grafeno tras la pirólisis dando lugar a un grafeno dopado con nitrógeno.⁸⁹ La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, de sus siglas en inglés; *X-ray photoelectron spectroscopy*) indica la existencia de varios tipos de átomos de nitrógeno en el grafeno formado tras la pirólisis, entre los que se encuentran: nitrógeno grafítico que corresponde a la sustitución de un átomo de carbono en la red del grafeno ideal por otro átomo de nitrógeno, nitrógeno piridínico y nitrógeno pirrólico.⁸⁹ La presencia de nitrógeno hace que el grafeno dopado con este elemento posea propiedades (electro)catalíticas favoreciendo la evolución de oxígeno (O₂) por oxidación electroquímica del agua a potenciales más bajos.⁹³

1.3.3. Materiales a base de grafeno dopado como fotocatalizadores

Nuestro grupo de investigación describió que el grafeno dopado con nitrógeno es un fotocatalizador que hace posible la generación de H_2 a partir del agua conteniendo agentes sacrificiales mediante irradiación con luz visible.⁹⁴ La Figura 1.8 muestra el perfil temporal de evolución de H_2 empleando grafeno dopado con nitrógeno como fotocatalizador.

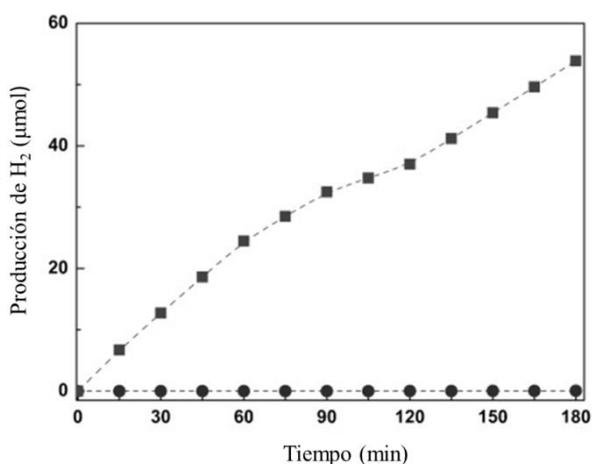


Figura 1.8. Perfil temporal de evolución de H_2 empleando como fotocatalizador grafeno dopado con nitrógeno (cuadros negros) y óxido de grafeno (círculos negros).⁹⁴

Mientras que el grafeno ideal es transparente a todas las longitudes de onda en la región UV-Vis, la presencia de nitrógeno origina la aparición gradual de una banda de absorción en el UV con un máximo a 280 nm pero que se extiende hasta el visible. La Figura 1.9 muestra los espectros de absorción UV-Vis de distintos grafenos en función del agente dopante presente.

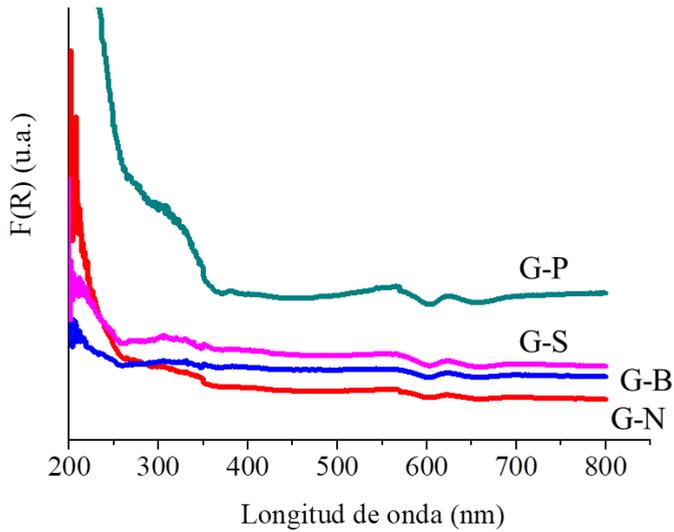


Figura 1.9. Espectros UV-Vis del grafeno conteniendo diferentes agentes dopantes. Grafeno dopado con P (G-P), grafeno dopado con S (G-S), grafeno dopado con B (G-B) y grafeno dopado con N (G-N).

Los Capítulos 3, 4, 5, 6 y 7 de la presente tesis doctoral describirán la actividad fotocatalítica de materiales de grafeno con defectos que han sido obtenidos por pirólisis de polisacáridos tales como quitosano y alginato. Relacionado con la presente tesis doctoral, nuestro grupo describió igualmente que era posible preparar películas de grafeno sobre sustratos arbitrarios tales como cuarzo, cerámica o metales mediante la pirólisis de películas de estos polisacáridos sobre estos sustratos.^{89, 91, 92} La Figura 1.10 ilustra el procedimiento general de preparación de estas películas.

Introducción

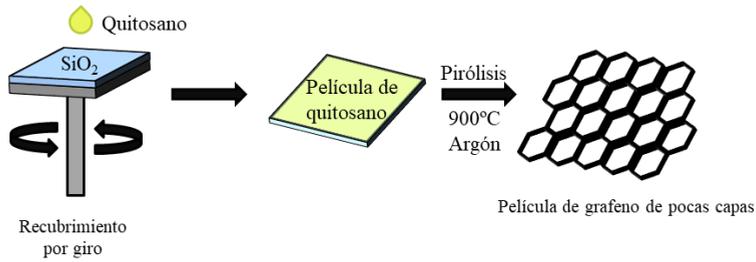


Figura 1.10. Esquema de preparación de películas de grafeno mediante pirólisis de películas de quitosano.

Una modificación de este procedimiento consiste en someter a pirólisis biopolímeros que contienen adsorbidas sales metálicas. Cuando estas sales metálicas no tienen afinidad por el carbono ni son solubles en él, como es el caso del oro y del cobre, la pirólisis de estas películas da lugar a la segregación espontánea de láminas de grafeno y de partículas metálicas. Estas partículas metálicas se encuentran fuertemente adsorbidas presentando una interacción fuerte con el grafeno. Estos estudios anteriores han mostrado que las nanopartículas metálicas segregadas poseen una morfología de nanoescama y que pueden presentar una cierta fase cristalográfica preferente. Así, en el caso de las películas de oro y óxido cuproso sobre grafeno, las nanopartículas metálicas se encuentran orientadas preferentemente en sus caras 1.1.1 y 2.0.0, respectivamente.^{95, 96} Los Capítulos 3 y 4 de la presente tesis doctoral estudian la actividad fotocatalítica de estos materiales para la ruptura del agua en H₂ y O₂. En estos capítulos se describe que las características estructurales derivadas de la forma de preparación de estos materiales son responsables de la elevada actividad fotocatalítica, que es comparable a la que se alcanza con los materiales más eficientes actualmente descritos.^{70, 97}

A fin de establecer si el grafeno combinado con un semiconductor aumenta la actividad fotocatalítica, incluso en aquellos casos en que el semiconductor es muy eficiente, se ensayó también en el Capítulo 5 la ruptura fotocatalítica del agua utilizando titanato de estroncio dopado

con Al y conteniendo como co-catalizadores óxidos de Rh y Cr. En una serie de estudios Domen y colaboradores han propuesto este material como el actualmente más eficiente para llevar a cabo la ruptura fotocatalítica del agua con luz solar, habiéndose descrito una eficiencia cuántica de conversión de luz a 365 nm en H₂ del 56 %.^{98,99} Sería de interés determinar si también en este caso la actividad fotocatalítica de grafenos con defectos se ve influenciada por la adición de pequeñas cantidades de titanato de estroncio semiconductor convenientemente dopado con un óxido mixto de rodio y cromo. Esta cuestión constituye el objeto del Capítulo 5, donde se presenta la actividad fotocatalítica en la ruptura del agua de grafeno proveniente de la pirólisis de quitosano y ácido algínico conteniendo nanopartículas de titanato de estroncio dopado.

1.4. Combustibles solares

1.4.1. Generación de H₂

La ruptura fotocatalítica de agua consiste en la generación de H₂ y O₂ en cantidades estequiométricas a partir del agua pura (Ecuación 1.1) en ausencia de cualquier otra sustancia química.¹⁰⁰

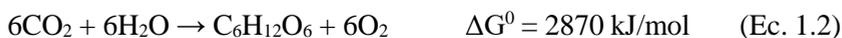


Esta ruptura fotocatalítica del agua en H₂ y O₂ haría posible la obtención de un combustible a partir del agua empleando luz solar como fuente primaria, siendo en este caso el H₂ el vector de energía. En el contexto de generación de electricidad renovable a partir de turbinas eólicas y paneles fotovoltaicos donde puede producirse una mayor producción de potencia respecto a la demanda, se considera que la electrolisis del agua para dar H₂ y O₂ podría ser un proceso viable que permitiría almacenar de una forma adecuada los enormes excesos de energía eléctrica que se podrían llegar a generar.¹⁰ Si este escenario llegara a producirse y el hidrógeno pasara a jugar un papel clave como vector de energía, el proceso fotocatalítico de ruptura se integraría perfectamente dentro de

estos nuevos procesos. La ventaja del proceso fotocatalítico de generación de H₂ respecto a la electrolisis es el menor coste en infraestructura y que, por esta razón, puede llevarse a cabo de forma descentralizada, produciéndose la generación de H₂ en los puntos en los que hubiera demanda.

1.4.2. Fotosíntesis artificial

Junto con la generación de H₂, y tal como se ha comentado anteriormente al hablar de la fotosíntesis, una alternativa sería la fotosíntesis artificial, donde a diferencia de la fotosíntesis natural (Ecuación 1.2), se obtendrían combustibles o compuestos químicos a partir de CO₂ y agua empleando luz solar como fuente de energía para llevar a cabo esta transformación extremadamente endergónica (Ecuaciones 1.3-1.6). Sin embargo, la eficiencia de conversión de energía solar en energía química para la fotosíntesis artificial es actualmente tan baja que se encuentra muy lejos de cualquier proceso industrial viable.¹⁰¹



Una alternativa que permitiría la reutilización del CO₂ para la formación de combustibles sería su hidrogenación. La reacción de CO₂ con H₂ es de las pocas reacciones termodinámicamente favorables que existen para el CO₂ (Ecuación 1.7).



Capítulo 1

Esta hidrogenación puede dar lugar a una distribución de productos que van desde el monóxido de carbono, formiatos y ácido fórmico hasta metanol y metano. Estas hidrogenaciones, puesto que son termodinámicamente favorables, pueden llevarse a cabo térmicamente empleando un catalizador. Sin embargo, incluso para los catalizadores más eficientes actualmente conocidos, la reacción de hidrogenación del CO_2 requiere de temperaturas elevadas a fin de superar las energías de activación tan altas del proceso y conseguir velocidades de reacción aceptables para la industria.^{102, 103} La naturaleza del catalizador determina la distribución de productos que se alcanza. Generalmente la conversión de CO_2 a metanol requiere un catalizador a base de cobre soportado sobre óxido de zinc y disperso en otro sólido de elevada área superficial tal como alúmina o zirconia.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ Aunque la conversión de CO_2 a metanol es uno de los procesos más deseados debido a que el metanol es fácil de transportar al ser un producto líquido a temperatura ambiente, este alcohol sólo se forma a temperaturas bajas (inferiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$) y presiones muy elevadas (superiores a 50 bar), consiguiéndose aun así velocidades de reacción bajas y conversiones de CO_2 incompletas.¹⁰⁷

Cuando se emplean temperaturas más elevadas, la selectividad del proceso generalmente cambia, favoreciéndose en estas condiciones la formación de hidrocarburos, principalmente metano (CH_4). Para este proceso de metanación del CO_2 , denominado también “*reacción de Sabatier*”, se han descrito gran número de catalizadores siendo aquellos basados en Ru y Pd los que muestran en general mayor reactividad.¹⁰⁸⁻¹¹⁵ Sin embargo, debido a su mayor coste, se prefieren catalizadores de la primera fila de los metales de transición, principalmente Ni pero también Co y Fe.¹¹⁶⁻¹²³ Los catalizadores de Fe sufren en general una desactivación rápida en la reacción de metanación con formación de cementita y otros carburos de hierro.^{121, 122} Puesto que los carburos de Co son inestables, los catalizadores de Co y Ni son considerablemente más estables para la reacción de hidrogenación del CO_2 . Con estos catalizadores se obtiene principalmente CH_4 acompañado de una baja proporción de CO e hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_6$.^{116, 124-129} La selectividad a CH_4 aumenta al igual que la conversión de CO_2 con la temperatura de reacción, siendo habituales temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y en

Introducción

general en torno a 550 °C.^{130, 131} En estas condiciones y a presiones relativamente moderadas de entre 5 y 10 bar se pueden conseguir conversiones de CO₂ muy elevadas con una selectividad a CH₄ prácticamente completa.

El problema de las reacciones catalíticas de metanación es la elevada temperatura que requieren para tener lugar con velocidades de reacción adecuadas para su aplicación real. Por ello, sería deseable desarrollar procesos donde la temperatura fuera inferior, sin que ello signifique merma para la selectividad. Se ha descrito que cuando se iluminan catalizadores a base de Ru, estos son capaces de producir la metanación a temperaturas muy inferiores a las del proceso térmico.^{132, 133} Un comportamiento similar se ha descrito también para las nanopartículas de Pd.¹³⁴ Se cree que el proceso que ocurre en las nanopartículas consiste en la transformación de la energía luminosa en energía térmica (termalización) de manera que la temperatura local (a escala de nm) y temporal (μ s tras la absorción de luz) que se alcanza en los puntos donde la luz se ha absorbido puede llegar a ser muy elevada, lo que promueve la actividad catalítica de la nanopartícula. El proceso se conoce como “fototérmico” y la medida de temperatura macroscópica para la muestra no refleja las temperaturas locales que pueden alcanzarse en determinados instantes sobre las nanopartículas activas.

Se han desarrollado procedimientos indirectos para estimar las temperaturas que pueden alcanzarse en este proceso fototérmico donde la naturaleza heterogénea del catalizador hace que no llegue a producirse el equilibrio térmico del sistema. Así Ozin y colaboradores, usando el desplazamiento de los picos Raman de los óxidos semiconductores, la posición de los cuales varía en función de la temperatura, determinaron que esas temperaturas pueden ser superiores a 300 °C en las nanopartículas responsables de la señal Raman, la cual se desplaza en torno a unos 10 cm⁻¹ cuando el sólido se somete a irradiación.¹³⁴

La ventaja de la reacción de metanación fototérmica es que esta se puede llevar a cabo a temperaturas macroscópicas notablemente inferiores a las que se requieren para la reacción catalítica.²² Así, en

Capítulo 1

lugar de calentarse toda la muestra, por efecto de la luz es posible producir calentamiento súbito selectivamente en los centros activos, lo que supone un considerable ahorro energético. Además, el objetivo consiste en el empleo de luz solar natural para llevar a cabo el proceso fototérmico.

En este contexto, los Capítulos 6 y 7 de la presente tesis doctoral estudian la actividad fotocatalítica de fotocatalizadores a base de óxido cuproso y de níquel en la reacción fototérmica de metanación de CO₂. En esta reacción se requiere H₂ como reactivo, pero las velocidades de reacción y las conversiones de CO₂ pueden ser muy elevadas, permitiendo llevar a cabo procesos fotocatalíticos en continuo a velocidades mucho más próximas a las que se requerirían en procesos comerciales. Se pretende determinar la influencia del grafeno como soporte en la reacción. Puesto que el grafeno es un buen conductor térmico, es posible pensar que la naturaleza de este soporte influya considerablemente en la eficiencia del proceso fototérmico.

Por otra parte, es sorprendente que siendo el Ni uno de los catalizadores más estudiados para la reacción de metanación catalítica, no haya sido descrito para este metal su equivalente en la reacción fotocatalítica. El estudio de la influencia del grafeno en la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de Ni serviría para desarrollar el campo de la metanación fotoasistida más allá del empleo de metales preciosos o semi-preciosos.

En definitiva, la presente tesis doctoral pretende contribuir al desarrollo del campo de los combustibles solares fotocatalíticos tanto en la reacción de ruptura del agua como en la reacción de metanación del CO₂. Se pretende establecer si catalizadores heterogéneos soportados sobre grafeno presentan para ambas reacciones una ventaja respecto al empleo de los semiconductores en ausencia de este promotor. Además, los resultados de la fotometanación empleando fotocatalizadores a base de Ni podrían llevar al desarrollo de fotocatalizadores asequibles con prestaciones elevadas para la generación de metano a temperaturas notablemente inferiores a las que se requieren en las reacciones catalíticas.

1.5. Referencias

1. IEA, Key World Energy Statistics 2017, <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>.
2. D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Accounts of chemical research*, 2009, **42**, 1890-1898.
3. BP, BP Statistical Review of World Energy, <https://www.bp.com/en/global/corporate/media/reports-and-publications/>.
4. A. Neftel, E. Moor, H. Oeschger and B. Stauffer, *Nature*, 1985, **315**, 45.
5. NOAA, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global/>.
6. IPCC, Geneva, Switzerland, 2014.
7. IPCC, eds. T. F. Stocker, D. Qin, G., K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Bosch, A. N. hung, Y. Xia, V. Bex and and P. M. M. (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., 2013.
8. *Adoption of the Paris Agreement*; FCCC/CP/2015/L.9/Rev. 1; 2015.
9. B. Wehrmann, The Energiewende's booming flagship braces for stormy times, <https://www.cleanenergywire.org/dossiers/onshore-wind-power-germany>.
10. G. Centi and S. Perathoner, *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2010, **3**, 195-208.
11. L. Hammarström, ACS Publications, 2009.
12. P. Chiu, D. Law, R. Woo, S. Singer, D. Bhusari, W. Hong, A. Zakaria, J. Boisvert, S. Mesropian and R. King, in *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th*, IEEE, 2014, pp. 0011-0013.
13. G. A. Ozin, *Advanced Materials*, 2015, **27**, 1957-1963.
14. A. Amunts, O. Drory and N. Nelson, *Nature*, 2007, **447**, 58.
15. N. Kamiya and J.-R. Shen, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, **100**, 98-103.
16. B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni and J. Biesiadka, *Nature*, 2005, **438**, 1040.

17. Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature*, 2011, **473**, 55.
18. J. W. Ager, M. R. Shaner, K. A. Walczak, I. D. Sharp and S. Ardo, *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**, 2811-2824.
19. L. Liao, Q. Zhang, Z. Su, Z. Zhao, Y. Wang, Y. Li, X. Lu, D. Wei, G. Feng and Q. Yu, *Nature nanotechnology*, 2014, **9**, 69.
20. J. Jia, L. C. Seitz, J. D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J. W. D. Ng, T. Bilir, J. S. Harris and T. F. Jaramillo, *Nature communications*, 2016, **7**, 13237.
21. S. Gao, B. Gu, X. Jiao, Y. Sun, X. Zu, F. Yang, W. Zhu, C. Wang, Z. Feng and B. Ye, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**, 3438-3445.
22. P. O'Brien, K. Ghuman, A. Jelle, A. Sandhel, T. Wood, J. Y. Y. Loh, J. Jia, D. Perovic, C. V. Singh and N. Kherani, *Energy & Environmental Science*, 2018.
23. D. G. Nocera, *Accounts of chemical research*, 2017, **50**, 616-619.
24. H. Hirakawa, M. Hashimoto, Y. Shiraishi and T. Hirai, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**, 10929-10936.
25. A. Fujishima and K. Honda, *nature*, 1972, **238**, 37.
26. A. Fujishima, K. Kohayakawa and K. Honda, *Journal of the Electrochemical Society*, 1975, **122**, 1487-1489.
27. S. N. Frank and A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society*, 1977, **99**, 303-304.
28. S. N. Frank and A. J. Bard, *The journal of physical chemistry*, 1977, **81**, 1484-1488.
29. J. Peral, X. Domenech and D. F. Ollis, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 1997, **70**, 117-140.
30. M. Hamerski, J. Grzechulska and A. W. Morawski, *Solar Energy*, 1999, **66**, 395-399.
31. S. Hager and R. Bauer, *Chemosphere*, 1999, **38**, 1549-1559.
32. M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. Dunlop, J. W. Hamilton, J. A. Byrne and K. O'shea, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **125**, 331-349.
33. T. Tachikawa, M. Fujitsuka and T. Majima, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 5259-5275.
34. A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **31**, 145-157.

35. D. Lambropoulou, E. Evgenidou, V. Saliverou, C. Kosma and I. Konstantinou, *Journal of hazardous materials*, 2017, **323**, 513-526.
36. S. Rabindranathan, S. Devipriya and S. Yesodharan, *Journal of hazardous materials*, 2003, **102**, 217-229.
37. L. Zhang, P. Li, Z. Gong and X. Li, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **158**, 478-484.
38. M. P. Paschoalino, J. Kiwi and W. F. Jardim, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **68**, 68-73.
39. M. Lee, H. M. Shahbaz, J. U. Kim, H. Lee, D.-U. Lee and J. Park, *Food microbiology*, 2018, **76**, 526-532.
40. W. Blanken, M. Cuaresma, R. H. Wijffels and M. Janssen, *Algal Research*, 2013, **2**, 333-340.
41. K. Tosa and T. Hirata, *Water Research*, 1999, **33**, 361-366.
42. R. Levinson, P. Berdahl and H. Akbari, *Solar energy materials and solar cells*, 2005, **89**, 319-349.
43. A. Primo and H. García, *Suib, SL, New and Future Developments in Catalysis*, 2013.
44. S. Kim, S.-J. Hwang and W. Choi, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 24260-24267.
45. F. Li and X. Li, *Chemosphere*, 2002, **48**, 1103-1111.
46. J. Yu, L. Qi and M. Jaroniec, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 13118-13125.
47. J. Yu, Q. Xiang and M. Zhou, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **90**, 595-602.
48. M. A. Khan, S. I. Woo and O.-B. Yang, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 5345-5351.
49. Y.-H. Peng, G.-F. Huang and W.-Q. Huang, *Advanced Powder Technology*, 2012, **23**, 8-12.
50. A. P. Singh, S. Kumari, R. Shrivastav, S. Dass and V. R. Satsangi, *international journal of hydrogen energy*, 2008, **33**, 5363-5368.
51. R. Dholam, N. Patel, M. Adami and A. Miotello, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 5337-5346.
52. T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, **40**, L561.
53. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh and K. Asai, *Applied Physics Letters*, 2002, **81**, 454-456.
54. T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui and M. Matsumura, *Applied Catalysis A: General*, 2004, **265**, 115-121.

55. H. Irie, Y. Watanabe and K. Hashimoto, *Chemistry Letters*, 2003, **32**, 772-773.
56. X. Chen and C. Burda, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 5018-5019.
57. A. Primo, A. Corma and H. García, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 886-910.
58. S. Sakthivel, M. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. Bahnemann and V. Murugesan, *Water research*, 2004, **38**, 3001-3008.
59. M. Sadeghi, W. Liu, T. Zhang, P. Stavropoulos and B. Levy, *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**, 19466-19474.
60. B. O'regan and M. Grätzel, *nature*, 1991, **353**, 737.
61. S. Eustis and M. A. El-Sayed, *Chemical society reviews*, 2006, **35**, 209-217.
62. C. u. Gomes Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari and H. García, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **133**, 595-602.
63. A. V. Puga, A. Forneli, H. García and A. Corma, *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**, 241-248.
64. F. Sastre, M. Oteri, A. Corma and H. García, *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**, 2211-2215.
65. M. Serra, J. Albero and H. García, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 1842-1845.
66. S. K. Ghosh and T. Pal, *Chemical reviews*, 2007, **107**, 4797-4862.
67. O. Rosseler, M. V. Shankar, M. Karkmaz-Le Du, L. Schmidlin, N. Keller and V. Keller, *Journal of Catalysis*, 2010, **269**, 179-190.
68. J. B. Priebe, J. r. Radnik, A. J. Lennox, M.-M. Pohl, M. Karnahl, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Junge and M. Beller, *Acs Catalysis*, 2015, **5**, 2137-2148.
69. G. L. Chiarello, E. Selli and L. Forni, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **84**, 332-339.
70. D. Mateo, I. Esteve-Adell, J. Albero, J. F. S. Royo, A. Primo and H. Garcia, *Nature communications*, 2016, **7**, 11819.
71. X. Chen, L. Liu, Y. Y. Peter and S. S. Mao, *Science*, 2011, 1200448.
72. W. Zhou, W. Li, J.-Q. Wang, Y. Qu, Y. Yang, Y. Xie, K. Zhang, L. Wang, H. Fu and D. Zhao, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 9280-9283.

73. Z. Zheng, B. Huang, J. Lu, Z. Wang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai and M.-H. Whangbo, *Chemical Communications*, 2012, **48**, 5733-5735.
74. Y. H. Hu, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**, 12410-12412.
75. X.-Q. Gong and A. Selloni, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 19560-19562.
76. H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng and G. Q. Lu, *Nature*, 2008, **453**, 638.
77. A. Selloni, *Nature Materials*, 2008, **7**, 613.
78. H. Yan, J. Yang, G. Ma, G. Wu, X. Zong, Z. Lei, J. Shi and C. Li, *Journal of Catalysis*, 2009, **266**, 165-168.
79. R. Brahim, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia and M. Trari, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **194**, 173-180.
80. C. Wang, R. L. Thompson, J. Baltrus and C. Matranga, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2009, **1**, 48-53.
81. R. Costi, A. E. Saunders, E. Elmalem, A. Salant and U. Banin, *Nano Letters*, 2008, **8**, 637-641.
82. B. Yu, B. Zheng, X. Wang, F. Qi, J. He, W. Zhang and Y. Chen, *Applied Surface Science*, 2017, **400**, 420-425.
83. X. Wang, K. Maeda, X. Chen, K. Takanebe, K. Domen, Y. Hou, X. Fu and M. Antonietti, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 1680-1681.
84. J. Zhang, X. Chen, K. Takanebe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti and X. Wang, *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 441-444.
85. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, Firsov and AA, *nature*, 2005, **438**, 197.
86. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau, *Nano letters*, 2008, **8**, 902-907.
87. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, *science*, 2008, **321**, 385-388.
88. K. S. Mali, J. Greenwood, J. Adisojoso, R. Phillipson and S. De Feyter, *Nanoscale*, 2015, **7**, 1566-1585.
89. A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez, J. M. Delgado and H. García, *Chemical communications*, 2012, **48**, 9254-9256.
90. M. Latorre-Sánchez, A. Primo and H. García, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**, 11813-11816.

91. A. Primo, E. Sánchez, J. M. Delgado and H. García, *Carbon*, 2014, **68**, 777-783.
92. M. Latorre-Sánchez, A. Primo, P. Atienzar, A. Forneli and H. García, *Small*, 2015, **11**, 970-975.
93. H. B. Yang, J. Miao, S.-F. Hung, J. Chen, H. B. Tao, X. Wang, L. Zhang, R. Chen, J. Gao and H. M. Chen, *Science advances*, 2016, **2**, e1501122.
94. C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari and H. Garcia, *Chemistry–A European Journal*, 2014, **20**, 187-194.
95. A. Primo, I. Esteve-Adell, S. N. Coman, N. Candu, V. I. Parvulescu and H. Garcia, *Angewandte Chemie*, 2016, **128**, 617-622.
96. A. Primo, I. Esteve-Adell, J. F. Blandez, A. Dhakshinamoorthy, M. Álvaro, N. Candu, S. M. Coman, V. I. Parvulescu and H. García, *Nature communications*, 2015, **6**, 8561.
97. D. Mateo, I. Esteve-Adell, J. Albero, A. Primo and H. García, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **201**, 582-590.
98. Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriyama, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome and M. Katayama, *Joule*, 2018, **2**, 509-520.
99. T. H. Chiang, H. Lyu, T. Hisatomi, Y. Goto, T. Takata, M. Katayama, T. Minegishi and K. Domen, *ACS Catalysis*, 2018, **8**, 2782-2788.
100. M. J. Katz, S. C. Riha, N. C. Jeong, A. B. Martinson, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, **256**, 2521-2529.
101. J. L. White, M. F. Baruch, J. E. Pander III, Y. Hu, I. C. Fortmeyer, J. E. Park, T. Zhang, K. Liao, J. Gu and Y. Yan, *Chemical reviews*, 2015, **115**, 12888-12935.
102. M. Aziz, A. Jalil, S. Triwahyono and A. Ahmad, *Green Chemistry*, 2015, **17**, 2647-2663.
103. H. Arandiyana, Y. Wang, J. Scott, S. Mesgari, H. Dai and R. Amal, *ACS applied materials & interfaces*, 2018, **10**, 16352-16357.
104. M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi and T. Watanabe, *Applied Catalysis A: General*, 1996, **138**, 311-318.
105. F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro and F. Frusteri, *Journal of Catalysis*, 2007, **249**, 185-194.
106. J. B. Hansen, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2009.
107. M. D. Porosoff, B. Yan and J. G. Chen, *Energy & Environmental Science*, 2016, **9**, 62-73.

108. D. C. Upham, A. R. Derk, S. Sharma, H. Metiu and E. W. McFarland, *Catalysis Science & Technology*, 2015, **5**, 1783-1791.
109. J. Xu, X. Su, H. Duan, B. Hou, Q. Lin, X. Liu, X. Pan, G. Pei, H. Geng and Y. Huang, *Journal of Catalysis*, 2016, **333**, 227-237.
110. S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland and H. Metiu, *Journal of Catalysis*, 2011, **278**, 297-309.
111. J. H. Kwak, L. Kovarik and J. n. Szanyi, *ACS catalysis*, 2013, **3**, 2449-2455.
112. J. H. Kwak, L. Kovarik and J. n. Szanyi, *ACS Catalysis*, 2013, **3**, 2094-2100.
113. X. Jiang, N. Koizumi, X. Guo and C. Song, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **170**, 173-185.
114. C. Janke, M. Duyar, M. Hoskins and R. Farrauto, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **152**, 184-191.
115. J.-N. Park and E. W. McFarland, *Journal of Catalysis*, 2009, **266**, 92-97.
116. S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda and R. Kikuchi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 5527-5531.
117. I. Graça, L. González, M. Bacariza, A. Fernandes, C. Henriques, J. Lopes and M. Ribeiro, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **147**, 101-110.
118. K. Ray and G. Deo, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **218**, 525-537.
119. N. Srisawad, W. Chaitree, O. Mekasuwandumrong, A. Shotipruk, B. Jongsomjit and J. Panpranot, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2012, **107**, 179-188.
120. R. Razzaq, C. Li, M. Usman, K. Suzuki and S. Zhang, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **262**, 1090-1098.
121. C. G. Visconti, M. Martinelli, L. Falbo, A. Infantes-Molina, L. Lietti, P. Forzatti, G. Iaquaniello, E. Palo, B. Picutti and F. Brignoli, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **200**, 530-542.
122. T. Numpilai, T. Witoon, N. Chanlek, W. Limphirat, G. Bonura, M. Chareonpanich and J. Limtrakul, *Applied Catalysis A: General*, 2017, **547**, 219-229.
123. R. Sathawong, N. Koizumi, C. Song and P. Prasassarakich, *Topics in Catalysis*, 2014, **57**, 588-594.

124. T. Das and G. Deo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, **350**, 75-82.
125. P. U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas and A. Roger, *Catalysis Today*, 2013, **215**, 201-207.
126. F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker and A.-C. Roger, *Applied Catalysis A: General*, 2011, **392**, 36-44.
127. H. Muroyama, Y. Tsuda, T. Asakoshi, H. Masitah, T. Okanishi, T. Matsui and K. Eguchi, *Journal of Catalysis*, 2016, **343**, 178-184.
128. G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, *Journal of Catalysis*, 1984, **87**, 352-362.
129. C. G. Visconti, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, R. Zennaro and E. Finocchio, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **355**, 61-68.
130. F.-W. Chang, M.-S. Kuo, M.-T. Tsay and M.-C. Hsieh, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **247**, 309-320.
131. G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri and G. Busca, *International journal of hydrogen energy*, 2014, **39**, 11557-11565.
132. A. A. Jelle, K. K. Ghuman, P. G. O'Brien, M. Hmadeh, A. Sandhel, D. D. Perovic, C. V. Singh, C. A. Mims and G. A. Ozin, *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**, 1702277.
133. X. Meng, T. Wang, L. Liu, S. Ouyang, P. Li, H. Hu, T. Kako, H. Iwai, A. Tanaka and J. Ye, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 11478-11482.
134. J. Jia, P. G. O'Brien, L. He, Q. Qiao, T. Fei, L. M. Reyes, T. E. Burrow, Y. Dong, K. Liao and M. Varela, *Advanced Science*, 2016, **3**, 1600189.

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivos

Como se acaba de comentar en el final del Capítulo de Introducción, la tesis se enmarca en el contexto de fotocatalizadores para la generación de combustibles solares. Más específicamente el objetivo de la tesis es determinar la eficiencia de varios catalizadores en la ruptura fotocatalítica del agua y en la reacción de metanación del CO₂.

Otro objetivo general es establecer cómo el grafeno con defectos obtenido por pirólisis de residuos de la biomasa puede influir sobre la actividad fotocatalítica de semiconductores o de metales que presentan banda de resonancia plasmónica en el visible.

Específicamente, los objetivos de cada capítulo de la parte experimental de esta tesis doctoral son los siguientes:

- 1) Determinación de la actividad fotocatalítica para la ruptura del agua de películas sobre sustrato de cuarzo consistentes en grafeno con defectos y configuración multicapa proveniente de la pirólisis de desechos de la biomasa que poseen partículas en forma de nanoescamas de óxido cuproso con orientación preferente en la cara 2.0.0 fuertemente adsorbidas sobre su superficie. Se pretende determinar la eficiencia de la conversión de luz solar en energía química y el estudio mediante técnicas de resolución temporal de la detección de transientes y el mecanismo de influencia del grafeno sobre el estado de separación de cargas del semiconductor.
- 2) Evaluación de la actividad fotocatalítica en la reacción de ruptura del agua de un material dispuesto en forma de película fina nanométrica consistente en grafeno con defectos multicapa que posee fuertemente adsorbidas nanopartículas de oro orientadas en la cara 1.1.1. Estas nanopartículas de oro poseen banda de plasmón en el visible y es de interés determinar si la fotorrespuesta corresponde al papel del oro como recolector de luz y cuál es el rendimiento global de este material.

Capítulo 2

- 3) Preparación de titanato de estroncio dopado con aluminio conteniendo óxidos de rodio y cromo y su deposición sobre grafenos con defectos provenientes de la pirólisis de quitosano y ácido algínico. Una vez preparados se determinará el óptimo en la composición relativa de semiconductor a grafeno para la actividad fotocatalítica en la ruptura del agua, comparándose esta eficiencia con la de un grafeno comercial. Además, se determinará el rendimiento de conversión de energía solar en energía química.
- 4) Estudio de la actividad fotocatalítica para la reacción de metanación de fotocatalizadores en forma de polvo conteniendo Cu_2O adsorbido sobre el grafeno. Se llevarán a cabo estudios mecanísticos a fin de establecer si el proceso ocurre por termalización de la energía de los fotones u ocurre a través de un estado de separación de cargas.
- 5) Estudio de la actividad fotocatalítica para la reacción de hidrogenación de CO_2 de un material consistente en nanopartículas de Ni soportadas sobre grafeno. Un material análogo consistente en nanopartículas de Ni sobre silica-alúmina es ampliamente utilizado en la reacción de metanación catalítica del CO_2 y se pretende establecer si el material relacionado a base de grafeno presenta también actividad fotocatalítica y si es posible desarrollar un proceso fotocatalítico en continuo donde tengan lugar porcentajes de conversión de CO_2 significativos y donde sea posible establecer la estabilidad del Ni soportado sobre grafeno como fotocatalizador.

En caso de que los resultados sean positivos, se habrán descrito nuevos materiales a base de grafenos con defectos como fotocatalizadores y alguno de ellos se encontrarán entre los más activos para estos procesos, tanto en la reacción de ruptura fotocatalítica del agua como para la reacción de metanación del CO_2 .

Capítulo 3

**Nanoescamas de Cu_2O con
orientación preferente en la cara
2.0.0 soportadas sobre grafeno
como fotocatalizador eficiente
bajo irradiación con luz visible
para la ruptura del agua.**

3.1. Introducción

Las nanopartículas (NPs) metálicas soportadas sobre sólidos de alta área superficial han sido estudiadas en numerosas ocasiones como catalizadores heterogéneos para promover una gran variedad de reacciones orgánicas^{1, 2} incluyendo reducciones,³ oxidaciones⁴ y acoplamientos cruzados.⁵ Más recientemente, las NPs metálicas soportadas en sustratos arbitrarios están atrayendo una creciente atención en aplicaciones de producción y almacenamiento de energía.^{6, 7}

Existe un gran número de precedentes que muestran que la actividad catalítica de las NPs metálicas soportadas está fuertemente influida por la naturaleza del soporte.^{8, 9} En este sentido, el grafeno (G), el cual constituye el límite físico de materiales 2D, está atrayendo un gran interés no sólo como catalizador libre de metales, sino también como soporte de NPs metálicas.¹⁰⁻¹² El interés en el uso del G como soporte deriva de sus propiedades únicas que incluyen alta área superficial, elevada capacidad de absorción, posibilidad de formar películas recubriendo superficies de sustratos y una fuerte interacción entre la NP metálica y el G como resultado del solapamiento del orbital π extendido del G con los orbitales d de los metales de transición.^{11, 13-15}

Más relevante para el presente capítulo son los estudios que muestran que las NPs metálicas soportadas sobre G exhiben actividad fotocatalítica,^{16, 17} y en particular la evolución de H₂ a partir de agua conteniendo agentes sacrificiales donadores de electrones. Las NPs de metales nobles (Pt, Au, Ag, etc.) soportadas han sido ampliamente descritas en la literatura como co-catalizadores para aumentar la eficiencia fotocatalítica en la generación de H₂ bajo irradiación con luz UV y/o visible.¹⁸⁻²⁰ Sin embargo, el uso de metales preciosos puede ser una gran limitación para el uso masivo de estos fotocatalizadores en la generación de H₂, siendo mucho más conveniente el uso de metales abundantes y de bajo coste, tales como el Cu. En este sentido, Cu₂O es un óxido semiconductor de baja toxicidad conocido como “cuprita”, que existe abundantemente en la

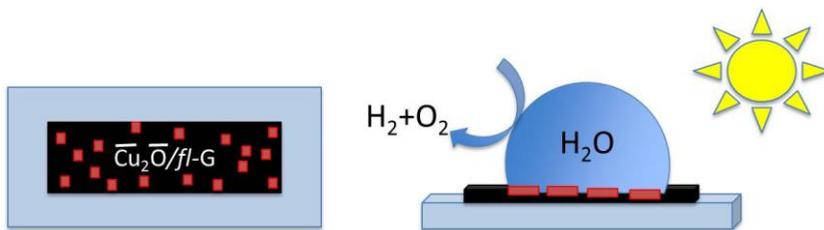
naturaleza y que presenta un ancho de banda de 2.0 eV, lo que le permite promover la ruptura fotocatalítica de agua por irradiación con luz visible.²¹ Domen y colaboradores describieron la ruptura fotocatalítica del agua en H₂ y O₂ promovida por partículas de Cu₂O de tamaño entre 300-500 nm cuando éstas son irradiadas con luz visible en ausencia de cualquier agente sacrificial donador de electrones a velocidades aproximadas de 2 µmoles/g·h sin que se observase disminución en la evolución de H₂ durante períodos superiores a 1900 h.²² La actividad fotocatalítica del Cu₂O para promover la ruptura del agua ha sido posteriormente confirmada por otros grupos de investigación²³⁻²⁵ y apoyada por cálculos teóricos a nivel *ab initio* que muestran que las bandas de conducción y valencia de los planos más estables de Cu₂O deberían tener energía suficiente para promover la ruptura estequiométrica del agua y la reducción fotocatalítica del CO₂.²⁶

Dentro del área de catálisis por NPs metálicas, tanto desde el punto de vista teórico como a partir de los datos experimentales disponibles, se ha demostrado que los diferentes planos cristalográficos de estas NPs podrían exhibir actividades específicas diferentes.^{27, 28} De acuerdo con esto, existe un interés creciente en el control de las caras preferentes de las NPs metálicas expuestas al medio de reacción a fin de determinar la influencia de este parámetro en la actividad (foto)catalítica de estas NPs metálicas. De manera específica, en el caso de la ruptura fotocatalítica estequiométrica del agua en H₂ y O₂, Lee y colaboradores encontraron que la morfología de las NPs de Cu₂O influye en la actividad y estabilidad para la producción de H₂ a partir del agua por irradiación con luz visible.²⁴ En este trabajo se estudió la producción de H₂ con NPs de diferentes morfologías (cubo, octaedro y dodecaedro rómbico), las cuales exhibían una orientación preferente en las caras 1.0.0., 1.1.0 y 1.1.0, respectivamente. Estas diferentes morfologías presentaban valores en la velocidad de formación de hidrógeno de 0, 0.5 y 1.6 µmoles/g·h para los cubos, octaedros y dodecaedros rómbicos, respectivamente. Sin embargo, se observó una degradación rápida de la actividad fotocatalítica debida a la fotocorrosión de Cu₂O a CuO durante el proceso de generación de H₂, resultando en una estabilidad inaceptablemente baja. La influencia

Nanoescamas de Cu₂O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua

de las caras cristalográficas de Cu₂O en los valores de energía de las bandas y en la estabilidad ha sido discutida también mediante cálculos DFT (de sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*).²⁶ Por consiguiente, resulta importante encontrar una forma de preparar NPs de Cu₂O con una orientación preferente que pudieran ser estables en la generación fotocatalítica de H₂.

En el presente capítulo se describirá la preparación de nanoescamas de Cu₂O con orientación preferente 2.0.0 en sus caras mediante un procedimiento de pirólisis en una etapa.²⁹ Estas escamas de Cu₂O están fuertemente unidas sobre una película de grafeno de pocas capas ($\overline{Cu_2O}/fl-G$, donde $\overline{Cu_2O}$ indica NPs de Cu₂O con orientación preferente en el plano 2.0.0 y *fl* significa pocas capas de las siglas en inglés “*few layers*”), y exhiben una actividad fotocatalítica para la ruptura estequiométrica del H₂O en ausencia de cualquier agente sacrificial mucho mayor que la de otros fotocatalizadores a base de NPs de Cu₂O previamente descritos o que la de otros materiales análogos basados en NPs de Cu₂O sin orientación preferente sobre *fl-G* (Cu₂O/*fl-G*). Se ha observado una destacable influencia positiva de la orientación cristalográfica en la cara 2.0.0 así como de la interacción óxido metálico-soporte y de la elevada movilidad electrónica sobre el G en la actividad fotocatalítica mediante la comparación de la evolución de H₂ de las NPs de Cu₂O con orientación y sin orientación preferentes, ambas adsorbidas sobre películas de grafeno de pocas capas cuando ésta se ilumina con luz visible (Esquema 3.1).



Esquema 3.1. Ilustración de la vista frontal de películas de nanoescamas de Cu_2O orientadas (cuadrados rojos pequeños) soportadas sobre grafeno de pocas láminas (rectángulo grande negro) depositadas sobre un sustrato de cuarzo (rectángulo en azul claro) y del proceso fotocatalítico de generación de H_2 y O_2 a partir de H_2O pura sin agitación usando la película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ sobre cuarzo (dibujado en su vista lateral) al ser iluminado con luz UV-Vis.

Como consecuencia de esto, la actividad fotocatalítica para la producción de H_2 de las películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ es al menos tres órdenes de magnitud superior (en el rango de $\text{mmoles/g}_{\text{Cu}} \cdot \text{h}$ en lugar de $\mu\text{moles/g}_{\text{Cu}} \cdot \text{h}$) respecto a las películas de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{fl-G}$ sin orientación preferente o las NPs de Cu_2O suspendidas en el medio en ausencia de G. Además, a pesar del pequeño tamaño de partícula promedio de las nanoescamas de Cu_2O orientadas en comparación con los valores descritos en la literatura, que se encuentran en el rango de longitudes de micrómetros,²² se ha demostrado que estas muestras de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ pueden operar durante seis días sin que se observen cambios apreciables en la distribución de tamaños de partículas y manteniendo un considerable porcentaje de su actividad catalítica, lo que demuestra la notable estabilidad de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ bajo condiciones de irradiación.

3.2. Resultados y discusión

3.2.1. Preparación y caracterización de los fotocatalizadores

Las películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ con orientación preferente fueron preparadas por pirólisis a $900\text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera inerte de películas de

Nanoescamas de Cu₂O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua

espesor nanométrico de Cu²⁺-quitosano sobre cuarzo siguiendo estudios previos de nuestro grupo.²⁹ El proceso da lugar inicialmente a NPs de Cu metálicas, las cuales se convierten posteriormente en Cu₂O mediante oxidación espontánea por exposición al ambiente. La caracterización por análisis elemental mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, de sus siglas en inglés; *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) muestra que el contenido de Cu en las películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ más eficiente fue de 4.75 $\mu g/cm^2$. Como puede observarse en las imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, de sus siglas en inglés; *field emission scanning electron microscopy*) mostradas en la Figura 3.1, las nanoescamas de Cu₂O aparecen homogéneamente distribuidas sobre el soporte de unas pocas capas de G. De estas imágenes tomadas a diferente magnificación, se deduce una distribución de tamaños de tipo bimodal para las NPs de Cu₂O. El tamaño promedio de cada tipo de nanoescama se determinó midiendo un número estadísticamente relevante de partículas. Las más pequeñas exhiben una distribución de tamaños entre 5 y 20 nm con un promedio de alrededor de 8 nm. Las nanoescamas más grandes presentan una distribución mucho más amplia, entre 40 y 200 nm con un promedio de 130 nm. Más aún, imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM, de sus siglas en inglés; *atomic force microscopy*) confirman la distribución homogénea de las nanoescamas sobre la capa de G de pocas láminas (en torno a 20 nm de espesor), y la presencia de dos grupos principales de NPs de Cu₂O con una altura común para ambas de en torno a 20-30 nm. La Figura 3.2 muestra imágenes adicionales de estas películas de Cu₂O sobre películas de G. El origen de esta distribución bimodal podría estar relacionado con el procedimiento de preparación de las películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ y el mecanismo por el cual las nanoescamas de Cu son generadas y crecen durante el proceso de pirólisis a 900 °C por aglomeración de nanogotas de Cu fundidas de pequeñísimo tamaño. Así, las nanoescamas de Cu₂O más grandes se encuentran rodeadas por una zona circular en donde se encuentran NPs de Cu₂O muy pequeñas, estando la partícula de mayor tamaño en posición central respecto a las de tamaño mucho menor.

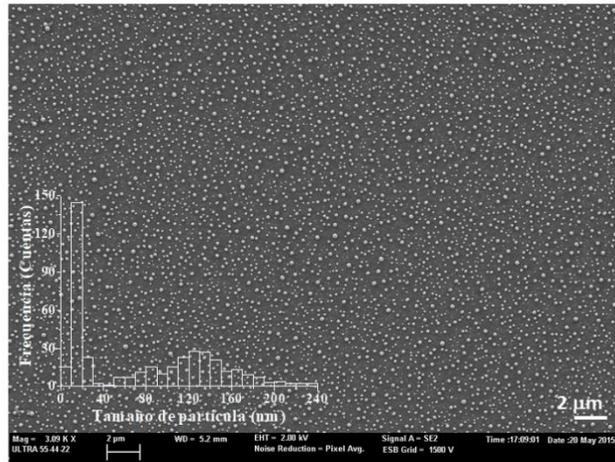


Figura 3.1. Imagen de FESEM en campo ancho de una película de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ transcurridos dos días tras su preparación y donde se observa la distribución homogénea de nanoescamas de $\overline{Cu_2O}$ sobre la capa de *fl-G*. El histograma de distribución de tamaños de nanoescamas se muestra como figura insertada y presenta una distribución bimodal siendo más abundantes las nanoescamas de pequeño tamaño. Al grado de magnificación al cual fue tomada la imagen, sólo las partículas de mayor tamaño pueden ser observadas.

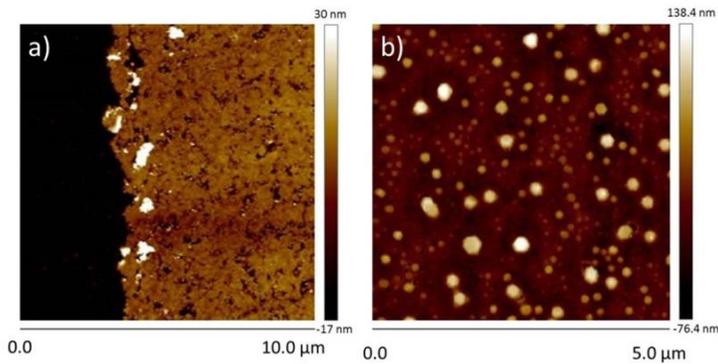
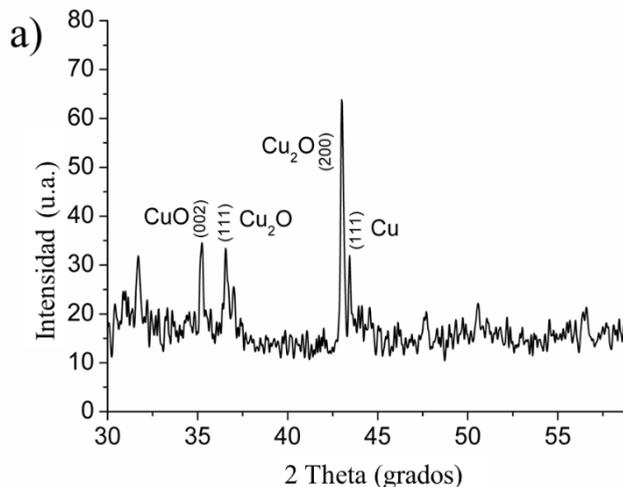


Figura 3.2. Imágenes de AFM de las películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$.

En el estudio precedente publicado por nuestro grupo, la baja concentración de Cu presente sobre *fl-G* (2.5 ng/cm^2) no hizo posible la observación de ningún patrón de difracción característico de las posibles especies de Cu. En el presente caso, la carga mucho más elevada de Cu_2O ha permitido registrar el modelo de difracción de

Nanoescamas de Cu_2O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua

rayos X (DRX) para películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ ($4.75 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). La Figura 3.3a presenta el modelo de difracción de rayos X de la película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ transcurridos 2 días de su preparación. Con fines comparativos, la Figura 3.3b también presenta el modelo de difracción de rayos X de una película de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{fl-G}$ sin orientación preferente y cuyo patrón de DRX está de acuerdo con el patrón de DRX convencional esperado para Cu_2O . Las NPs de Cu_2O sin orientación preferente fueron preparadas por exposición al ambiente de NPs de Cu obtenidas por el método del poliol y soportadas sobre *fl-G* (ver el Capítulo 8 que describe el procedimiento experimental). Por un lado, el patrón de DRX de la película $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ confirma la presencia de Cu_2O como la especie predominante respecto a NPs de Cu o CuO . Por otro lado, el modelo de difracción prueba también la orientación preferente en el plano 2.0.0 de las nanoescamas de Cu_2O basándose en la mayor intensidad relativa de este pico en comparación con el pico de la cara 1.1.1 así como del resto de picos del patrón de difracción de rayos X de la muestra.



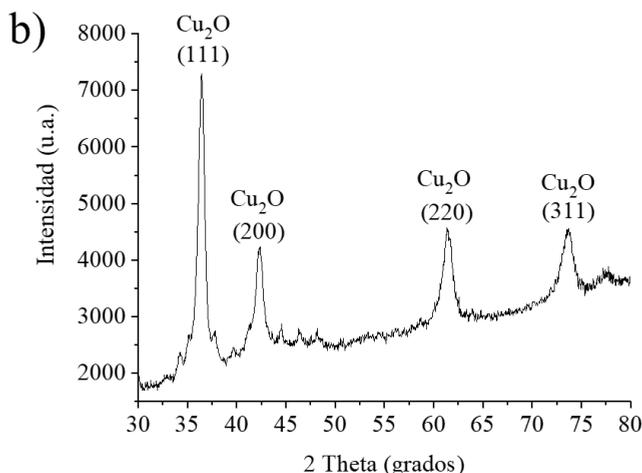


Figura 3.3. (a) Modelo de difracción de rayos X registrado para la película de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ ($4.75 \mu g/cm^2$) dos días después de su preparación en la que pueden indexarse los picos correspondientes. (b) Modelo de difracción de rayos X de las películas de $Cu_2O/fl-G$ sin orientación preferente, el cual está de acuerdo con los patrones descritos para las NPs de Cu_2O convencionales sin orientación preferente. Conviene hacer notar que el área del pico 1.1.1 es 2.5 veces mayor que el valor correspondiente al pico 2.0.0 en el caso de la muestra $Cu_2O/fl-G$ sin orientación, mientras que en el caso de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ el pico 2.0.0 es alrededor de 3 veces mayor que el correspondiente a la cara 1.1.1.

La espectroscopía Raman de las películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ muestra las bandas D y G esperadas para muestras de grafeno con defectos, debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados residuales que provienen del polisacárido precursor inicial (ver recuadro insertado en la Figura 3.4). Además, la región de baja frecuencia de los espectros Raman muestra las bandas de vibración características del Cu_2O a 635 , 436 y 218 cm^{-1} , proporcionando información sobre el estado de oxidación de las especies de Cu (una ampliación de esta región del espectro Raman puede verse en la Figura 3.4). Mientras que las NPs de $Cu(0)$ metálicas no presentan ninguna señal en espectroscopía Raman, las NPs de CuO exhiben bandas de vibración características a 615 , 330 y 280 cm^{-1} , las cuales estuvieron por debajo del límite de detección en el caso de las películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$.^{30, 31} Esto está de acuerdo con observaciones previas que indican que el G estabiliza

Nanoescamas de Cu₂O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua

preferentemente el estado de oxidación Cu(I) frente al Cu(II), que se forma por oxidación espontánea de las NPs de Cu metálicas.^{32, 33}

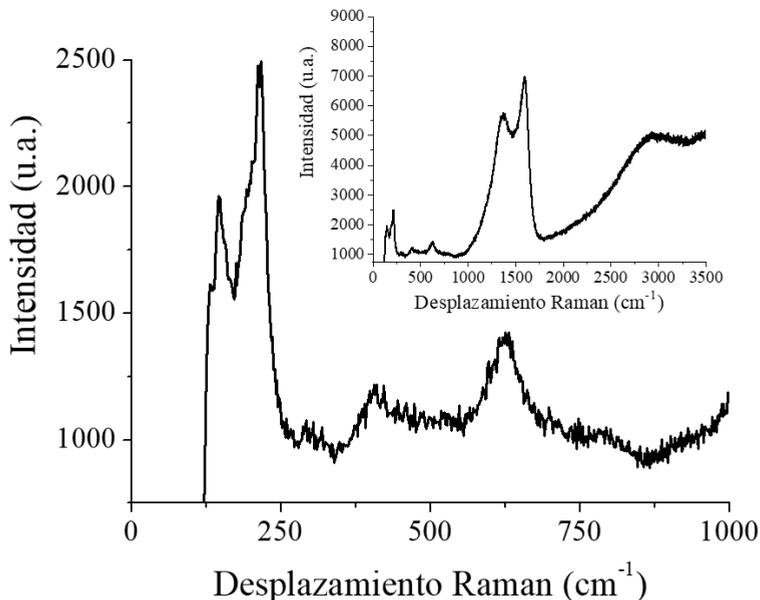


Figura 3.4. Expansión de la región característica del espectro Raman del Cu₂O (por debajo de 800 cm⁻¹) en una película de $\overline{Cu_2O}/fl-G$. La figura insertada muestra el espectro Raman completo.

Además de DRX, el predominio de Cu₂O sobre otros estados de oxidación del Cu y la orientación preferente de los planos cristalográficos de las nanoescamas de Cu₂O en las películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ fue confirmado también por microscopía electrónica. La Figura 3.5 muestra la comparación de una imagen de FESEM con otra imagen obtenida mediante difracción de electrones retrodispersados (EBSD, de sus siglas en inglés; *electron backscattering diffraction*) para la misma región. La coincidencia entre las dos imágenes indica que la mayoría de nanoescamas en esta película de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ corresponde a Cu₂O. La orientación preferente en la cara 2.0.0 de las nanoescamas de Cu₂O fue confirmada por imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM, de sus siglas en inglés; *transmission*

Capítulo 3

electron microscopy) tras eliminar el sustrato de cuarzo de la película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ por una combinación de pulido mecánico, agujereado y exposición a un haz de iones argón a fin de minimizar la posible alteración en la orientación de las nanoescamas de Cu_2O . Las películas autoportadas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ pudieron de esta manera ser observadas por técnicas de transmisión. La comparación de la imagen de TEM con la que corresponde a la fracción de las partículas que muestran orientación en la cara 2.0.0 se muestra en la Figura 3.5. Mediante el programa ImageJ® fue posible estimar que alrededor del 85 % de las nanoescamas de Cu_2O presentes en la imagen de TEM poseen orientación en su cara 2.0.0.

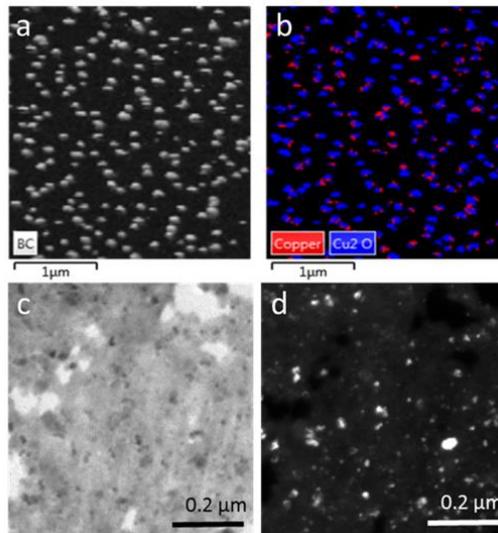


Figura 3.5. (a) Imagen de FESEM de una película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ dos días después de su preparación. (b) Imagen de la misma área que el recuadro (a) pero obtenida por solapamiento de partículas que poseen el parámetro de difracción de electrones correspondiente a Cu(I) (azul) y Cu(0) (rojo). (c) Imagen de TEM de una película autoportada de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ tras la eliminación del sustrato de cuarzo. Los agujeros en la película son debidos al proceso mecánico de eliminación del cuarzo. (d) Imagen de la misma área que la figura (c) pero presentando sólo aquellas partículas de Cu_2O que poseen la difracción de electrones característica de la cara 2.0.0.

La Figura 3.6 muestra los espectros de alta resolución de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, de sus siglas en

Nanoescamas de Cu₂O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua

inglés; *X-ray photoelectron spectroscopy*) para los picos correspondientes a C1s y Cu2p, así como la mejor deconvolución a sus componentes individuales. Como puede verse en esa figura, los espectros de XPS muestran la presencia de Cu(I) (pico a 933 eV) y Cu(II) (pico a 935 eV) en la parte más superficial de la película orientada $\overline{Cu_2O}/fl-G$. Puesto que la presencia de Cu(II) no fue detectable ni por espectroscopía Raman ni por técnicas de FESEM, se puede concluir que la presencia de ese estado de oxidación en las nanoescamas de Cu₂O debe limitarse justo a una capa delgada externa de menos de unos pocos nanómetros de espesor. Además, el pico Auger revela la ausencia de Cu(0) en la superficie externa de las nanoescamas (ver Figura 3.7). El pico C1s en XPS aparece como una señal estrecha centrada a 284.5 eV que corresponde a C-C de tipo grafénico y que va acompañada de dos componentes minoritarias (menor que 5 % atómico) atribuibles a átomos de C enlazados a un O y/o a átomos de N. La presencia de átomos de N en el grafeno deriva de la composición del quitosano tal como ha sido descrito anteriormente por nuestro grupo.³⁴ Conviene indicar que aunque en estudios previos no se ha observado la presencia de átomos de N en películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$, en las muestras del presente capítulo se cuantificó un porcentaje estimado de 0.8 % de átomos de N. De esta manera, todos los datos de caracterización disponibles están de acuerdo con aquellos previamente descritos por nuestro grupo para las películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ obtenidas por el mismo procedimiento y que indican la presencia predominante de nanoescamas de Cu₂O orientadas en su cara 2.0.0 interaccionando fuertemente con el grafeno defectuoso.²⁹

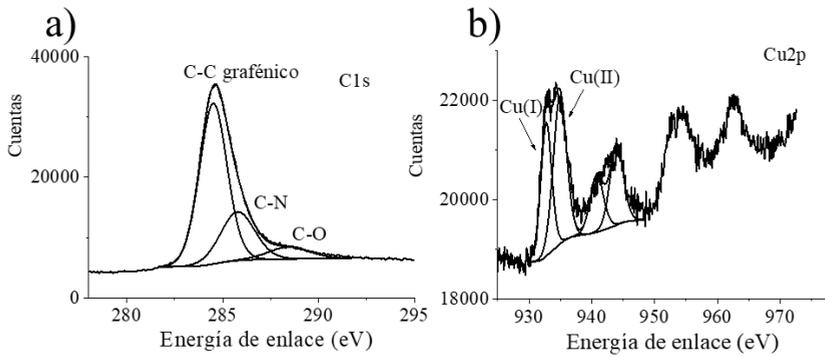


Figura 3.6. Espectros de XPS registrados para una película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{f-l-G}$ ($4.75 \mu\text{g Cu}/\text{cm}^2$) mostrando los picos experimentales de C1s (a) y de Cu2p (b) y las deconvoluciones correspondientes a componentes individuales tal como se indican en la figura.

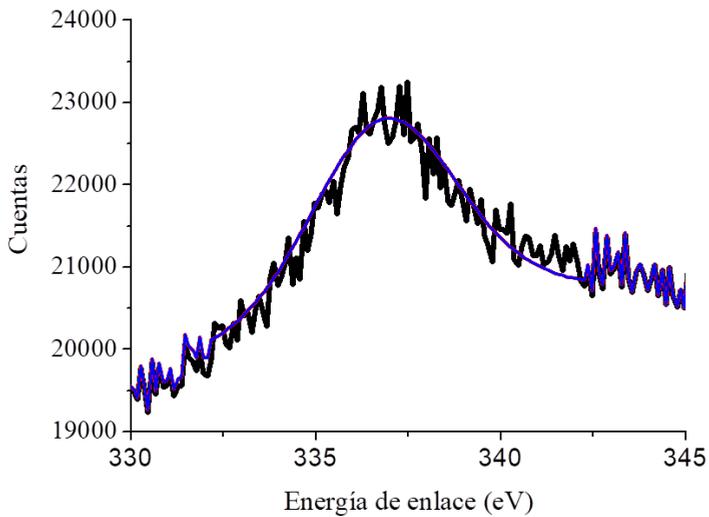


Figura 3.7. Espectro Auger de Cu2p de una película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{f-l-G}$.

Nanoescamas de Cu₂O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua

3.2.2. Medidas fotocatalíticas

El propósito del presente capítulo es evaluar la actividad fotocatalítica en la ruptura del agua de películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ sobre cuarzo. A fin de conseguir ese objetivo, una película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ ($5.8 \mu\text{g}_{\text{Cu+G}}/\text{cm}^2$) fue colocada en un reactor cerrado bajo atmósfera de Ar y a continuación se dispusieron unas gotas de agua previamente desgasificadas con Ar sobre esta película. La película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ conteniendo las gotas de agua en su superficie fue irradiada a temperatura ambiente sin ninguna agitación con luz UV-Vis proveniente de una lámpara de Xe de 300 W ($160 \text{ mW}/\text{cm}^2$) a una distancia de 7 cm. Conviene hacer notar que tras 24 horas de irradiación la presencia de agua líquida fue todavía observable visualmente sobre la película. La temperatura de la película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ nunca sobrepasó los 50 °C. Sin embargo, a fin de determinar la influencia de la temperatura en la actividad fotocatalítica de la reacción de ruptura del agua, se llevó a cabo un experimento adicional a 75 °C. Para ello, el fotorreactor de acero inoxidable se calentó con una placa calefactora mientras se controlaba la temperatura interna con un termopar. A esta temperatura se observó una disminución en la velocidad de producción de H₂ de aproximadamente el 50 % ($9.2 \text{ mmol}/\text{g}_{\text{Cu+G}}\cdot\text{h}$) comparada con los experimentos fotocatalíticos sin calefacción. Este comportamiento no es sorprendente puesto que la velocidad de recombinación e⁻/h⁺ en semiconductores aumenta usualmente con la temperatura y, por consiguiente, el rendimiento de producción de H₂ debe disminuir con el aumento de temperatura debido a una recombinación más eficiente de e⁻ y h⁺. Es también importante hacer notar que en este caso la generación de H₂ mecanocatalítica previamente descrita para Cu₂O no puede contribuir a la generación de H₂ puesto que las condiciones de irradiación son estáticas y en ausencia de cualquier tipo de agitación.^{35, 36} No se observó evolución de gas alguno en la oscuridad con la lámpara encendida pero recubriendo el fotorreactor con papel de aluminio. En contraste, se observó la generación de H₂ y O₂ en todos los experimentos llevados a cabo iluminando la película de

$\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/fl\text{-G}$ en ausencia de cualquier agente sacrificial donador de electrones. La evolución temporal de la producción fotocatalítica de H_2 y O_2 se muestra en la Figura 3.8, midiéndose un valor de productividad a las 24 h de 19.5 mmol/ $\text{g}_{\text{Cu+G}}\cdot\text{h}$ y un número de ciclos de 68 mol $\text{H}_2/\text{mol Cu}$.

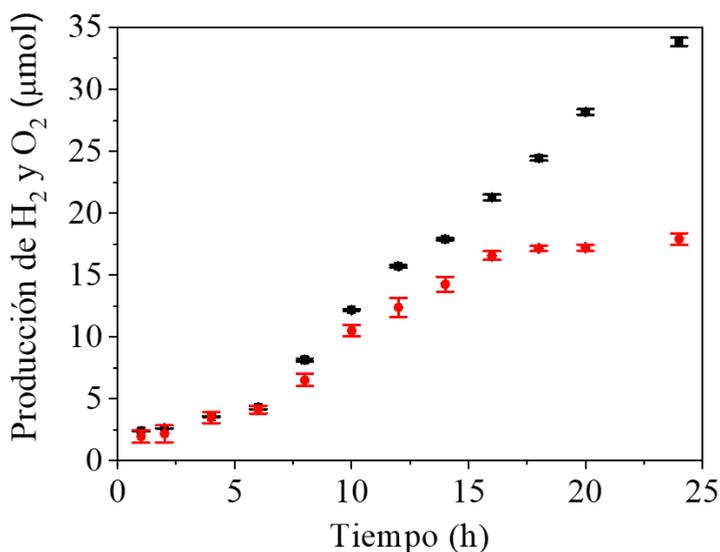


Figura 3.8. Producción de H_2 (cuadrados negros) y O_2 (puntos rojos) para una película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/fl\text{-G}$ (12.5 cm^2) en función del tiempo de irradiación con luz UV-Vis proveniente de una lámpara de Xe de 300 W. El dato de productividad corresponde a 19.5 mmol/ $\text{G}_{\text{Cu+G}}\cdot\text{h}$.

A efectos de comparación, una dispersión acuosa de NPs de Cu_2O sin orientación preferente soportada sobre polvo de $fl\text{-G}$ ($\text{Cu}_2\text{O}/fl\text{-G}$) se sometió a idénticas condiciones de irradiación. Las NPs de Cu_2O sin orientación preferente (con un tamaño de partícula promedio de 7 nm) fueron preparadas por exposición al ambiente de NPs de Cu obtenidas por el método del poliol y soportadas sobre $fl\text{-G}$ (ver el Capítulo 8 que describe el procedimiento experimental). Además, se emplearon también muestras de NPs de Cu_2O comerciales estabilizadas en etanol (tamaño de partícula $<350 \text{ nm}$) a fin de evaluar su actividad fotocatalítica para la generación de H_2 a partir de agua y bajo irradiación con luz UV-Vis. En todos los casos, se observó la

Nanoescamas de Cu₂O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua

generación simultánea de H₂ y O₂, tal como se ha descrito en la literatura para las NPs de Cu₂O.²² Los resultados de producción de H₂ usando diferentes fotocatalizadores y condiciones de irradiación se resumen en la Tabla 3.1, donde se indica el promedio de tres o más medidas independientes y se incluyen los valores de estimación de errores correspondientes.

Tabla 1. Valores de producción de H₂ a partir de agua en ausencia de agentes sacrificiales donadores de electrones utilizando NPs de Cu₂O orientadas (entradas 1-3) y no-orientadas (entradas 4 y 5) soportadas sobre películas de grafeno de unas pocas capas y NPs de Cu₂O (entradas 6 y 7) por irradiación con luz UV-Vis proveniente de una lámpara de Xe de 300 W.

Fotocatalizador	Cantidad de Cu+G (mg) ^[a]	Tiempo de reacción (h)	Producción de H ₂ promedio (mmol/g·h) ^[b]
$\overline{Cu_2O}/fl-G$	0.072	24	19.5±0.3
$\overline{Cu_2O}/fl-G$	0.095	24	11.55±0.08
$\overline{Cu_2O}/fl-G$ ^[c]	0.099	24	3.70±0.01
Cu ₂ O/fl-G	30	17	0.0046±0.0001
Cu ₂ O/fl-G	0.022	20	_ ^[d]
NPs de Cu ₂ O	2.665	20	0.047±0.007
NPs de Cu ₂ O	0.050	20	_ ^[d]
NPs de Cu ₂ O (0.3-0.5 μm)	500	1900	0.004 ^[e]
RuO ₂ sobre NPs de Cu ₂ O ³⁷	500	400	0.0008 ^[e]
NPs de Cu ₂ O (100-300 nm) ³⁸	20	120	0.0013 ^[e]

^a Para la producción de H₂ de películas las cantidades totales han sido tomadas teniendo en cuenta el grafeno, puesto que este componente puede presentar una mínima actividad fotocatalítica.

Capítulo 3

^b Formación de O₂ en cantidades casi estequiométricas.

^c Irradiación sólo con luz visible usando un filtro de corte que permite el paso de longitudes de onda superiores a 405 nm.

^d No se detecta la formación de H₂.

^e Datos obtenidos a partir de la referencia 22. La reacción fotocatalítica se llevó a cabo en una celda de pyrex de 200 cm³ bajo irradiación con una lámpara de Xe de 300 W ($\lambda > 460$ nm).

^f Datos obtenidos a partir de la referencia 37. La reacción fotocatalítica se llevó a cabo irradiando una celda de pyrex con una lámpara de Xe de 300 W ($\lambda > 450$ nm).

^g Datos obtenidos a partir de la referencia 38. La reacción fotocatalítica se llevó a cabo en un recipiente de vidrio de 20 cm² con una lámpara de halógeno de 150 W (irradiación 350 mW/cm²).

Experimentos control llevados a cabo en ausencia de luz no permitieron detectar evolución alguna de H₂. El uso de películas $\overline{Cu_2O}/fl-G$ con nanoescamas orientadas produjo 4 órdenes de magnitud más H₂ que una muestra de NPs de Cu₂O sin orientación preferente soportada sobre una película de *fl-G* (contenido de Cu+G 30 mg, producción de H₂ de 0.0046 mmol H₂/g_{Cu+G}·h). Conviene hacer notar que si la película de Cu₂O/*fl-G* sin orientar contiene un porcentaje de Cu similar al de la película de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ con orientación preferente (0.022 mg Cu, ver Tabla 3.1) no se observa evolución de H₂, probablemente debido a la muy baja actividad fotocatalítica de esta muestra de película sin orientar de Cu₂O/*fl-G* con una cantidad de Cu₂O tan pequeña. Esta actividad tan diferente indica que las muestras de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ preparadas por pirólisis, exhibiendo una fuerte interacción $\overline{Cu_2O}$ -G y presentando una orientación preferente 2.0.0, son fotocatalíticamente más activas en la evolución de H₂ que las muestras preparadas por adsorción de Cu₂O sobre material grafénico preformado. Más aún, en un precedente relacionado, se obtuvo una mayor producción de H₂ cuando se utilizaron dodecaedros rómbicos de NPs de Cu₂O con caras orientadas preferentemente en el plano 1.1.0 en lugar de cubos de Cu₂O con caras 1.0.0 u octaedros con caras orientadas en 1.1.1.²⁴ Este hecho demostraría que algunas orientaciones específicas podrían presentar una actividad fotocatalítica superior a la de otras. Desgraciadamente, el procedimiento de síntesis empleado en este capítulo no nos permite controlar selectivamente a voluntad el crecimiento de las diferentes

Nanoescamas de Cu₂O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua

caras de Cu₂O sobre el G y, por consiguiente, es necesario aún determinar si otras caras cristalográficas podrían exhibir una actividad fotocatalítica para evolución de H₂ aún mayor. Sin embargo, lo que los resultados descritos establecen es que el procedimiento de preparación pirolítico que conduce a la orientación preferente en una de las caras de Cu₂O da lugar a un material que es varios órdenes de magnitud más eficiente para la ruptura fotocatalítica del agua comparado con muestras sin orientación preferente.

Es muy posible que la fuerte interacción que ocurre en las películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ favorezca la transferencia electrónica entre los componentes del sistema fotocatalítico, haciendo que el proceso de separación de cargas sea más eficiente. Esta migración de electrones desde el semiconductor al G es ampliamente aceptada como la razón por la que el G como aditivo en un porcentaje en peso muy pequeño aumenta la actividad fotocatalítica de TiO₂ y la de otros semiconductores.^{25, 39} En el caso que nos ocupa, el procedimiento de pirólisis en una etapa para llevar a cabo la preparación de películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ sería no sólo responsable de la orientación preferente en la cara cristalográfica 2.0.0 de las nanoescamas de Cu₂O, sino también de la fuerte interacción de estas nanoescamas con la superficie de *fl-G*.

Además, experimentos control confirmaron que el uso de NPs de Cu₂O comerciales en cantidad suficiente (2.665 mg) sin grafeno resulta en una actividad fotocatalítica muy baja, mientras que *fl-G* sin NPs de Cu₂O muestra una actividad catalítica prácticamente insignificante. Estos hechos indican que la actividad catalítica se debe principalmente a las NPs de Cu₂O y que el G actúa en primer lugar como soporte de las NPs y en segundo lugar como co-catalizador y también como agente plantilla favoreciendo la orientación preferente en la cara 2.0.0. Conviene hacer notar que las NPs de Cu₂O comerciales han presentado una actividad fotocatalítica incluso mayor que las NPs de Cu₂O sin orientación preferente soportadas sobre *fl-G*, pero aún varios órdenes de magnitud inferior a la de las películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$. Merece ser comentado que la posibilidad de que alguna cantidad residual de etanol haya favorecido la evolución de H₂ de la

Capítulo 3

muestra de NPs de Cu₂O comerciales al actuar como agente sacrificial donador de electrones no puede ser totalmente excluida en el presente caso, puesto que las NPs de Cu₂O comerciales se encuentran estabilizadas en este medio a fin de minimizar su oxidación.

Cabe destacar que cuando se usan cantidades similares de Cu₂O (50 µg de Cu, ver Tabla 3.1) a las que se encuentran presentes en las películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ como catalizador, no se obtiene evidencia alguna de la generación fotocatalítica de H₂ y, por esta razón, es necesario usar cantidades mayores (2.665 mg) a fin de poder observar evolución de H₂.

La eficiencia tan notable de las películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ como fotocatalizador comparado con la de sus congéneres debe derivar en parte de la actividad de fl-G como co-catalizador. A fin de obtener alguna evidencia sobre la generación fotocatalítica del estado de separación de cargas al irradiar películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$, se llevaron a cabo medidas de espectroscopía de absorción transiente en estas muestras usando un sistema de láser pulsado de ns. Así, registrando la señal a 600 nm se pudo observar una señal transitoria para la muestra de película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ cuando ésta se somete a excitación con un pulso de láser de 532 nm bajo atmósfera de nitrógeno. La intensidad de la señal transitoria inmediatamente tras el pulso del láser aumenta cuando el experimento se lleva a cabo bajo atmósfera de aire. Cuando la excitación se lleva a cabo en presencia de metanol como agente donador de electrones, se observa la inhibición completa de la señal transitoria. La Figura 3.9 muestra los perfiles temporales de la señal transitoria registrados a 600 nm medidos para la película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ bajo las diferentes condiciones ensayadas. Estos resultados pueden ser interpretados considerando que la señal a 600 nm se debe principalmente a la absorción de huecos positivos que alcancen la escala de tiempos de µs y que se hayan generado por fotoexcitación de Cu₂O, a través de un estado de separación de cargas y migración posterior del electrón a la capa de fl-G. Si este fuera el caso, entonces la presencia de O₂ debería aumentar la intensidad de la señal en la escala de tiempo de µs como consecuencia de una menor recombinación de cargas instantánea entre huecos y electrones, debido

Nanoescamas de Cu₂O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua

al atrapamiento de estos últimos por O₂. En contraste, la presencia de metanol, un conocido agente donador de electrones, haría que la señal de huecos positivos desapareciera completamente. Los tiempos de vida de estos huecos en la muestra $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ bajo N₂ y O₂ fueron estimados a partir del ajuste de la señal a una cinética de primer orden, resultando valores de $\tau_{\text{N}_2} = 12.5 \mu\text{s}$ y $\tau_{\text{O}_2} = 11.3 \mu\text{s}$, respectivamente. Más aun, un experimento control sometiendo una suspensión de NPs de Cu₂O comerciales en acetonitrilo en contacto con aire a excitación por láser en las mismas condiciones no permitió detectar ninguna señal transitoria, indicando que el G aumenta efectivamente el tiempo de vida de separación de cargas en las películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$.

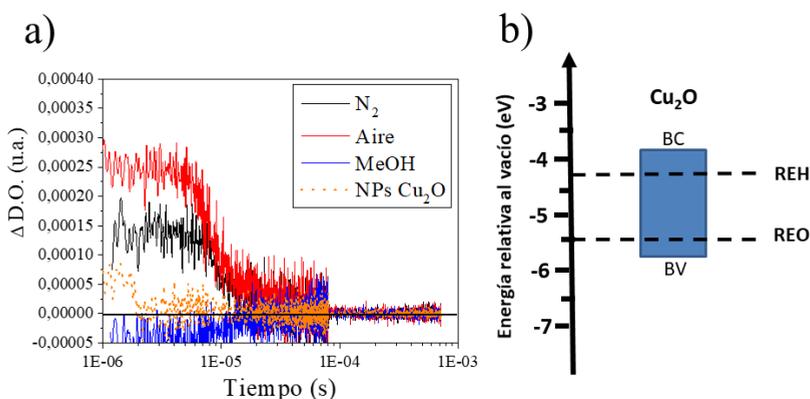
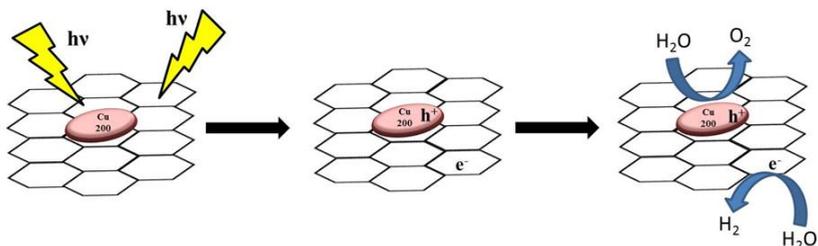


Figura 3.9. (a) Cinética de la señal de absorción transitoria registrada para la película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ en atmósfera de N₂ (negro), aire (rojo) y metanol (azul) y una suspensión de Cu₂O NPs (naranja). La longitud de onda de excitación del láser fue de 532 nm y la longitud de onda de detección de 600 nm. (b) Alineamiento de los niveles de energía de Cu₂O respecto a los potenciales redox de generación de O₂ y H₂.

En vista de los datos anteriores se puede establecer que la reacción de evolución de O₂ tendría lugar fundamentalmente sobre las nanoescamas de Cu₂O tras su excitación. Más aún, como ha sido descrito previamente, la posición de la banda de valencia de Cu₂O sería suficientemente oxidante para llevar a cabo la oxidación de H₂O como se observa en la Figura 3.9.⁴⁰ Considerando estos resultados, el

mecanismo más probable para explicar la actividad fotocatalítica tan notable de las películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ se ilustra en el Esquema 3.2.



Esquema 3.2. Ilustración del papel de las capas de *fl-G* aumentando la eficiencia del proceso de separación de cargas y, por tanto, la eficiencia del proceso fotocatalítico empleando $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$.

La producción de H_2 y O_2 utilizando películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ fue medida también bajo irradiación con luz visible, empleando para ello un filtro de corte de 405 nm. La evolución de H_2 bajo luz visible fue de 3.70 ± 0.01 mmol/g_{Cu+G}·h. Este valor se corresponde aproximadamente con un 19 % del que se obtiene por irradiación con luz en el rango completo UV-Vis, tras corregir teniendo en cuenta las diferentes cantidades de Cu_2O . Este porcentaje indica que las películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ son también notablemente activas en la zona visible del espectro. Ello está de acuerdo con la anchura de banda de 2.0 eV estimada para las NPs de Cu_2O .²¹ Sin embargo, cuando se usa luz en el rango completo de longitudes de onda proveniente de una lámpara de Xe, la región UV contribuye en una extensión mayor a la actividad fotocatalítica que la zona del visible.

La cantidad de Cu en la reacción se aumentó introduciendo en el reactor películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ ($7.88 \mu\text{g}_{\text{Cu+G}}/\text{cm}^2$) con una mayor superficie (4, 8 y 16 cm^2) a fin de determinar cómo la ruptura fotocatalítica del agua se ve afectada por el aumento en el área de irradiación y el aumento de nanoescamas de Cu_2O orientadas. La evolución fotocatalítica de H_2 aumentó linealmente con la cantidad de Cu presente en el fotorreactor tal como muestra la Figura 3.10. A pesar de la pequeña cantidad de Cu en las películas de G (en la escala

Nanoscamas de Cu₂O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua

inferior al mg) tan pronto como la masa de Cu aumenta, aumenta igualmente la producción de H₂ y O₂.

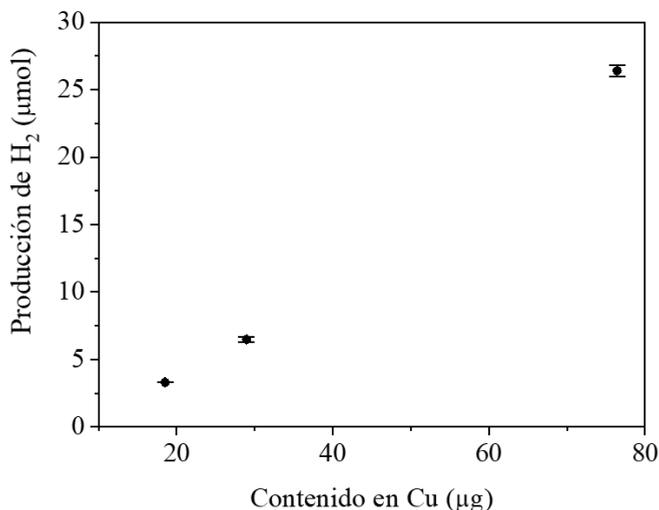


Figura 3.10. Producción de H₂ en función de la masa de Cu presente en las películas de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ bajo irradiación con una lámpara de Xe de 300 W durante 24 h.

3.2.3. Estabilidad del fotocatalizador

Además de aumentar la producción de H₂ y O₂ debido a la orientación preferente de las nanoscamas de Cu₂O, el uso de *fl-G* como soporte produce también un aumento en la estabilidad si se compara con la de NPs de Cu₂O no soportadas. Es conocido que las NPs de Cu₂O tienen tendencia a sufrir una oxidación rápida y convertirse en CuO bajo condiciones fotocatalíticas.²⁴ En este contexto, una película de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ se colocó en un crisol lleno de agua purgada con Ar y la reacción se llevó a cabo durante 6 días (Figura 3.11). Como puede observarse, el fotocatalizador continúa manteniendo una actividad aproximada del 50 % de la actividad de la muestra fresca transcurridos 6 días de irradiación continua. Las imágenes de FESEM de la película de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ usada como fotocatalizador durante 6 días no mostraron alteraciones significativas en la distribución de tamaño de partícula,

conservando la distribución bimodal tal como puede verse en la Figura 3.12.

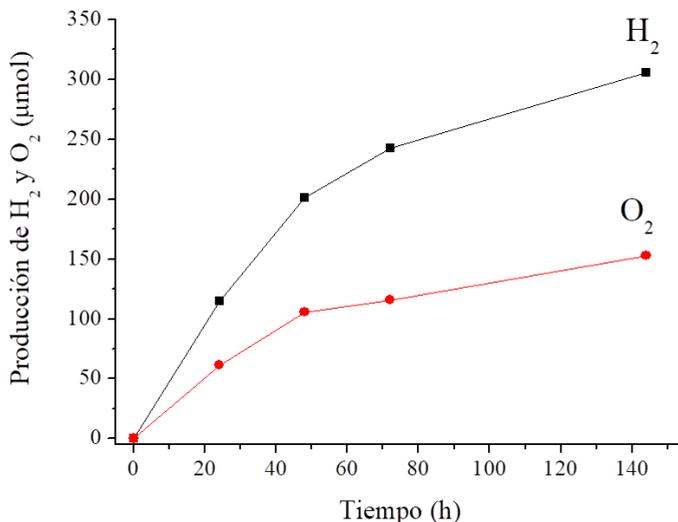


Figura 3.11. Valores de producción de H₂ y O₂ empleando una película de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ conteniendo 0.099 mg de Cu+G por irradiación con luz UV-Vis proveniente de una lámpara de Xe de 300 W durante 6 días.

Este hecho descarta así el aumento en el tamaño de partícula como el origen de la desactivación. Sin embargo, la morfología de las nanoescamas sí se ve notablemente afectada por los 6 días de reacción y, como puede observarse en la Figura 3.12, las NPs de Cu₂O presentan una superficie rugosa y una forma irregular. A fin de investigar el origen de los cambios en la morfología de las nanoescamas de Cu₂O, se midieron los espectros de XPS de la película de $\overline{Cu_2O}/fl-G$ tras 6 días de reacción (Figura 3.12). Aunque el espectro de XPS de C1s no presentó diferencias notables, las intensidades relativas de los picos correspondientes a Cu(I) (933 eV) y Cu(II) (935 eV) variaron respecto a los espectros iniciales que se han discutido en la Figura 3.5. Así, tras 6 días de reacción, la intensidad relativa del pico Cu(I) disminuye respecto a la del pico correspondiente al Cu(II) indicando que un porcentaje de Cu(I) ha evolucionado a Cu(II) durante los 6 días de irradiación. De esta manera, la causa más probable de desactivación sería la

Nanoescamas de Cu_2O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua

transformación parcial de Cu_2O en CuO , tal como ha sido descrito en la literatura para partículas de Cu_2O sin estar soportadas.^{24, 41} En cualquier caso, la Figura 3.11 indica un aumento considerable en la estabilidad de las NPs de Cu_2O soportadas sobre *fl*-G en condiciones de reacción respecto a NPs análogas de Cu_2O y respecto a los resultados descritos en la bibliografía.^{24, 41}

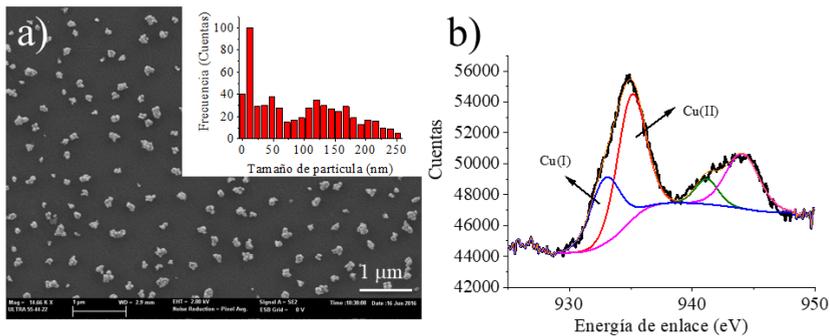


Figura 3.12. (a) Imagen de FESEM de una película de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ ($4.75 \mu\text{g Cu}/\text{cm}^2$) tras 6 días de irradiación con luz UV-Vis proveniente de una lámpara de Xe de 300 W. El recuadro insertado presenta el histograma de distribución de tamaño de partícula mostrando una distribución bimodal. (b) Espectro de XPS para el pico $\text{Cu}2p$ de la misma película. Notar que no es posible la comparación cuantitativa directa entre el pico $\text{Cu}2p$ de la presente figura con el que aparece en la Figura 3.6 debido a los diferentes tiempos de adquisición.

3.3. Conclusiones

En el presente capítulo se ha demostrado que el uso de nanoescamas de Cu_2O con orientación preferente y una fuerte interacción con las capas de G presenta una eficiencia en la evolución de H_2 para la ruptura fotocatalítica del agua en ausencia de agentes sacrificiales donadores de electrones entre 3 y 4 órdenes de magnitud mayor respecto a la de nanopartículas de Cu_2O con orientación aleatoria. Además, estas nanoescamas también presentan una mayor estabilidad, exhibiendo una producción de H_2 sostenida por períodos prolongados de irradiación. Esta mayor actividad y estabilidad parecen ser debidas a la combinación de diversos factores, incluyendo una orientación cristalográfica preferente, una fuerte interacción Cu_2O -G y el papel del G como co-catalizador. Así, tras absorción de un fotón por parte del Cu_2O y la generación del estado de separación de cargas, los electrones migrarían rápidamente desde el Cu_2O al grafeno, aumentando de esta manera la eficiencia del proceso. En este momento, los huecos estarían localizados en el Cu_2O y los electrones sobre el grafeno. Estudios futuros deben ir dirigidos a mostrar que la orientación preferente de caras cristalográficas en NPs metálicas sobre el grafeno es una metodología general para conseguir la obtención de fotocatalizadores avanzados más eficientes en la producción de combustibles solares.

3.4. Referencias

1. J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas and A. A. Romero, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 18-45.
2. A. Primo and H. García, in *New and Future Developments in Catalysis*, ed. S. L. Suib, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 425-449.
3. H. Ghanbarlou, S. Rowshanzamir, B. Kazeminasab and M. J. Parnian, *Journal of Power Sources*, 2015, **273**, 981-989.
4. Y. Wang, Y. Zhao, W. He, J. Yin and Y. Su, *Thin Solid Films*, 2013, **544**, 88-92.
5. Z. Li, J. Liu, Z. Huang, Y. Yang, C. Xia and F. Li, *ACS Catalysis*, 2013, **3**, 839-845.
6. A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon and W. van Schalkwijk, *Nat Mater*, 2005, **4**, 366-377.
7. Y. Roman-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu and J. A. Dumesic, *Nature*, 2007, **447**, 982-985.
8. C. T. Campbell, *Nat Chem*, 2012, **4**, 597-598.
9. N. J. Divins, I. Angurell, C. Escudero, V. Pérez-Dieste and J. Llorca, *Science*, 2014, **346**, 620-623.
10. J. Albero and H. Garcia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, **408**, 296-309.
11. S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. Garcia, *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **312**, 99-148.
12. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam and A. Govindaraj, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, 7752-7777.
13. B. Das, B. Choudhury, A. Gomathi, A. K. Manna, S. K. Pati and C. N. R. Rao, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 937-943.
14. P. Lazar, S. Zhang, K. Šafářová, Q. Li, J. P. Froning, J. Granatier, P. Hobza, R. Zbořil, F. Besenbacher, M. Dong and M. Otyepka, *ACS Nano*, 2013, **7**, 1646-1651.
15. E. Yoo, T. Okata, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura and I. Honma, *Nano Letters*, 2009, **9**, 2255-2259.
16. T. Liao, Z. Sun, C. Sun, S. X. Dou and D. J. Searles, *Scientific Reports*, 2014, **4**, 6256.
17. W. Zhang, Y. Li, X. Zeng and S. Peng, *Scientific Reports*, 2015, **5**, 10589.
18. N. Naseri, P. Sangpour and S. H. Mousavi, *RSC Advances*, 2014, **4**, 46697-46703.

19. M. Serra, J. Albero and H. García, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 1842-1845.
20. J. Yu, L. Qi and M. Jaroniec, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 13118-13125.
21. G. Nagasubramanian, A. S. Gioda and A. J. Bard, *Journal of The Electrochemical Society*, 1981, **128**, 2158-2164.
22. M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, J. N. Kondo, K. Domen, M. Hara, K. Shinohara and A. Tanaka, *Chemical Communications*, 1998, 357-358.
23. W.-T. Kung, Y.-H. Pai, Y.-K. Hsu, C.-H. Lin and C.-M. Wang, *Opt. Express*, 2013, **21**, A221-A228.
24. Y. Kwon, A. Soon, H. Han and H. Lee, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 156-162.
25. D. Zhang, D. Wei, Z. Cui, S. Wang, S. Yang, M. Cao and C. Hu, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 25531-25536.
26. L. I. Bendavid and E. A. Carter, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, **117**, 15750-15760.
27. H. Lee, *RSC Advances*, 2014, **4**, 41017-41027.
28. Z. Li, C. V. Ciobanu, J. Hu, J.-P. Palomares-Baez, J.-L. Rodriguez-Lopez and R. Richards, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 2582-2589.
29. A. Primo, I. Esteve-Adell, J. F. Blandez, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, N. Candu, S. M. Coman, V. I. Parvulescu and H. Garcia, *Nat Commun*, 2015, **6**.
30. B. Balamurugan, I. Aruna, B. R. Mehta and S. M. Shivaprasad, *Physical Review B*, 2004, **69**, 165419.
31. K. Reimann and K. Syassen, *Physical Review B*, 1989, **39**, 11113-11119.
32. L. Jiang, T. You, P. Yin, Y. Shang, D. Zhang, L. Guo and S. Yang, *Nanoscale*, 2013, **5**, 2784-2789.
33. S. Wu, Z. Yin, Q. He, G. Lu, X. Zhou and H. Zhang, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 3467-3470.
34. A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez, J. M. Delgado and H. Garcia, *Chemical Communications*, 2012, **48**, 9254-9256.
35. S. Ikeda, T. Takata, T. Kondo, G. Hitoki, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, H. Hosono, H. Kawazoe and A. Tanaka, *Chemical Communications*, 1998, 2185-2186.
36. S. Ikeda, T. Takata, M. Komoda, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, A. Tanaka, H. Hosono and H. Kawazoe, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, **1**, 4485-4491.

Nanoescamas de Cu₂O con orientación preferente en la cara 2.0.0 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador eficiente bajo irradiación con luz visible para la ruptura del agua

37. P. C Ghosh, T. Banerjee and A. Mukherjee, *Energy Procedia*, 2014, **54**, 221-227.
38. S. Kakuta and T. Abe, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, **12**, P1-P3.
39. D. C. B. Alves, R. Silva, D. Voiry, T. Asefa and M. Chhowalla, *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2015, **4**, 1-7.
40. A. Martinez-Garcia, V. K. Vendra, S. Sunkara, P. Haldankar, J. Jasinski and M. K. Sunkara, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 15235-15241.
41. A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel and E. Thimsen, *Nat Mater*, 2011, **10**, 456-461.

Capítulo 4

**Nanoescamas de Au orientadas
en la cara 1.1.1 soportadas sobre
grafeno como fotocatalizador
para la ruptura del agua con luz
visible**

4.1. Introducción.

Como se ha venido comentando en capítulos anteriores, en el contexto de la conversión de luz solar en combustibles existe un interés considerable en desarrollar fotocatalizadores eficientes que promuevan la ruptura estequiométrica del agua por irradiación con luz visible ($\lambda > 400$ nm) para generar H_2 en ausencia de agentes sacrificiales donadores de electrones.¹⁻⁵ Aparte de TiO_2 y otros semiconductores inorgánicos,⁶ el uso de grafeno como aditivo o incluso como componente fotoactivo para la producción fotocatalítica de combustibles solares ha aparecido recientemente como un área de investigación muy activa.⁷⁻¹² Los grafenos como fotocatalizadores ofrecen las ventajas de sostenibilidad, cuando estos se obtienen a partir de la biomasa,¹³⁻¹⁷ y la posibilidad de un cierto control en el ancho de banda bien por dopaje o bien por modificación post-sintética.^{18, 19} El nitruro de carbono grafitico ($g-C_3N_4$) es uno de los fotocatalizadores más activos basados en semiconductores no metálicos.^{20, 21} Se ha descrito que el $g-C_3N_4$ conteniendo NPs de Pt como co-catalizador puede generar H_2 por irradiación con luz solar.²² Sin embargo, los estudios sobre la generación de H_2 empleando Pt/ $g-C_3N_4$ como fotocatalizador usan generalmente aminas terciarias como agentes sacrificiales donadores de electrones. Así pues, la ruptura estequiométrica del agua por irradiación con luz visible o solar no ha sido aún descrita bien sea empleando $g-C_3N_4$ o grafenos en ausencia de agentes sacrificiales donadores de electrones.

En el presente capítulo se describirá que las nanoescamas de Au presentando orientación preferente en la cara cristalográfica 1.1.1 soportadas sobre grafeno de varias capas ($\overline{Au}/fl-G$); donde \overline{Au} significa nanoescamas de Au orientadas en su cara 1.1.1 y $fl-G$ significa grafeno de varias capas (de sus siglas “*few layers*” en inglés), es un fotocatalizador eficiente para llevar a cabo la ruptura estequiométrica del agua en ausencia de cualquier aditivo alcanzando velocidades de producción de H_2 con luz solar simulada de $0.9 \text{ mol } H_2/g_{Au+G} \cdot h$ y rendimientos cuánticos aparentes de 0.08% . Además, las películas de $\overline{Au}/fl-G$ exhiben una de las actividades fotocatalíticas más

altas descritas hasta la fecha bajo iluminación con luz visible debido a la banda del plasmón de las NPs de Au; alcanzando una velocidad de producción de H_2 superior a $100 \text{ mmoles } H_2/g_{Au+G} \cdot h$ con luz solar simulada filtrando la componente UV. En el caso del TiO_2 se ha encontrado que ese material no posee fotorrespuesta con luz visible, pero la presencia de NPs de Au puede superar esta limitación al actuar como componentes absorbedores de luz visible y como co-catalizadores, simultáneamente.^{23, 24} Existen evidencias firmes de que la irradiación de la banda del plasmón superficial de las NPs de Au introduce actividad fotocatalítica en el TiO_2 , mediante la comparación del espectro de absorción de Au/TiO_2 y la fotorrespuesta de este material para la generación de H_2 con luz visible.²⁵ De manera análoga, en el presente capítulo se ha procedido a la fotosensibilización de películas de *fl*-G con nanoescamas de Au exhibiendo su banda del plasmón en la región del visible. Además, se presentarán evidencias experimentales que apoyan que la actividad fotocatalítica de las películas de $\overline{Au}/fl\text{-G}$ deriva de la existencia de una interacción fuerte entre el Au y las capas de G, que se establece como consecuencia del procedimiento de preparación de la muestra a altas temperaturas.

Finalmente, se mostrará que la orientación preferente en la cara 1.1.1 de las NPs de Au produce un aumento significativo de la actividad fotocatalítica en comparación con el mismo fotocatalizador con orientación aleatoria de las NPs de Au.

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Preparación y caracterización de los fotocatalizadores

Las películas de $\overline{Au}/fl\text{-G}$ se prepararon por pirólisis a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera inerte de películas de quitosano de espesor nanométrico conteniendo $HAuCl_4$. Como se ha venido comentando, estudios previos de nuestro grupo demostraron que el quitosano forma

Nanoescamas de Au orientadas en la cara 1.1.1 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua con luz visible

películas libres de defecto y de espesor uniforme sobre sustratos y que la pirólisis de estas películas resulta en la formación de grafenos defectuosos en forma de monocapa o multicapa.²⁶ De relevancia en el presente capítulo es el hecho conocido de la capacidad del quitosano y de otros biopolímeros para adsorber metales en fase acuosa por complejación de los iones metálicos por las fibrillas del polisacárido.²⁷ En el presente caso, el HAuCl_4 fue adsorbido sobre las películas de quitosano dispuestas sobre cuarzo antes de proceder a la formación de G. La Figura 4.1 resume el procedimiento seguido para la preparación de $\overline{\text{Au}}/fl\text{-G}$.

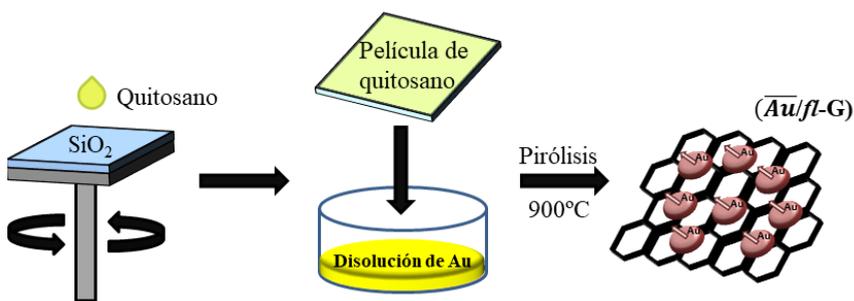


Figura 4.1. Preparación de las películas de $\overline{\text{Au}}/fl\text{-G}$. Las películas se prepararon mediante la técnica de recubrimiento por giro sobre sustratos de cuarzo limpios con una disolución de quitosano. Las películas resultantes se sumergieron en una disolución de HAuCl_4 y posteriormente se sometieron a pirólisis a 900°C bajo atmósfera inerte.

El contenido de Au en la película de $\overline{\text{Au}}/fl\text{-G}$ se pudo controlar en un rango desde ng/cm^2 a $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, variando entre 0.01 y 1 mM la concentración de HAuCl_4 en la disolución acuosa usada para la impregnación de la película de quitosano. Recientemente, nuestro grupo ha descrito este procedimiento para la preparación de $\overline{\text{Au}}/fl\text{-G}$.²⁸ Medidas de AFM mostraron que el espesor de las películas de $fl\text{-G}$ bajo estudio estaba en torno a 20 nm. El uso de películas de $fl\text{-G}$ es conveniente a fin de aumentar la absorción de luz en el sistema. Es conocido que películas de G de una única capa poseen una transparencia casi completa (transmitancia mayor del 99 %), mientras que la transparencia disminuye significativamente para películas de

Capítulo 4

dos capas (transmitancia alrededor del 95 %), cuatro capas (transmitancia alrededor del 85 %) y multicapa (transmitancia menor del 85 %). Las muestras de $\overline{Au}/fl-G$ preparadas en el presente capítulo son visualmente películas negras con un brillo metálico.

A fin de establecer una comparación válida, además de $\overline{Au}/fl-G$ con tres contenidos diferentes de Au, se preparó también una muestra de $Au/fl-G$ sin orientación preferente en las nanopartículas. Esta muestra de $Au/fl-G$ se preparó precipitando NPs de Au por el método de reducción del poliol a partir de sales de Au(III) y posterior adsorción de las NPs de Au resultantes sin orientación preferente sobre $fl-G$. Las muestras de $fl-G$ se obtienen por exfoliación del residuo carbonoso resultante de la pirólisis de quitosano a 900 °C en atmósfera de Ar. También se emplearon como muestras control películas de $fl-G$ sobre cuarzo obtenidas por pirólisis a 900 °C de películas de quitosano en ausencia de $HAuCl_4$.

El contenido de Au en la muestra de $\overline{Au}/fl-G$ se determinó disolviendo el Au en *agua regia* y analizando el líquido resultante por ICP-OES, estando los datos analíticos obtenidos en buen acuerdo con los valores de Au esperados considerando la adsorción completa de todo el $HAuCl_4$ presente en la disolución en la película de quitosano durante la etapa de impregnación. Como se ha comentado previamente en otros capítulos, el uso de quitosano en procesos de tratamiento de aguas se basa en la habilidad de este biopolímero para adsorber iones metálicos en agua.^{29, 30} En el presente capítulo, se prepararon películas de $\overline{Au}/fl-G$ con tres contenidos de Au entre 0.2 y 13.5 $\mu g/cm^2$.

La formación de $fl-G$ en el proceso de pirólisis se confirmó por espectroscopía Raman y XPS, cuyos espectros coinciden con los descritos con anterioridad en la bibliografía.³¹ Brevemente, en espectroscopía Raman se registraron las bandas G y D en torno a 1590 y 1350 cm^{-1} con una relación de intensidades relativas I_G/I_D de 1.3 (Figura 4.2). Los picos en XPS de C1s y Au4f junto con su deconvolución en componentes individuales se presentan en la Figura 4.3. El pico C1s presenta un componente principal a 284.5 eV (86 %) correspondiente a carbonos grafénicos sp^2 y este viene acompañado

Nanoescamas de Au orientadas en la cara 1.1.1 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua con luz visible

por contribuciones menores de un componente a 286.7 (13 %) debido a átomos de carbono coordinados con átomos de oxígeno. La presencia de Au fue también detectada en XPS, tal como muestran los picos 4f correspondientes a Au(0) a energías de enlace de 85.5 y 89.09 eV (0.019 % atómico). Estos valores de energías de enlace aparecen en torno a 1.4 eV desplazados hacia mayores energías con respecto a los valores de 84.1 y 87.7 eV descritos en la literatura para Au metálico, respectivamente. Este desplazamiento en los valores de energía de enlace confirma la fuerte interacción de las NPs de Au con el soporte de G.³² Conviene recordar que a pesar de que se ha descrito que el quitosano da lugar por pirólisis a muestras de G dopadas con N, la presencia de N residual no pudo ser observada por XPS. Este comportamiento ha sido descrito con anterioridad y ha sido atribuido a la influencia de la interacción metal-G, la cual reduce la presencia de defectos en el G y, más específicamente, elimina completamente los átomos de N dejando un porcentaje bajo de grupos funcionales oxigenados.³³

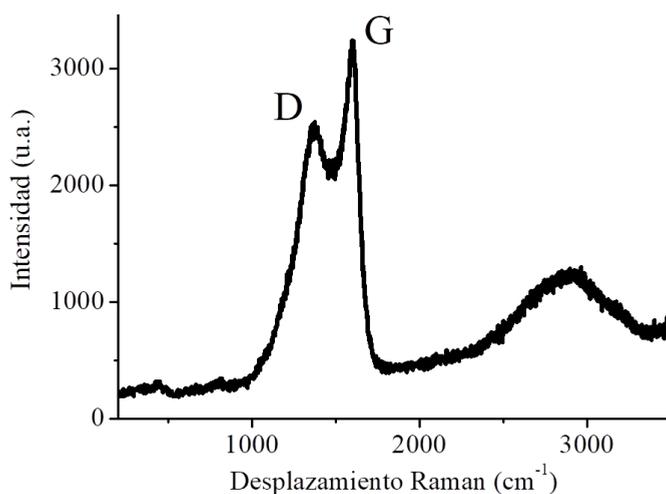


Figura 4.2. Espectro de Raman de una película de \overline{Au}/fl -G por excitación con un láser de 512 nm.

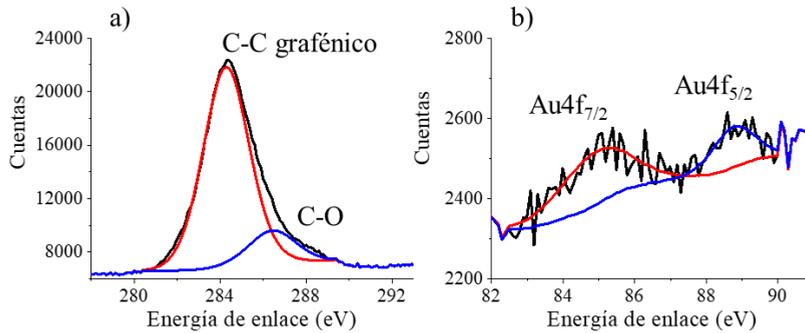


Figura 4.3. Medidas de XPS. (a) Pico de C1s experimental y análisis del mismo en dos tipos de átomos de C, grafénicos y enlazados a oxígeno. (b) Picos de Au4f_{7/2} y Au4f_{5/2} mostrando la presencia de este elemento en la superficie de $\overline{Au}/fl-G$.

La morfología y el tamaño de las NPs de Au se determinaron por FESEM y AFM. Estas imágenes muestran que la morfología del Au consiste en nanoescamas con una dimensión lateral comprendida entre 5 y 25 nm (Figura 4.4). La técnica de AFM permite establecer con exactitud la altura de las nanoescamas, que está comprendida entre 2 y 4 nm (Figura 4.5).

Nanoescamas de Au orientadas en la cara 1.1.1 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua con luz visible

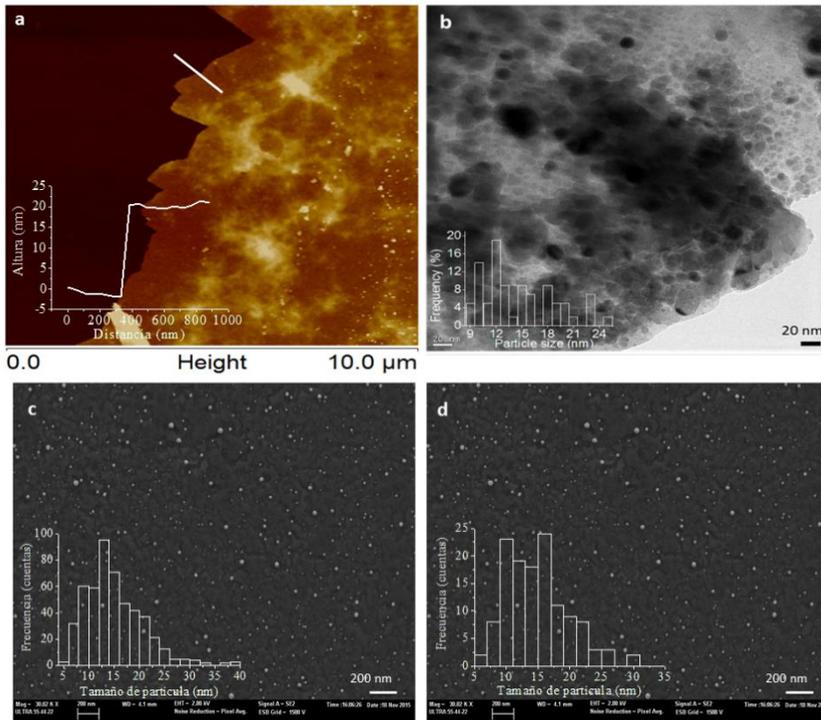


Figura 4.4. Imágenes de $\overline{\text{Au}}/\text{fl-G}$. (a) Vista frontal mediante AFM. (b) Imagen de TEM. (c, d) Imágenes de FESEM de películas de $\overline{\text{Au}}/\text{fl-G}$ ($1 \mu\text{g}$ de Au/cm^2). El recuadro insertado en (a) muestra el espesor de la película de fl-G a lo largo de la línea blanca indicada en la figura, mientras que los recuadros en (b-d) corresponden a los histogramas de distribución de tamaño lateral para las nanoescamas de Au.

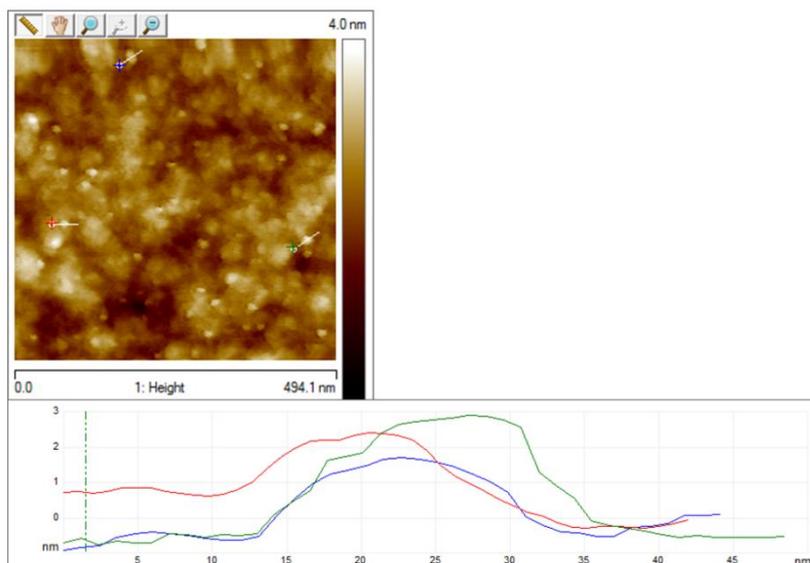


Figura 4.5. Imagen de AFM de una película de $\overline{Au}/fl-G$ y medida del perfil de algunas nanoescamas.

La orientación preferente en la cara 1.1.1 de las NPs de Au en las películas de $\overline{Au}/fl-G$ se confirmó mediante la técnica de difracción de rayos X (Figura 4.6a). Mientras que las NPs de Au muestran cinco picos de difracción importantes en DRX (Figura 4.7) en el caso de las películas de $\overline{Au}/fl-G$ sólo fueron observados los picos correspondientes a la difracción en los planos 1.1.1 y 2.2.2, indicando que estas nanoescamas presentan una orientación preferente en estas caras. La banda de difracción ancha a 2θ en torno a 24° corresponde a la difracción de *fl-G*. Otra evidencia experimental en favor de la orientación preferente en las caras 1.1.1 se obtuvo igualmente por la técnica de difracción de electrones retrodispersados en microscopía electrónica de barrido (EBSD, de sus siglas en inglés; *Electron Backscatter Diffraction*) (Figura 4.6)^{34, 35} En este caso, se recogieron mapas de orientación cristalográfica moviendo el haz de electrones sobre la superficie de la muestra e indexando los modelos de difracción resultantes en espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX, de sus siglas en inglés; *Energy Dispersive X-Ray*)

Nanoescamas de Au orientadas en la cara 1.1.1 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua con luz visible

para las imágenes de películas de $\overline{Au}/fl-G$, las cuales muestran la localización de las nanoescamas de Au. La comparación de esta imagen con la que se obtiene por difracción de electrones para las partículas que presentan la difracción en el plano 1.1.1 muestra una coincidencia notable. La comparación cuantitativa de las imágenes de EDX y de difracción para la cara 1.1.1 usando el programa ImageJ® muestra que alrededor del 90 % de las partículas presentes en la imagen de EDX poseen orientación en su cara 1.1.1.

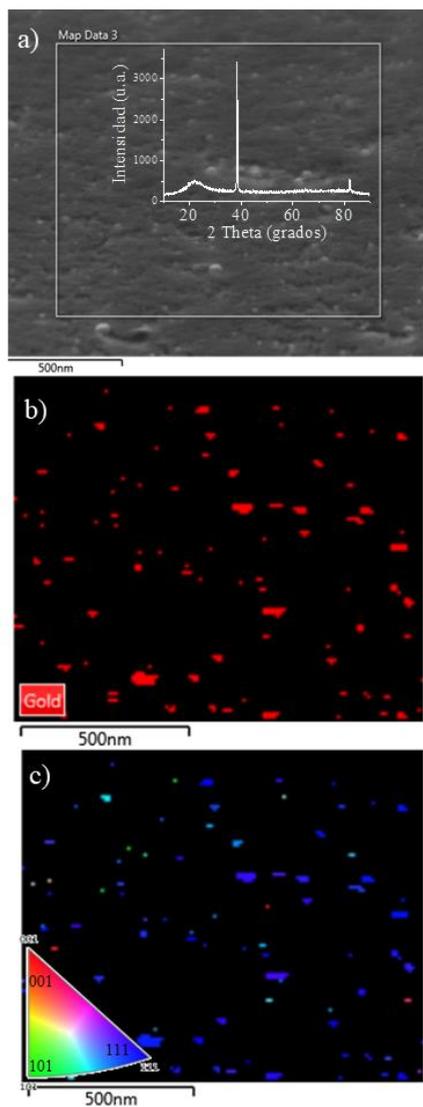


Figura 4.6. Imágenes de microscopía electrónica de $\overline{Au}/fl-G$. (a) Imagen de FESEM para $\overline{Au}/fl-G$. (b) Imagen de EDX para el recuadro indicado en el panel (a) mostrando el mapa de localización del Au. (c) Imagen de nanoescamas de Au que presentan la orientación en su cara 1.1.1 en azul (barras de escala 500 nm en todos los casos). El recuadro en la imagen (a) muestra el modelo de difracción de rayos X obtenido para esta película. El recuadro en la imagen (c) muestra los códigos de color correspondientes a otras orientaciones cristalográficas.

Nanoescamas de Au orientadas en la cara 1.1.1 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua con luz visible

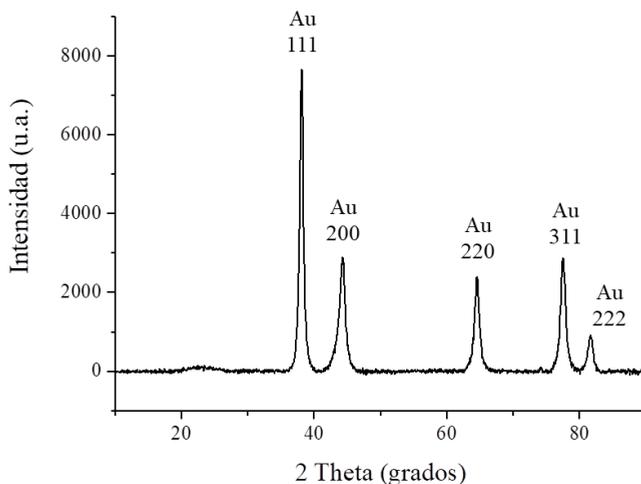


Figura 4.7. Difractograma de rayos X de NPs de Au orientadas de manera aleatoria.

Imágenes adicionales apoyando la orientación en la cara 1.1.1 de las nanoescamas de Au fueron obtenidas por microscopía de transmisión electrónica tras despegar una porción de película de $\overline{Au}/fl-G$ del sustrato de cuarzo por pulido mecánico, taladro y bombardeo final con un haz de iones Ar (Figura 4.8). Las imágenes muestran la presencia de nanoescamas delgadas de Au. Estas nanoescamas poseen orientación preferente en el plano 1.1.1 como indica el modelo de difracción electrónico con la distancia interplanar esperada para estas caras de 0.23 nm.³⁶ Las imágenes de TEM de alta resolución (Figura 4.8) muestran igualmente la cristalinidad en la capa de grafeno.

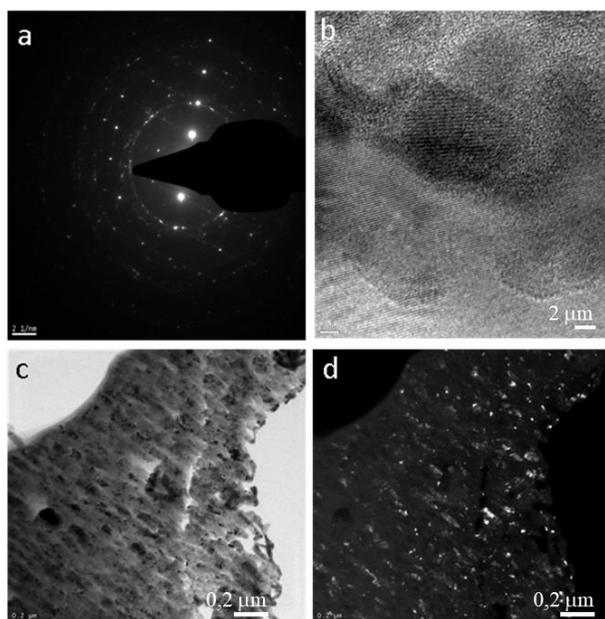


Figura 4.8. (a) Área de difracción electrónica seleccionada. (b, c y d) Imágenes de TEM a dos diferentes magnificaciones de las películas de $\overline{Au}/fl-G$. La imagen (b) muestra la cristalinidad del grafeno. Imágenes de TEM general (c) y mostrando la orientación cristalográfica 1.1.1 (d) de muestras de películas de $\overline{Au}/fl-G$ tras ser despegadas del sustrato de cuarzo.

4.2.2. Medidas fotocatalíticas

Los estudios iniciales sobre la actividad fotocatalítica para la generación de H_2 por las películas de $\overline{Au}/fl-G$ se llevaron a cabo irradiando con una lámpara de Xe de 300 W, la cual posee una irradiación casi constante en el rango completo de longitudes de onda de la región UV y visible (Figura 4.9a). Las películas de $\overline{Au}/fl-G$ recubriendo un cuadrado de cuarzo fueron colocadas en un fotorreactor estanco (Figura 4.9b) y cubiertas con una solución acuosa conteniendo trietanolamina (TEOA) como agente sacrificial donador de electrones, observándose la evolución de H_2 mediante la técnica de cromatografía de gases (ver el Capítulo 8 donde se detalla el

Nanoescamas de Au orientadas en la cara 1.1.1 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua con luz visible

procedimiento experimental). La Figura 4.10 muestra el perfil temporal de velocidad de producción de H₂ en presencia de TEOA.

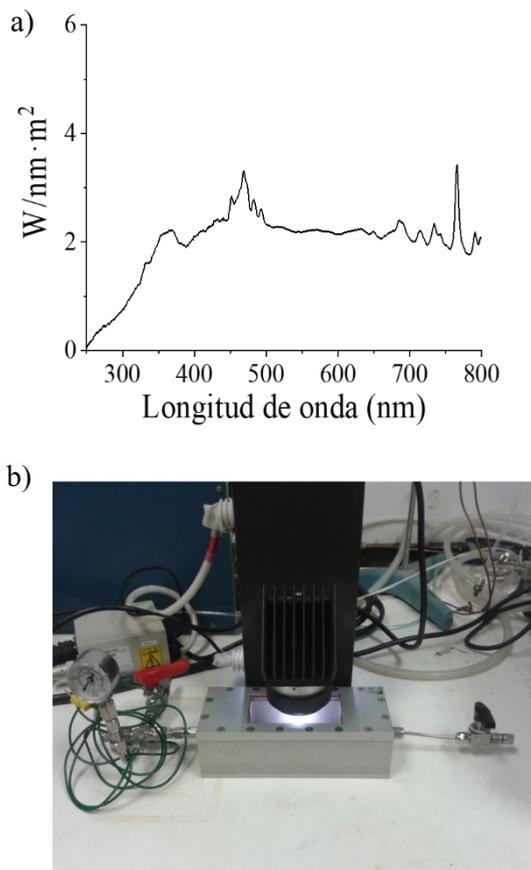


Figura 4.9. (a) Espectro de irradiación de la lámpara de Xe y (b) fotografía del sistema de irradiación con el fotorreactor.

Como puede verse en la Figura 4.10, usando TEOA como agente sacrificial donador de electrones la velocidad de producción de H₂ disminuye con el tiempo de irradiación, un hecho que puede ser atribuido a la disminución en la concentración de TEOA y a la acumulación de subproductos derivados de esta amina terciaria que pueden actuar bien como filtros de luz o bien como venenos del fotocatalizador. En el resto de este capítulo no se usarán agentes

sacrificiales y todos los experimentos que se comentan a continuación se llevarán a cabo usando agua milliQ (pH 6).

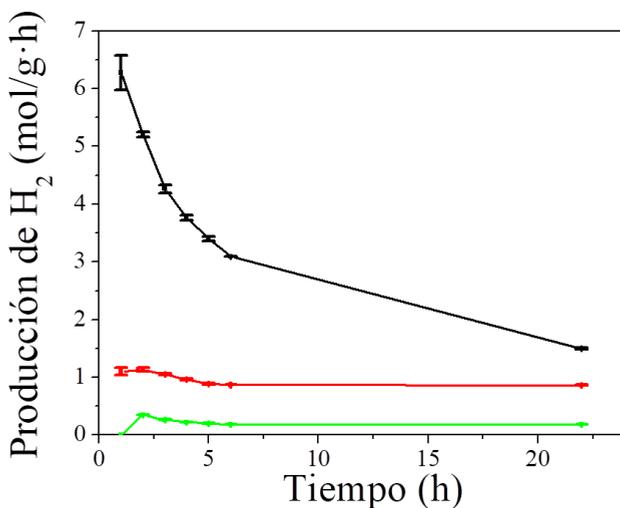


Figura 4.10. Evolución temporal de la velocidad de producción de H₂. Los experimentos se llevaron a cabo con luz UV-Vis en presencia (línea negra) y en ausencia (línea verde y roja) de TEOA como agente sacrificial usando una película de $\overline{Au}/fl-G$ de 2 x 2 cm² (contenido en Au de 1 μg/cm², masa total de fotocatalizador incluyendo *fl-G* de 4.25 μg/cm²). La línea roja corresponde al experimento en ausencia de TEOA sin ningún filtro, mientras que la línea verde se obtuvo irradiando a través de un filtro que corta la luz UV ($\lambda < 400$ nm). Los gráficos muestran la producción de H₂ con sus errores asociados (calculados como la raíz cuadrada de la suma de $(a-\bar{a})^2$, siendo a el valor del dato y \bar{a} el promedio de estos datos, dividido por el número de puntos) referidos a la cantidad total de Au más *fl-G* en el fotocatalizador (ver el Capítulo 8 que describe el procedimiento experimental para la descripción del cálculo del peso de *fl-G*).

Así pues, se observó evolución de H₂ en ausencia de TEOA (Figura 4.10), aunque la velocidad de producción disminuyó por un factor de 5.5, lo que indica que en ausencia de TEOA la velocidad de reacción de los huecos positivos (h⁺) es el paso cinético limitante. De acuerdo con la ausencia de agente sacrificial donador de electrones, además de H₂, se observó la evolución de O₂ a una velocidad que está de acuerdo con la estequiometría esperada para la ruptura estequiométrica del agua, con algunas diferencias a tiempos de irradiación cortos. Esta

Nanoescamas de Au orientadas en la cara 1.1.1 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua con luz visible

desviación de la estequiometría 2:1 ha sido observada previamente en la literatura y es atribuida bien a cambios en el contenido de oxígeno del fotocatalizador o bien a la absorción de O_2 por el propio fotocatalizador.³⁷ Podría ocurrir también que la presencia de impurezas en pequeñas proporciones actuaran a tiempos cortos de irradiación como agentes sacrificiales donadores de electrones y que este fuera el origen del desacuerdo entre la producción de H_2 y O_2 observada. En ausencia de agentes sacrificiales donadores de electrones, la velocidad de producción de H_2 varía entre 1.2 y 1.0 mol de $H_2/g_{\text{fotocatalizador}} \cdot h$ en 24 h de irradiación. La disminución principal en la velocidad de producción de H_2 tiene lugar en las primeras 5 h de irradiación y posteriormente la velocidad de producción permanece prácticamente constante durante 24 h. Un comportamiento similar se observa para las medidas donde se filtra la luz UV (Figura 4.10, línea verde). Esta disminución en la actividad fotocatalítica durante las 24 h de reacción podría deberse a la desactivación causada por la presencia en la fotorreacción de O_2 . Puesto que la ruptura estequiométrica del agua produce simultáneamente H_2 y O_2 , la inhibición debida a la presencia de O_2 a tiempos iniciales de irradiación es baja y no interfiere en el curso de la reacción. Sin embargo, a tiempo más largos el aumento en la concentración de O_2 presente en el fotorreactor podría inhibir parcialmente la reducción de H^+ hasta llegar a un valor estacionario.

La influencia del contenido de Au en la actividad fotocatalítica de las películas de $\overline{Au}/fl-G$ fue determinada comparando la velocidad de producción de H_2 de tres muestras preparadas en las mismas condiciones, pero que difieren en torno a un orden de magnitud en su contenido en Au (0.2, 1.0 y 13.5 μg de Au/cm^2 , mientras que el contenido en G se mantiene constante a 3.25 $\mu g/cm^2$). Los resultados se presentan en la Figura 4.11, donde se muestra el perfil temporal de la evolución de H_2 y O_2 para el fotocatalizador más eficiente. La Figura 4.12 presenta el perfil temporal de evolución de estos gases para el resto de muestras. Como puede verse en estas figuras, la muestra conteniendo una carga de Au intermedia fue la que exhibió una eficiencia fotocatalítica mayor para la ruptura estequiométrica del agua, disminuyendo la actividad para contenidos de Au mayores o

menores. La existencia de un contenido en Au óptimo se puede entender por la contribución de dos efectos opuestos. Por un lado, una mayor carga de Au sería positiva al aumentar la actividad catalítica y de absorción de luz por parte de la muestra. Por otro lado, contenidos mayores serían desfavorables al aumentar el tamaño de las partículas de Au y aumentar el recubrimiento de la superficie del G.

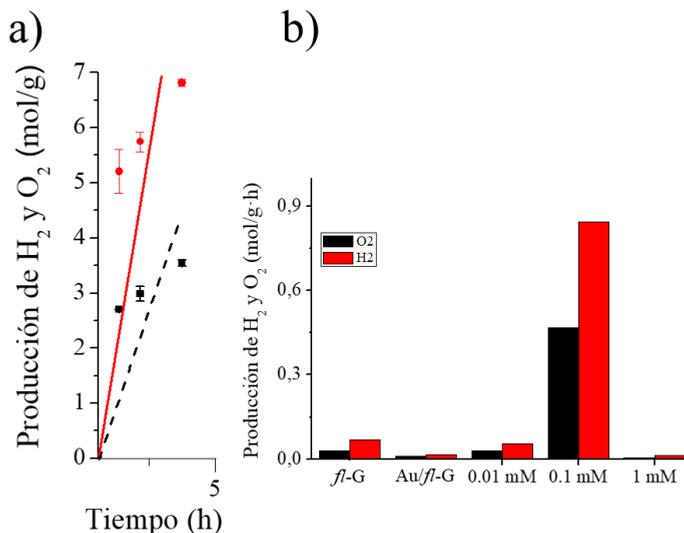


Figura 4.11. Producción fotocatalítica de H₂ y O₂. (a) Evolución temporal de H₂ y O₂ expresada en moles por masa total de fotocatalizador en la irradiación de agua milliQ purgada con Ar en contacto con una película de $\overline{Au}/fl-G$ (contenido en Au $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$, contenido total de fotocatalizador $4.25\mu\text{g}/\text{cm}^2$). El gráfico muestra la producción de H₂ y O₂ con la desviación estándar determinada en base al cálculo de la raíz cuadrada de la suma de $(a-\bar{a})^2$, siendo a el valor del dato experimental y \bar{a} el promedio de estos datos, dividido por el número de datos experimentales. (b) Velocidad de producción fotocatalítica de H₂ y O₂ de varios materiales para la ruptura estequiométrica del agua en las mismas condiciones: $fl-G$ (contenido en G $3.25\mu\text{g}/\text{cm}^2$), $Au/fl-G$ (sin orientación preferente, contenido en Au $30.6\mu\text{g}$, contenido total de fotocatalizador 30.6mg) y $\overline{Au}/fl-G$ (contenido en Au $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$, contenido total de fotocatalizador $4.25\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

A fin de determinar si la notable actividad en la ruptura estequiométrica del agua que exhiben las películas de $\overline{Au}/fl-G$ deriva del procedimiento de preparación, el cual es responsable de la fuerte interacción Au-G y de la presencia de nanoescamas con orientación

Nanoescamas de Au orientadas en la cara 1.1.1 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua con luz visible

preferente en las caras 1.1.1, se llevaron a cabo experimentos de control usando como fotocatalizadores $Au/fl-G$ y $fl-G$. Los resultados se muestran en la Figura 4.11b.

Cabe destacar que incluso en ausencia de Au, la muestra de grafeno de unas pocas capas ($fl-G$) tiene una actividad residual en la ruptura fotocatalítica del agua bajo radiación UV. La comparación de la actividad fotocatalítica de una película de $\overline{Au}/fl-G$ con la de una muestra análoga conteniendo NPs de Au con orientación aleatoria ($Au/fl-G$) demuestra que $Au/fl-G$ tiene una actividad catalítica menor incluso a la de $fl-G$. Estos resultados indican que en la muestra preparada mediante la adsorción de NPs de Au sobre grafeno preformado, las NPs de Au orientadas de manera aleatoria tienen un efecto adverso en la reacción de ruptura fotocatalítica del agua y que son las características particulares de las películas de $\overline{Au}/fl-G$ las que determinan su excelente actividad fotocatalítica.

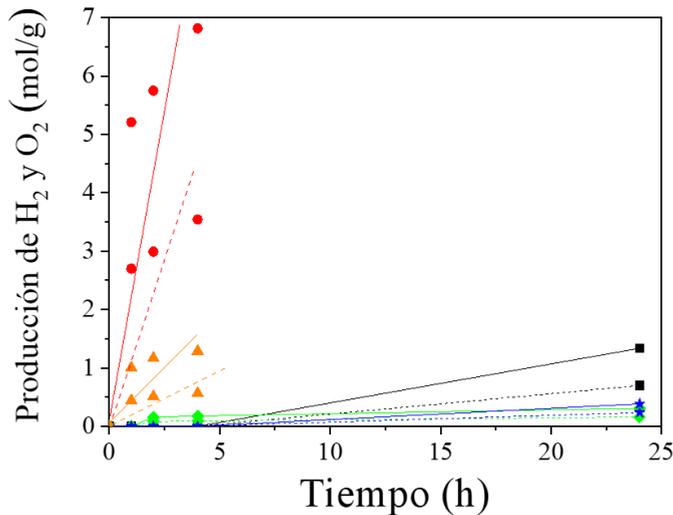


Figura 4.12. Producción fotocatalítica de H_2 (líneas sólidas) y O_2 (líneas de puntos) expresada en moles dividido por la masa total de fotocatalizador ($Au+G$) para las muestras en estudio: $fl-G$ (naranja) (contenido en G $3.25 \mu g/cm^2$), $Au/fl-G$ (azul) (sin orientación preferente, contenido en Au $30.6 \mu g$, contenido total de fotocatalizador $30.6 mg$), $\overline{Au}/fl-G$ (negro) (contenido en Au $0.2 \mu g/cm^2$, contenido total de fotocatalizador $3.45 \mu g/cm^2$), $\overline{Au}/fl-G$ (rojo) (contenido en Au $1 \mu g/cm^2$, contenido total de fotocatalizador $4.25 \mu g/cm^2$) y $\overline{Au}/fl-G$ (verde) (contenido en Au $13.5 \mu g/cm^2$, contenido total de fotocatalizador $16.75 \mu g/cm^2$).

En vista de los datos de caracterización obtenidos, se propone que la notable actividad fotocatalítica determinada para las películas de $\overline{Au}/fl-G$ con respecto a la de otras muestras conteniendo o no Au es el resultado del procedimiento de preparación por pirólisis en una etapa que produce una fuerte interacción Au-G y una orientación preferente en los planos 1.1.1 de las nanoescamas de Au. Existen en la literatura un número de precedentes suficiente que indican que la presencia de grafeno en cantidades pequeñas puede aumentar la actividad fotocatalítica del TiO_2 y otros óxidos metálicos semiconductores, un hecho que ha sido atribuido al aumento de la eficiencia en la separación de cargas debido a la migración de electrones desde la banda de conducción del semiconductor al grafeno.³⁸ En precedentes recientes donde se ha llevado a cabo la preparación en varias etapas de NPs de Au sin ninguna orientación preferente depositadas sobre híbridos de G/TiO_2 y sin que exista una fuerte interacción entre los componentes, se han descrito velocidades de producción de H_2 en torno a 1 mmol/g·h bajo irradiación con luz UV-Vis en presencia de metanol como agente sacrificial donador de electrones.^{39, 40} En el presente caso la fuerte interacción de las nanoescamas de Au orientadas y el grafeno podría conducir a una eficiente separación de cargas desfavoreciendo la recombinación e^-/h^+ al ocurrir una rápida migración de e^- al $fl-G$. La fuerte interacción entre Au y G se demuestra experimentalmente por varios hechos entre los que se encuentra el tamaño relativamente pequeño de las nanoescamas de Au a pesar del tratamiento prolongado de pirólisis a temperaturas elevadas (900 °C durante 2 h), el desplazamiento de la energía de enlace del pico Au4f en un valor de 1.4 eV observado en XPS, la completa desaparición de N como agente dopante en el G y la existencia de una morfología de nanoescamas que maximiza el área de contacto entre las partículas de Au y el grafeno.

4.2.3. Mecanismo de reacción

A fin de aumentar la comprensión sobre el mecanismo fotocatalítico y en particular el papel de las nanoescamas de Au, se determinó el espectro de fotorrespuesta de las películas de $\overline{Au}/fl-G$ estudiando la actividad en la ruptura estequiométrica del agua en ausencia de cualquier agente sacrificial donador de electrones usando luz monocromática en el rango entre 300 y 600 nm. Los resultados se presentan en la Figura 4.13.

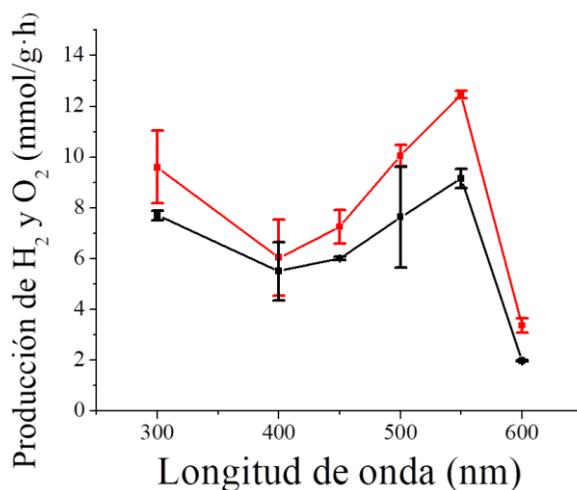


Figura 4.13. Espectro de fotorrespuesta para las películas de $\overline{Au}/fl-G$. Velocidades de producción de H₂ (rojo) y O₂ (negro) para una película de $\overline{Au}/fl-G$ (contenido de Au 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, contenido total de fotocatalizador 4.25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) junto con sus errores estimados (los errores se calcularon por la raíz cuadrada de la suma de $(a-\bar{a})^2$, siendo a el valor del dato experimental y \bar{a} el promedio de estos datos, dividido por el número de datos experimentales) usando luz monocromática proveniente de una lámpara de Xe de 150 W. Tiempo de irradiación: 6 h. Notar que la velocidad de producción de H₂ se representa en $\text{mmol}/\text{g}_{\text{fotocatalizador}}\cdot\text{h}$ debido a la menor potencia obtenida al irradiar con luz monocromática.

Como puede verse en la Figura 4.13, la actividad fotocatalítica presenta un mínimo relativo entre 350 y 550 nm, exhibiendo un máximo en la actividad de generación de gases en torno a 550 nm en la zona de la región del visible. Este espectro de fotorrespuesta determinado para las películas de $\overline{Au}/fl-G$ está de acuerdo con la

banda del plasmón de las nanoescamas de Au (Figura 4.14). Así, el espectro de fotorrespuesta no sólo prueba la actividad fotocatalítica de las muestras de $\overline{Au}/fl-G$ por la radiación con luz visible, sino que también demuestra que las nanoescamas de Au actúan como componentes recolectores de luz promoviendo la separación de cargas. Más aún, un experimento control usando un filtro de corte de 400 nm muestra que las películas de *fl-G* en ausencia de nanoescamas de Au no exhiben actividad fotocatalítica en la zona del visible. Esta falta de actividad fotocatalítica en la región de luz visible contrasta con los datos de actividad fotocatalítica mostrados en la Figura 4.11 para la irradiación con luz UV-Visible de la película de *fl-G* y que por tanto debe ser atribuida a la excitación de ese material exclusivamente en la zona UV.

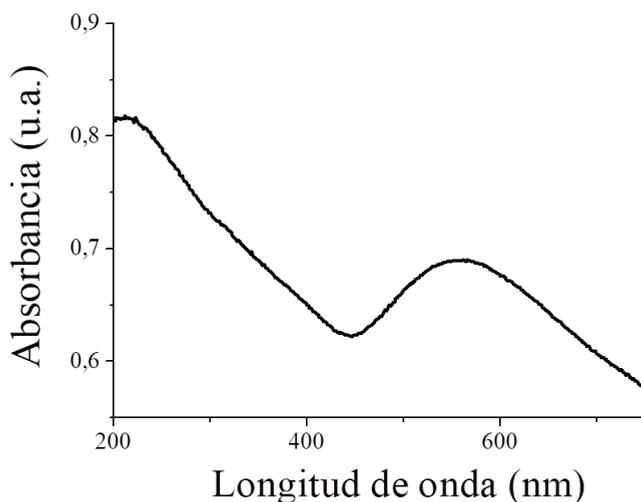


Figura 4.14. Espectro UV-Vis de una película de $\overline{Au}/fl-G$.

El uso de luz monocromática permite determinar el rendimiento cuántico aparente (Φ) para la ruptura fotocatalítica del agua que a 300 nm fue de 0.08 %. Aunque este valor Φ_{300} es todavía muy bajo, es similar al que se ha descrito para la evolución de H_2 usando $g-C_3N_4$ conteniendo Pt y usando TEOA como agente sacrificial donador de electrones²¹ y alrededor de dos órdenes de magnitud mayor que el de evolución de O_2 con el fotocatalizador $g-C_3N_4$ modificado por RuO_2

Nanoescamas de Au orientadas en la cara 1.1.1 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua con luz visible

en presencia de Ag^+ como agente sacrificial aceptor de electrones.²¹ Conviene hacer notar que en el caso presente, Φ_{300} corresponde a la ruptura estequiométrica del agua en ausencia de cualquier aditivo. Considerando que la película de *fl*-G exhibe una actividad residual para la ruptura estequiométrica del agua, un posible mecanismo fotocatalítico para el caso de las películas de $\overline{\text{Au}}/\text{fl}$ -G al ser irradiadas con luz UV-Visible se propone en la Figura 4.15. En esta figura, el G presentaría dos papeles diferentes. Por un lado, el G podría exhibir actividad fotocatalítica al absorber fotones en la región UV, con una recombinación rápida e^-/h^+ . Por otro lado, la luz visible excitaría selectivamente las nanoescamas de Au, dando lugar a la separación de cargas con migración de e^- de las nanoescamas de Au a la lámina de G que en este caso actuaría como promotor de la separación de cargas.

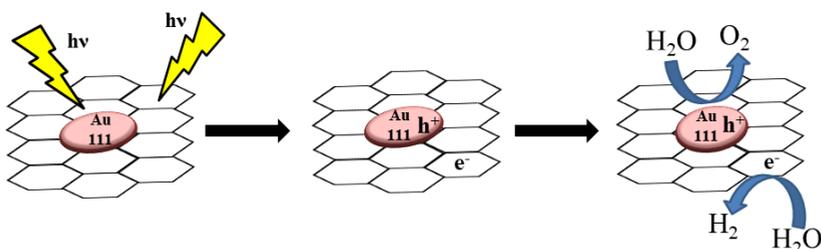


Figura 4.15. Mecanismo propuesto para la ruptura fotocatalítica estequiométrica de H₂O sobre películas de $\overline{\text{Au}}/\text{fl}$ -G.

A fin de proporcionar alguna evidencia a esta propuesta mecánica, la energía de los electrones de la banda de valencia fue medida por espectroscopía fotoelectrónica de UV (UPS) para las películas de $\overline{\text{Au}}/\text{fl}$ -G. La energía de la banda de valencia para $\overline{\text{Au}}/\text{fl}$ -G se muestra en la Figura 4.16 y está de acuerdo con cambios menores con los que han sido descritos anteriormente para otras muestras de grafeno con defectos.⁴¹ Estos cambios menores podrían corresponder a los niveles modificados o introducidos por la presencia de las nanoescamas de Au. La extrapolación del inicio de la banda de valencia permite estimar la energía de la misma resultando un valor de 1.5 V como el potencial de oxidación de los huecos en las películas de $\overline{\text{Au}}/\text{fl}$ -G. Este

valor haría el proceso de oxidación de H_2O a O_2 termodinámicamente posible, pero con un sobrepotencial muy ajustado.

En un estudio diferente encaminado a determinar la localización de los h^+ , se llevó a cabo la oxidación fotocatalítica de Pb^{2+} a PbO_2 en disolución acuosa sobre películas de $\overline{\text{Au}}/\text{f}-\text{G}$ usando bien Ce^{4+} u O_2 como aceptores de electrones. La posterior determinación de la presencia de PbO_2 por análisis EDX en microscopía electrónica combinado con EBSD e imágenes por FESEM mostraron que el elemento Pb (EDX) correspondía a la forma PbO_2 (EBSD) y que éste estaba presente sobre las nanoescamas de Au, pero los átomos de Pb estaban por debajo del límite de detección sobre G. Hay que hacer notar, sin embargo, la diferente resolución de las técnicas microscópicas empleadas. Así, mientras que EDX tiene una mayor resolución y localiza Pb sobre Au, la difracción de electrones tiene menor resolución que el tamaño de las nanoescamas de Au. El Capítulo 8 que describe el procedimiento experimental proporciona una descripción detallada de las condiciones experimentales empleadas en estas medidas mientras que las Figuras 4.17 y 4.18 presentan imágenes mostrando que la oxidación de Pb^{2+} ocurre exclusivamente sobre las nanoescamas de Au pero no en la superficie de G.

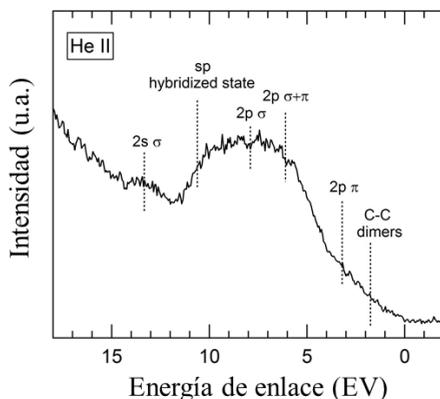


Figura 4.16. Estructura de la banda de valencia de una película de $\overline{\text{Au}}/\text{f}-\text{G}$ medida con una lámpara de He (40 eV).

Nanoescamas de Au orientadas en la cara 1.1.1 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua con luz visible

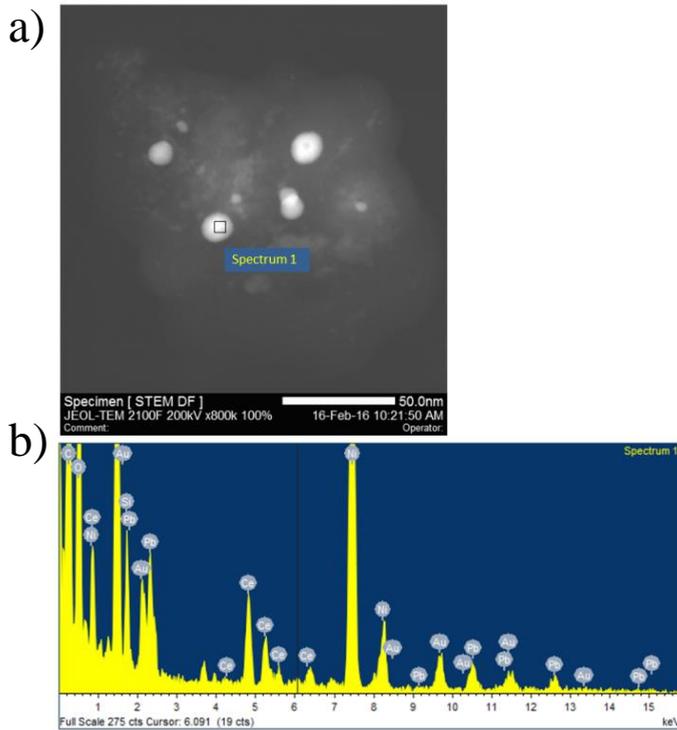


Figura 4.17. Localización de los huecos (h^+) mediante mapeo de Pb fotodepositado. (a) Imagen de STEM y (b) espectro EDX de la localización marcada en el recuadro tras someter a una película de $\overline{Au}/fl-G$ a irradiación durante 1 h en una disolución acuosa que contiene $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ como aceptor de electrones. Barra de escala de 50 nm. Las imágenes demuestran que el Pb se ha depositado sobre las nanoescamas de Au. Imágenes análogas demuestran que el Pb no se ha depositado sobre el grafeno.

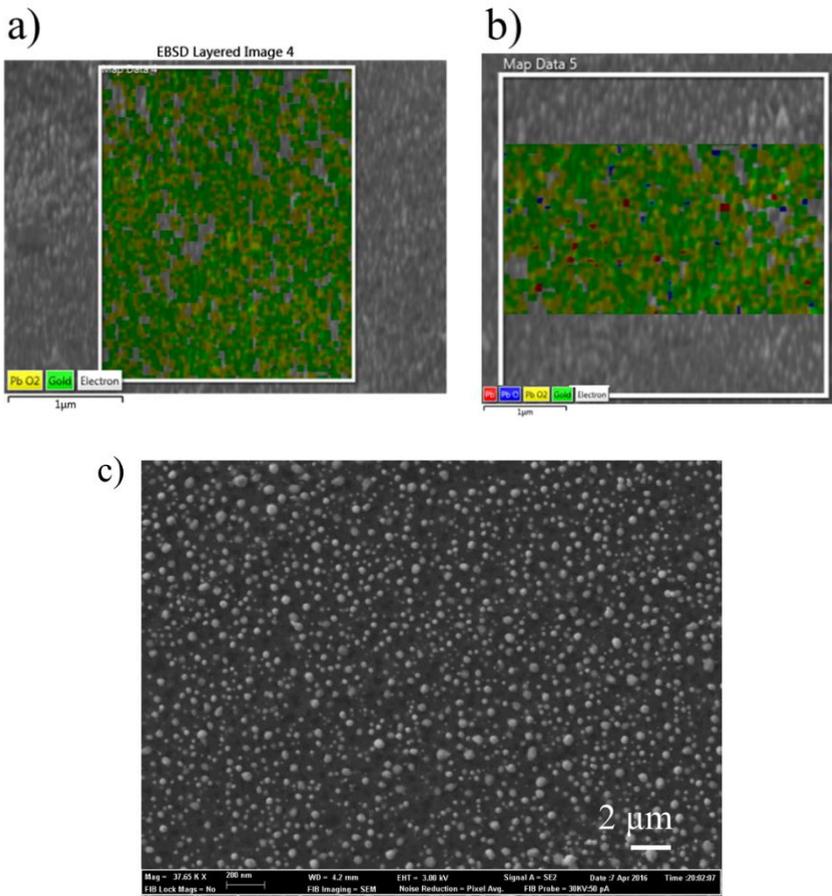


Figura 4.18. Estado de oxidación del Pb fotodepositado. (a) Superposición de imagen de SEM, mapeo elemental de Au y difracción de PbO₂ (b) Superposición de imagen de SEM, mapeo de Au elemental y difracción de PbO₂, PbO y Pb. Las figuras incluyen los códigos de colores. (c) Imagen de FESEM correspondiente a una película de $\overline{Au}/fl-G$ tras su irradiación en una disolución de Pb(ac)₂ al aire con una lámpara de Xe durante 3h.

4.3. Conclusiones

En el presente capítulo se ha demostrado que películas de espesor nanométrico consistiendo en nanoescamas de Au con orientación preferente en la cara 1.1.1 y que están interaccionando fuertemente con películas de *fl*-G son altamente eficientes en promover la ruptura fotocatalítica estequiométrica del agua en H₂ y O₂ en ausencia de agentes sacrificiales donadores de electrones con unas velocidades máximas de producción de 1.2 mol H₂/g_{Au+G}·h. Las películas de $\overline{Au/fl}$ -G exhiben también respuesta frente a la luz visible que se origina por excitación de la banda del plasmón de las NPs de Au.

El potencial de oxidación estimado para el h⁺ en la banda de valencia es de 1.5 V y el análisis por microscopía electrónica muestra que la fotodeposición de PbO₂ ocurre exclusivamente en las nanoescamas de Au. Son necesarios estudios adicionales para obtener mayor información y comprensión acerca de la interacción de las nanoescamas de Au con el grafeno y para la optimización de la actividad fotocatalítica de estos materiales bien por formación de aleaciones o por dopaje.

4.4. Referencias

1. X. J. Lv, S. Zhou, X. Huang, C. Wang and W. F. Fu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **182**, 220-228.
2. K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi and K. Domen, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 8286-8287.
3. K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, *Nature*, 2006, **440**, 295.
4. S. Tanigawa and H. Irie, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **180**, 1-5.
5. J. Xu, L. Wang and X. Cao, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **283**, 816-825.
6. H. Kato and A. Kudo, *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**, 5029-5034.
7. F. Meng, S. K. Cushing, J. Li, S. Hao and N. Wu, *ACS Catalysis*, 2015, **5**, 1949-1955.
8. S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. Garcia, *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 6179-6212.
9. L. Shang, T. Bian, B. Zhang, D. Zhang, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, Y. Yin and T. Zhang, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 250-254.
10. I. Shown, H. C. Hsu, Y. C. Chang, C. H. Lin, P. K. Roy, A. Ganguly, C. H. Wang, J. K. Chang, C. I. Wu, L. C. Chen and K. H. Chen, *Nano Letters*, 2014, **14**, 6097-6103.
11. Q. Xiang, B. Cheng and J. Yu, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2015, **54**, 11350-11366.
12. J. Yu, J. Jin, B. Cheng and M. Jaroniec, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 3407-3416.
13. M. Latorre-Sánchez, A. Primo and H. García, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2013, **52**, 11813-11816.
14. F. Meng, E. Hu, L. Zhang, K. Sasaki, J. T. Muckerman and E. Fujita, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 18572-18577.
15. S. S. Shams, L. S. Zhang, R. Hu, R. Zhang and J. Zhu, *Materials Letters*, 2015, **161**, 476-479.
16. J. J. Vilatela and D. Eder, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 456-478.
17. C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari and H. Garcia, *Chemistry - A European Journal*, 2014, **20**, 187-194.
18. P. Rani and V. K. Jindal, *RSC Advances*, 2013, **3**, 802-812.

Nanoescamas de Au orientadas en la cara 1.1.1 soportadas sobre grafeno como fotocatalizador para la ruptura del agua con luz visible

19. Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu, L. H. Li, Y. Han, Y. Chen, A. Du, M. Jaroniec and S. Z. Qiao, *Nature Communications*, 2014, **5**.
20. H. Huang, S. Yang, R. Vajtai, X. Wang and P. M. Ajayan, *Advanced Materials*, 2014, **26**, 5160-5165.
21. X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanebe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen and M. Antonietti, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 76-80.
22. Y. Shiraishi, Y. Kofuji, S. Kanazawa, H. Sakamoto, S. Ichikawa, S. Tanaka and T. Hirai, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 15255-15258.
23. H. G. Baldoví, F. Albarracín, P. Atienzar, B. Ferrer, M. Alvaro and H. García, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 335-341.
24. M. Serra, J. Albero and H. García, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 1842-1845.
25. C. Gomes Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari and H. García, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 595-602.
26. A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez, J. M. Delgado and H. García, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9254-9256.
27. A. Primo and F. Quignard, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5593-5595.
28. A. Primo, I. Esteve-Adell, S. N. Coman, N. Candu, V. I. Parvulescu and H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 1-7.
29. I. G. Lalov, I. I. Guerginov, M. A. Krysteva and K. Fartsov, *Water Research*, 2000, **34**, 1503-1506.
30. H. K. No and S. P. Meyers, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Continuation of Residue Reviews*, ed. G. W. Ware, Springer New York, New York, NY, 2000, pp. 1-27.
31. C. Liu, L. Zhang, R. Liu, Z. Gao, X. Yang, Z. Tu, F. Yang, Z. Ye, L. Cui, C. Xu and Y. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **656**, 24-32.
32. J. Radnik, C. Mohr and P. Claus, *PCCP*, 2003, **5**, 172-177.
33. A. Primo, I. Esteve-Adell, J. F. Blandez, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, N. Candu, S. M. Coman, V. I. Parvulescu and H. Garcia, *Nat Commun*, 2015, **6**.
34. M. Abbasi, D.-I. Kim, H.-U. Guim, M. Hosseini, H. Danesh-Manesh and M. Abbasi, *ACS Nano*, 2015, **9**, 10991-11002.
35. P. T. Trimby, *Ultramicroscopy*, 2012, **120**, 16-24.
36. C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy and S. Mann, *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**, 1765-1770.

Capítulo 4

37. S. Ikeda, T. Takata, M. Komoda, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, A. Tanaka, H. Hosono and H. Kawazoe, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, **1**, 4485-4491.
38. N. R. Khalid, E. Ahmed, Z. Hong, L. Sana and M. Ahmed, *Current Appl. Phys.*, 2013, **13**, 659-663.
39. G. Singh, K. Shrestha, A. Nepal, K. J. Klabunde and C. M. Sorensen, *Nanotechnology*, 2014, **25**, 265701.
40. M. Wang, J. Han, H. Xiong and R. Guo, *Langmuir*, 2015, **31**, 6220-6228.
41. Z. Luo, J. Shang, S. Lim, D. Li, Q. Xiong, Z. Shen, J. Lin and T. Yu, *Applied Physics Letters*, 2010, **97**, 233111.

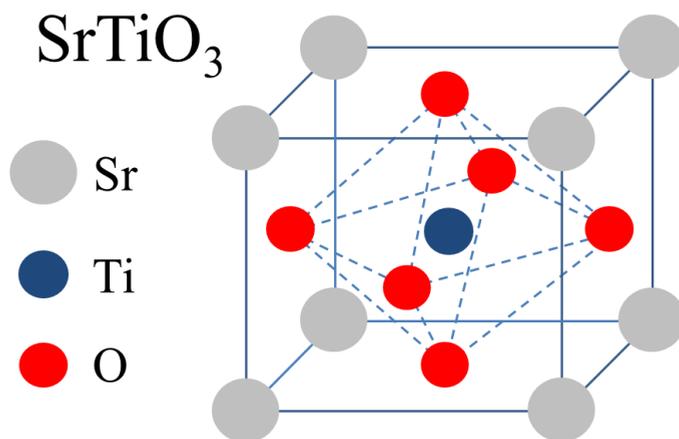
Capítulo 5

**Mejora de la eficiencia en la
ruptura fotocatalítica del agua
por titanato de estroncio
(SrTiO_3) mediante la adición de
grafenos con defectos**

5.1. Introducción

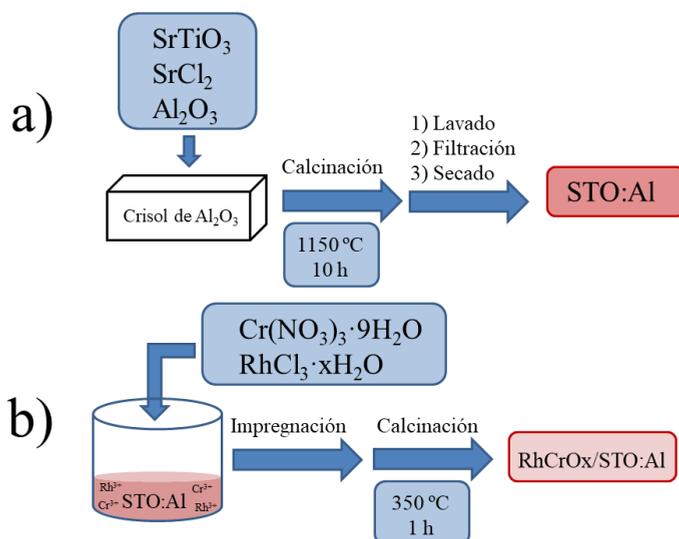
Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, el uso de NPs metálicas u óxidos metálicos soportados en grafenos conteniendo defectos da como resultado fotocatalizadores muy convenientes para la ruptura del agua usando luz solar.¹⁻³ En estos capítulos se ha determinado que el G no sólo actúa como soporte de las NPs, sino que existe una fuerte interacción entre las NPs y el G que favorece la separación de cargas y aumenta de manera notable la actividad fotocatalítica de estos materiales.^{4, 5} En una búsqueda de nuevos materiales que puedan ser soportados sobre G y que ayuden a incrementar la eficiencia de la ruptura fotocatalítica del agua, aparecieron en la literatura una serie de estudios de Domen y colaboradores donde describen la actividad fotocatalítica del titanato de estroncio (SrTiO₃) dopado con aluminio y conteniendo nanopartículas de un óxido mixto de rodio y cromo (RhCrO_x) para la ruptura fotocatalítica del agua por luz solar.^{6, 7}

La síntesis de la perovskita de SrTiO₃ dopada con Al se lleva a cabo partiendo de SrTiO₃, que funde en presencia de SrCl₂ (proceso denominado “flujo”) y alúmina (Al₂O₃), que actúa como agente dopante, a temperaturas cercanas a los 1000 °C. En estas condiciones los precursores se encuentran fundidos y los iones poseen gran movilidad, produciéndose una cierta incorporación de iones Al³⁺ en la estructura del SrTiO₃ con la formación de un sólido que conserva la estructura de perovskita. El Esquema 5.1 muestra la estructura tipo perovskita que presenta el SrTiO₃. Estudios posteriores han mejorado ligeramente la eficiencia fotocatalítica de este material mediante el dopaje adicional con otros elementos, siendo sin embargo estas mejoras mucho menores en comparación con la actividad del SrTiO₃ dopado con aluminio (STO:Al).⁷



Esquema 5.1. Estructura tipo perovskita del SrTiO_3 .

Para que la eficiencia del fotocatalizador STO:Al sea máxima, ha sido necesario introducir NPs de un óxido mixto de Rh y Cr (RhCrO_x).⁸ Estas NPs se introducen una vez obtenido el STO:Al por co-impregnación con disoluciones acuosas de las sales de estos metales y posterior calcinación al aire a temperaturas de $350\text{ }^\circ\text{C}$.⁸ El Esquema 5.2 ilustra el proceso de obtención de este fotocatalizador.



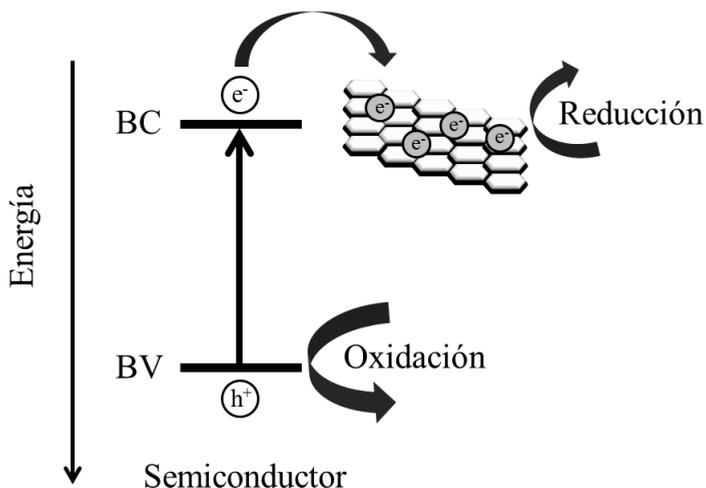
Esquema 5.2. Proceso de obtención del fotocatalizador $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$

Mejora de la eficiencia en la ruptura fotocatalítica del agua por titanato de estroncio (SrTiO₃) mediante la adición de grafenos con defectos

Los últimos estudios reportados por el grupo de Domen indican que la eficiencia del fotocatalizador STO:Al con los agentes dopantes (RhCrO_x/STO:Al) para la transformación de la luz solar en energía química con liberación de H₂ es de 1.3 mmol H₂/h. Además, la fotorrespuesta para este material indica que la eficiencia cuántica de generación de H₂ para luz UV de 365 nm es del 56 %.⁶ De esta manera, los resultados disponibles sobre la actividad fotocatalítica del RhCrO_x/STO:Al colocan a este material entre los sólidos más eficientes para promover la ruptura fotocatalítica del agua en H₂ y O₂.

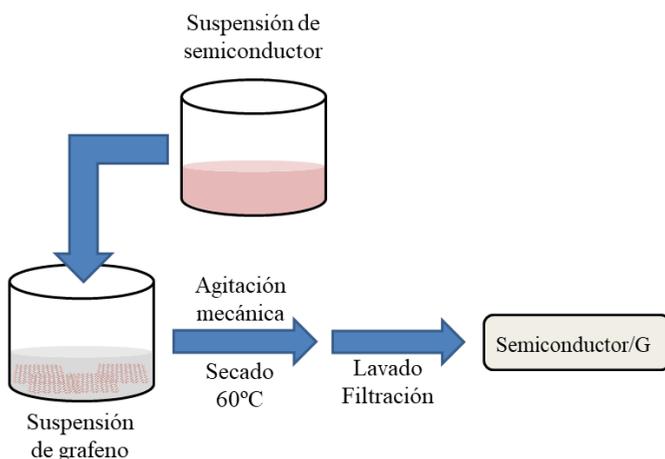
En contraste a lo habitualmente descrito en la literatura, en los Capítulos 3 y 4 se ha determinado que el grafeno con defectos posee actividad fotocatalítica intrínseca para procesos de ruptura fotocatalítica del agua y que la presencia de pequeñas cantidades de óxido metálico o de NPs metálicas mejora ostensiblemente su actividad fotocatalítica.^{4,5} En otras palabras, cuando el material predominante es el grafeno, proporciones menores de óxidos metálicos o NPs metálicas aumentan la eficiencia del proceso fotocatalítico.

El mecanismo generalmente aceptado por el cual el grafeno mejora el proceso fotocatalítico es la migración de electrones de la capa de conducción del semiconductor al grafeno. La elevada movilidad de los electrones en el grafeno determina que, una vez producida esta migración, el electrón se deslocalice por la lámina de grafeno. De esta manera, la presencia de grafeno en contacto íntimo con un semiconductor favorece el proceso de separación de cargas fotoinducido al abrir una etapa alternativa a la recombinación directa hueco-electrón (h⁺-e⁻) en el semiconductor.^{9, 10} El Esquema 5.3 ilustra el mecanismo generalmente aceptado para racionalizar la influencia positiva que la presencia de grafeno puede tener en un proceso fotocatalítico.



Esquema 5.3. Influencia positiva del grafeno en un proceso fotocatalítico.

Aunque existen diferentes procedimientos para la adición de semiconductor al grafeno, uno de los más empleados consiste en suspender en una fase líquida, generalmente acuosa, partículas del semiconductor y grafeno permitiendo el contacto entre ambos materiales.¹¹ Finalmente, se recoge el sólido en suspensión mediante deposición, centrifugación o filtración. El Esquema 5.4 ilustra una forma general para incorporar semiconductores a grafeno.

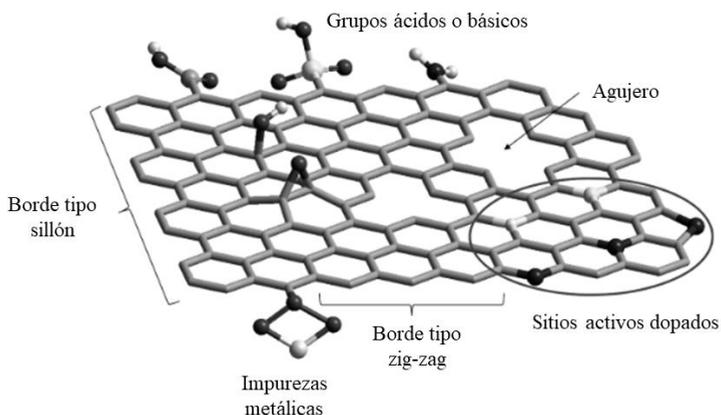


Esquema 5.4. Procedimiento general para incorporar un semiconductor al grafeno.

Mejora de la eficiencia en la ruptura fotocatalítica del agua por titanato de estroncio (SrTiO₃) mediante la adición de grafenos con defectos

Aunque la influencia positiva del grafeno sobre los procesos fotocatalíticos en gran número de semiconductores se encuentra suficientemente documentada, no existen datos para el caso del RhCrO_x/STO:Al, que se ha descrito como el más eficiente hasta la fecha. Especialmente, sería de interés establecer si la eficiencia de la ruptura fotocatalítica del agua por la acción del RhCrO_x/STO:Al se puede mejorar en presencia de grafeno. Es de interés además determinar cuál es el porcentaje de aumento de esta eficiencia y la influencia de los defectos asociados al grafeno en la generación de H₂.

En este sentido, la mayoría de los grafenos que han sido empleados en fotocatalisis corresponden a un tipo denominado óxido de grafeno reducido (rGO, de sus siglas en inglés; *reduced graphene oxide*). En una serie de trabajos pioneros en el área, Kamat y colaboradores establecieron que la irradiación de TiO₂ en contacto con óxido de grafeno (GO, de sus siglas en inglés; *graphene oxide*) provoca la reducción parcial de este óxido de grafeno dando lugar al rGO.¹² Mientras que el grafeno ideal contiene exclusivamente átomos de carbono con hibridación sp² y geometría hexagonal, existen gran número de materiales a base de grafeno que se apartan de la estructura del grafeno ideal debido a la presencia de defectos. Además de la existencia de varias capas en el material, otros defectos habituales en materiales a base de grafeno son vacantes de átomos de carbono, presencia de agujeros en la red, presencia de heteroátomos como O y/o N y la presencia de anillos de cinco y siete miembros. El Esquema 5.5 ilustra defectos habituales que se pueden encontrar en materiales a base de grafeno.



Esquema 5.5. Representación de los defectos presentes en una lámina de grafeno.¹³

En relación con los diferentes tipos de grafeno conteniendo defectos, y tal como se ha indicado en los capítulos anteriores, nuestro grupo de investigación ha venido describiendo la preparación de una serie de grafenos con defectos provenientes de la biomasa. Estos grafenos se caracterizan por la presencia de un contenido de oxígeno residual inferior al 10 %, la posible presencia de otros heteroátomos tales como N, P o S o la presencia de agujeros por la evolución de CO_2 y/o CO . Además, se ha descrito la actividad fotocatalítica intrínseca de algunos de estos materiales para la reacción de ruptura del agua.¹⁴⁻¹⁸ En este sentido, es de interés determinar si este tipo de grafenos con defectos son capaces de aumentar la actividad fotocatalítica de semiconductores inorgánicos y comparar la eficiencia de estos grafenos defectuosos con la de otros tipos de grafenos empleados previamente en la literatura así como de otros grafenos comerciales.

Así pues, teniendo en cuenta la eficiencia intrínseca descrita para el STO y los grafenos dopados en la reacción de ruptura del agua y la sinergia de las heterouniones, sería de interés determinar la actividad fotocatalítica de un material híbrido combinando ambos componentes. En este contexto, el presente capítulo va encaminado a estudiar la actividad fotocatalítica de grafenos con defectos provenientes de la pirólisis de precursores de la biomasa combinados con SrTiO_3 convenientemente dopado con Al y conteniendo un óxido mixto de

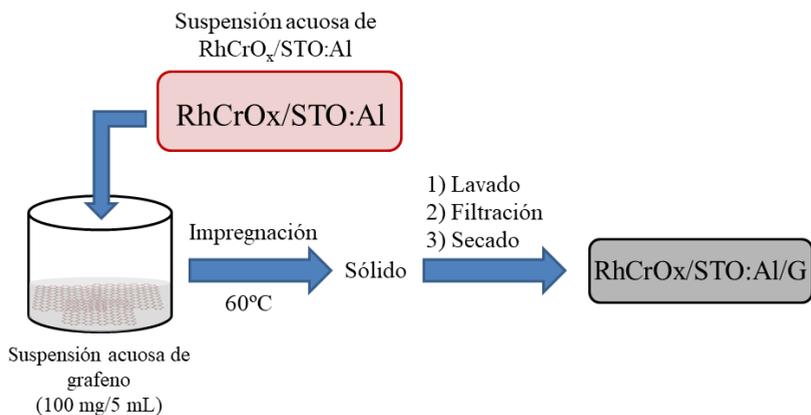
Mejora de la eficiencia en la ruptura fotocatalítica del agua por titanato de estroncio (SrTiO_3) mediante la adición de grafenos con defectos

RhCrO_x . Se compararán los resultados obtenidos con la influencia que en el proceso fotocatalítico ejerce un grafeno comercial (Strem Chemicals). Los datos que se van a presentar muestran que la adición de pequeñas cantidades de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ a los distintos grafenos promueve la actividad fotocatalítica para la ruptura del agua, mientras que la concentración y naturaleza de los defectos en las láminas de grafeno juegan un papel fundamental en esta actividad.

5.2. Resultados y discusión.

5.2.1. Preparación y caracterización de los fotocatalizadores

La preparación de los materiales híbridos conteniendo predominantemente grafeno con defectos y el semiconductor inorgánico $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ se llevó a cabo tal como se indica en el Esquema 5.6. Brevemente, la muestra de grafeno se dispersa en la mínima cantidad de agua (100 mg grafeno/5 mL) mediante el empleo de ultrasonidos. A esta suspensión en agitación mecánica (200 rpm) se le añade en pequeñas porciones una dispersión de semiconductor en agua (entre 0.5-10 mg de semiconductor en 20 mL de agua). La mezcla se calienta a temperatura de 60 °C de manera que el agua del medio se evapora lentamente. Este procedimiento es una variante de la impregnación procurando mantener al mínimo la cantidad de agua dispersante que, no obstante, permita la agitación. Terminada la adición del $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ sobre la muestra de grafeno, la suspensión se lleva a sequedad, recogiendo un polvo que se somete a lavado con agua destilada y filtración.



Esquema 5.6. Procedimiento experimental para la preparación de materiales a base de grafeno conteniendo RhCrO_x/STO:Al.

Siguiendo este procedimiento se prepararon tres muestras donde el RhCrO_x/STO:Al se encuentra disperso en pequeñas proporciones en distintas muestras de grafeno. En una de ellas el grafeno con defectos proviene de la pirólisis del quitosano, que se sabe que contiene N y O como elementos dopantes (RhCrO_x/STO:Al/N-G). Una segunda muestra contiene la perovskita semiconductor en contacto con grafeno con defectos proveniente de la pirólisis del ácido algínico (RhCrO_x/STO:Al/G). Una tercera contiene el SrTiO₃ en las mismas proporciones disperso en una muestra de grafeno comercial (RhCrO_x/STO:Al/comG). Las tres muestras se prepararon con el mismo contenido en peso de RhCrO_x/STO:Al.

Los espectros Raman de los diferentes grafenos se muestran en la Figura 5.1. Como puede observarse, existen dos picos principales a 1350 y 1590 cm⁻¹ que se pueden identificar claramente en las tres muestras y que son atribuidos a las bandas características D y G, respectivamente, típicas de materiales gráfenicos. Por comparación, la muestra de grafeno comercial (comG) muestra picos D y G mucho más estrechos y definidos. Además, mientras que las muestras procedentes de la pirólisis de ácido algínico (G) y quitosano (N-G) presentan una banda amplia entre 2500 y 3200 cm⁻¹, la muestra de grafeno comercial (comG) presenta un pico muy estrecho centrado a 2700 cm⁻¹

Mejora de la eficiencia en la ruptura fotocatalítica del agua por titanato de estroncio (SrTiO_3) mediante la adición de grafenos con defectos

correspondiente a la banda 2D. Esto indica que la muestra comG contiene muchos menos defectos y está constituida principalmente por grafeno de unas pocas capas, mientras que las muestras G y N-G contienen una mayor densidad de defectos y tienen una configuración multi-capa.

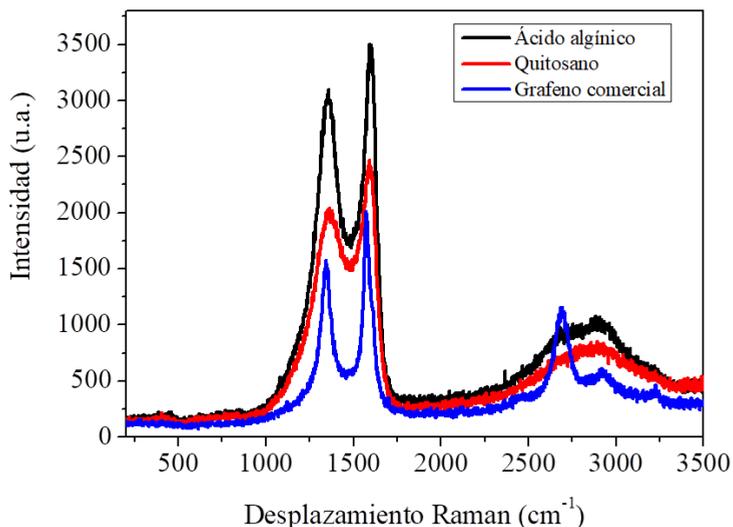


Figura 5.1. Espectro Raman de las muestras $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/G}$, $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ y $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/comG}$ registrado por excitación con un láser de 514 nm.

A fin de cuantificar el porcentaje de heteroátomos en la red de los diferentes grafenos, se llevó a cabo el análisis elemental de las muestras G, N-G y comG. Los análisis revelaron que la muestra de G contenía O y N en un 9.28 y un 0.96 % en peso, respectivamente. El N-G también presentaba átomos de O y N, pero en un 8.27 y un 6.43 % en peso, respectivamente. Finalmente, el análisis elemental de la muestra comG mostró un contenido de O del 13.68 % en peso mientras que se obtuvo una cantidad de N despreciable.

Los análisis por ICP-OES confirmaron la presencia de Rh, Cr, Sr, Ti y Al en el co-catalizador de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$, obteniendo un 0.4 % en peso de Rh y Cr y un 0.005 % en peso de Al. Además, la carga final de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ en los tres diferentes grafenos se determinó en base a

Capítulo 5

los datos obtenidos por ICP-OES alcanzando una concentración aproximada del 1 % en peso en cada una de las tres muestras .

La Figura 5.2 muestra una imagen representativa de N-G conteniendo $\text{RhCrO}_x/\text{STO}:\text{Al}$ al 1 % en peso y un mapeo elemental obtenido por análisis elemental EDX.

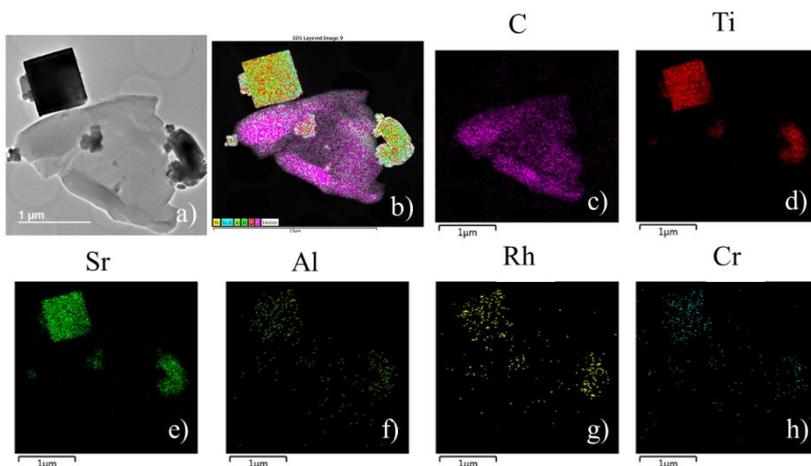


Figura 5.2. (a) Imagen de HRTEM de una lámina de N-G cargada con un 1 % de nanopartículas de $\text{RhCrO}_x/\text{STO}:\text{Al}$ y (b-h) mapeos elementales de la imagen en (a) de los distintos elementos presentes en la muestra.

En esta Figura 5.2a se pueden distinguir las hojas de grafeno mostrando una morfología laminar, así como las arrugas características que se derivan de la flexibilidad de este material. El tamaño medio de estas láminas es de 2 μm aproximadamente. También pueden observarse perfectamente las partículas de $\text{RhCrO}_x/\text{STO}:\text{Al}$ en contacto íntimo con las láminas de grafeno debido a que presentan un mayor contraste como consecuencia del mayor peso atómico de sus elementos en comparación con el carbono. La distribución de tamaños de las partículas de $\text{RhCrO}_x/\text{STO}:\text{Al}$ es muy amplia, abarcando desde los 100 hasta los 800 nm.

El mapeo elemental por EDX permite identificar la distribución de los diferentes elementos detectados en la muestra observada por HRTEM. La distribución de elementos confirma que la partícula que exhibe

Mejora de la eficiencia en la ruptura fotocatalítica del agua por titanato de estroncio (SrTiO₃) mediante la adición de grafenos con defectos

morfología laminar está compuesta básicamente por átomos de C, y por tanto se corresponde con el grafeno, mientras que las otras partículas corresponden al RhCrO_x/STO:Al. Además, el mapeo elemental confirma la presencia de átomos de Al, Cr y Rh que se encuentran homogéneamente distribuidos sobre las partículas de SrTiO₃ (Figura 5.2b-5.2h).

5.2.2. Medidas fotocatalíticas

La ruptura fotocatalítica del agua se llevó a cabo mediante irradiación UV-Vis con una lámpara de Xe de 300 W, dispersando las distintas muestras en agua MilliQ a la concentración de 1 mg/mL y purgando exhaustivamente con argón la atmósfera para eliminar todo el O₂ presente en el fotorreactor. La Figura 5.3 muestra una fotografía del montaje experimental empleado en el proceso.



Figura 5.3. Fotografía del montaje experimental empleado en la ruptura fotocatalítica del agua por RhCrO_x/STO:Al depositado sobre diferentes tipos de grafenos con defectos.

La evolución de los gases generados en función del tiempo bajo la irradiación de suspensiones acuosas de los tres distintos materiales se muestra en la Figura 5.4. Conviene recordar que en todos los

experimentos descritos en este capítulo no se utiliza ningún tipo de agente sacrificial donador de electrones. Se llevaron a cabo experimentos de control utilizando G, N-G y comG como fotocatalizadores para la ruptura del agua, en ausencia de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$. En estas condiciones, las cantidades de H_2 y O_2 observadas estuvieron dentro del límite de detección del aparato, pero fueron 5 órdenes de magnitud inferiores a las observadas cuando el co-catalizador $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ está depositado sobre los diferentes grafenos. Del mismo modo, otro experimento de control utilizando como fotocatalizador la cantidad de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ presente en los materiales híbridos (0.2 mg) no permitió la detección de H_2 y O_2 . Adicionalmente, se llevaron a cabo experimentos control en ausencia de luz. Para ello, se cubrió el fotorreactor con una lámina de aluminio mientras se irradiaba desde el exterior. Bajo estas condiciones, ninguno de los fotocatalizadores produjo cantidades detectables de H_2 y O_2 , lo que implica que la actividad catalítica requiere la exposición del fotocatalizador a los fotones.

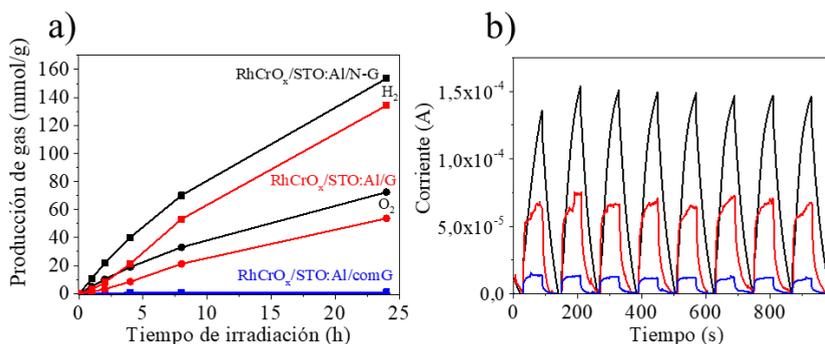


Figura 5.4. (a) Evolución temporal de H_2 (cuadrados) y O_2 (círculos) en mmol por masa total de catalizador utilizando $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}/\text{G}$ (rojo), $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}/\text{N-G}$ (negro) y $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}/\text{comG}$ (azul) bajo irradiación con una lámpara de Xe de 300 W en atmósfera de argón. (b) Medidas de fotocorriente de los fotocatalizadores $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}/\text{G}$ (rojo), $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}/\text{N-G}$ (negro) y $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}/\text{comG}$ (azul) depositados sobre FTO (1,5 cm²). Se llevaron a cabo ocho ciclos consecutivos de 60 s de encendido-apagado de la radiación UV-Vis procedente de una lámpara de Xe de 300 W (1298 W/m²) mientras se registraban los valores de fotocorriente.

Mejora de la eficiencia en la ruptura fotocatalítica del agua por titanato de estroncio (SrTiO_3) mediante la adición de grafenos con defectos

Como puede observarse en la Figura 5.4a, únicamente las muestras basadas en grafenos con defectos ($\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/G}$ y $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$) mostraron actividad fotocatalítica para la reacción de ruptura del agua, observándose en ambos casos la producción simultánea de O_2 y H_2 en cantidades estequiométricas. En contraste, la muestra basada en grafeno comercial ($\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/comG}$) presentó una actividad fotocatalítica despreciable en las mismas condiciones. Estos resultados están en consonancia con otros precedentes de la literatura que muestran que la actividad fotocatalítica en grafenos con defectos surge a partir de la presencia de elementos dopantes o defectos en la red, siendo los grafenos ideales (entendiéndose por ideales aquellos que contienen una concentración muy baja o prácticamente despreciable de defectos) los que presentan una menor actividad fotocatalítica.^{19, 20}

La producción de H_2 y O_2 tras 24 h de reacción utilizando $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ como fotocatalizador fue de 153.6 mmol/g y 72.4 mmol/g, respectivamente. Sin embargo, bajo las mismas condiciones de reacción el fotocatalizador $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/G}$ dio lugar a unas producciones más bajas de H_2 y O_2 de 134.2 y 53.7 mmol/g, respectivamente. Cabe destacar que la carga de co-catalizador $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ fue del 1 % en peso en todos los casos y que todos los fotocatalizadores fueron sometidos a las mismas condiciones de reacción, por tanto la mejora en la actividad fotocatalítica del material $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ sólo puede ser atribuida a las diferencias en la composición entre los distintos grafenos, siendo el N-G aquel que presenta un mayor contenido de N en la estructura grafénica, concretamente un 6.43 % frente al 0.96 % del G y la ausencia de N en la muestra de grafeno comercial. En estudios previos se ha descrito la evolución de H_2 a partir de agua utilizando grafenos dopados con N, P y/o S como fotocatalizadores en presencia de agentes sacrificiales donadores de electrones (metanol, trietanolamina, etc.). En ellos se ha demostrado que la producción de H_2 se ve afectada por la concentración de heteroátomos en el grafeno, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo.^{15, 18, 20} Se ha propuesto en base a cálculos teóricos que la apertura del ancho de banda del grafeno

aumenta con el contenido en N hasta un cierto valor de alrededor del 10 %, y a partir del cual mayores incrementos en la cantidad de N no deberían tener un efecto significativo adicional.²¹ De acuerdo a estos cálculos teóricos, es en el rango entre 0 y 10 % en peso donde deberían observarse las mayores diferencias en la actividad fotocatalítica de los distintos grafenos dopados con N, estando los resultados del presente capítulo en buen acuerdo con estas predicciones.

La actividad fotocatalítica de las tres muestras se correlacionó con medidas de fotorrespuesta. Para ello, se fabricaron tres fotoelectrodos depositando idénticas cantidades de fotocatalizador en sustratos transparentes de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) (ver el Capítulo 8 de Sección Experimental para consultar los detalles del procedimiento). Los resultados de las medidas de fotorrespuesta se presentan en la Figura 5.4b.

La fotocorriente obtenida en las tres muestras sigue la misma tendencia observada en la actividad fotocatalítica que describe la Figura 5.4a. Aunque todos los fotoelectrodos presentaron una estabilidad considerable tras 8 ciclos consecutivos, los perfiles temporales muestran diferencias significativas en función del fotocatalizador. Así, mientras que el material $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/comG}$ presenta la fotocorriente menor, este alcanzó su valor de máxima corriente en el menor período de tiempo. $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$, el cual exhibe la mejor fotorrespuesta, presenta un crecimiento gradual en la corriente, alcanzando el máximo valor justo antes de apagar la irradiación. A partir de este momento, el descenso en el valor de la corriente no fue instantáneo sino gradual. Este fenómeno está relacionado con procesos de transferencia y acumulación de carga en el fotoelectrodo. De esta manera, bajo irradiación del fotoelectrodo se genera una separación de cargas que en un primer momento genera una baja movilidad de cargas y, por lo tanto, la corriente sólo fluye tras un período inicial de irradiación. En otras palabras, el fotoelectrodo actúa inicialmente como un condensador, acumulando cargas antes de comportarse como un fotoelectrodo. Por el contrario, después de apagar la irradiación, la descarga del condensador es gradual de manera que proporciona corriente incluso en ausencia de luz. Dado que todos los electrodos

Mejora de la eficiencia en la ruptura fotocatalítica del agua por titanato de estroncio (SrTiO₃) mediante la adición de grafenos con defectos

fueron preparados en idénticas condiciones, este comportamiento capacitativo debería ser atribuido a las propiedades intrínsecas de RhCrO_x/STO:Al/N-G, que son diferentes a las de las otras dos muestras bajo estudio, reflejando de nuevo la influencia de la composición y el contenido de N en el comportamiento fotocatalítico y fotoelectroquímico.

A fin de conocer la naturaleza y el tiempo de vida de los estados de separación de carga fotoinducidos, también se llevaron a cabo experimentos de espectroscopía de absorción transiente con dispersiones de RhCrO_x/STO:Al/N-G, RhCrO_x/STO:Al y N-G en acetonitrilo a la concentración de 0.1 mg/mL. Todas las muestras se excitaron a 355 nm con un láser de Nd:YAG y las cinéticas de decaimiento de los estados excitados se monitorizaron a 440 nm. Los resultados se presentan en la Figura 5.5. El decaimiento del estado excitado del RhCrO_x/STO:Al mostró un comportamiento mono-exponencial con un tiempo de vida de 389 ns. Por otro lado, la cinética de decaimiento del estado excitado del N-G presentó un comportamiento bi-exponencial, mostrando una componente rápida con un tiempo de vida de 345 ns y una componente lenta con un tiempo de vida de 3.41 μs, tal como se ha descrito previamente.²² El comportamiento de la cinética de decaimiento del estado excitado del RhCrO_x/STO:Al/N-G también siguió una función bi-exponencial con una componente rápida de 345 ns. Sin embargo, la componente lenta mostró un tiempo de vida extendido de 22.06 μs. Esto indica, por un lado, que los estados excitados observados en el material RhCrO_x/STO:Al/N-G corresponden principalmente al N-G. No es un resultado sorprendente dado que la cantidad de N-G respecto a RhCrO_x/STO:Al es mucho mayor. También los espectros de absorción transitorios de RhCrO_x/STO:Al/N-G y N-G, consistiendo en una absorción continua a lo largo de todo el rango de longitudes de onda, son similares entre sí y a su vez distintos al de RhCrO_x/STO:Al, medidos a 1 μs y 200 ns, respectivamente (Figura 5.5b). Lo que es importante desde el punto de vista de la actividad fotocatalítica es que el tiempo de vida de la componente lenta del decaimiento de los estados excitados de RhCrO_x/STO:Al/N-G presenta una extensión en su tiempo

de vida, indicando que cuando el co-catalizador RhCrO_x/STO:Al está en contacto íntimo con el N-G, los estados de separación de cargas aumentan su tiempo de vida media.

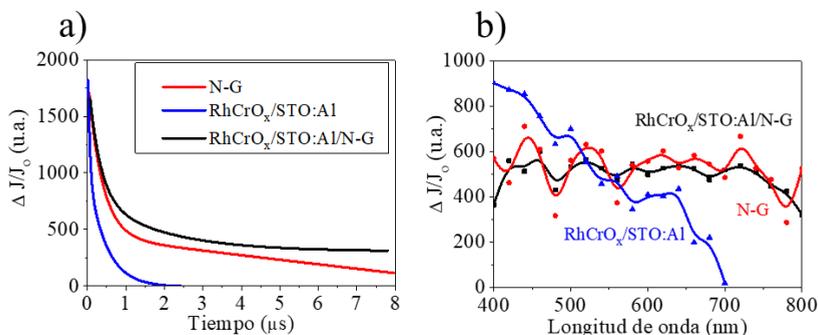


Figura 5.5. (a) Decaimiento de la absorción de estados transitorios y (b) espectros de RhCrO_x/STO:Al/N-G (negro), RhCrO_x/STO:Al (azul) y N-G (rojo). Longitud de onda de excitación 355 nm. Decaimientos de estados transitorios monitorizados a 440 nm. Espectros de absorción transitorios de RhCrO_x/STO:Al/N-G y N-G adquiridos a 1 μ s y espectro de absorción transitoria de RhCrO_x/STO:Al adquirido a 200 ns.

A la vista de los resultados anteriores que muestran la gran influencia que la naturaleza de los defectos del grafeno ejerce sobre la eficiencia del proceso fotocatalítico y en particular la mejor actividad del grafeno dopado con nitrógeno, se llevaron a cabo estudios posteriores con el material RhCrO_x/STO:Al/N-G. Así pues, con el fin de estudiar la influencia de la concentración del co-catalizador RhCrO_x/STO:Al en la actividad fotocatalítica del material final, se prepararon una serie de muestras de N-G conteniendo diferentes cargas de RhCrO_x/STO:Al desde 0.1 a 5 % y se evaluó su actividad fotocatalítica. Los resultados se muestran en la Figura 5.6.

Mejora de la eficiencia en la ruptura fotocatalítica del agua por titanato de estroncio (SrTiO_3) mediante la adición de grafenos con defectos

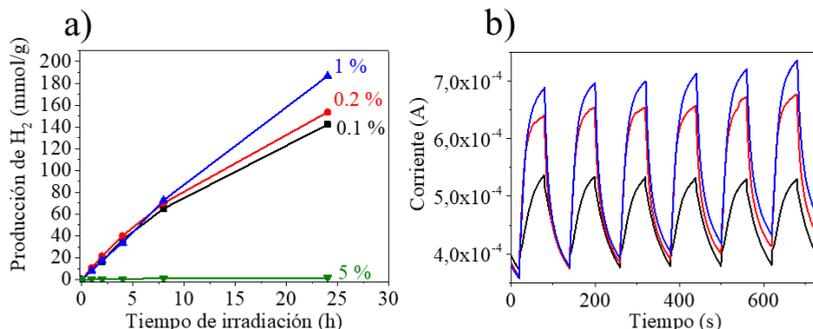


Figura 5.6. (a) Evolución de H_2 utilizando el fotocatalizador $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ conteniendo diferentes concentraciones de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$. Los fotocatalizadores se dispersaron mediante sonicación a la concentración de 1 mg/mL en agua previamente purgada con argón y fueron irradiados bajo luz UV-Vis proveniente de una lámpara de Xe (1113 W/m^2). La masa total de fotocatalizador fue de 25 mg. (b) Medidas de fotocorriente utilizando el fotocatalizador $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ depositado sobre FTO a diferentes intensidades de luz: 1298 (negro), 1790 (rojo) y 3341 W/m^2 .

Como puede observarse, la actividad fotocatalítica de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ aumentó con la carga de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ hasta un 1 % en peso. Mayores incrementos en la carga de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ sobre el N-G produjeron un efecto negativo sobre la reacción, disminuyendo la actividad hasta valores de H_2 varios órdenes de magnitud inferiores en el caso de fotocatalizadores con un 5 % en peso de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$. Este comportamiento es típico para un mecanismo en el cual $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ actúa como co-catalizador, incrementando la actividad del N-G hasta el momento en que la mayoría de los portadores de carga fotogenerados han sido atrapados por el co-catalizador. A partir de este punto, mayores cargas de co-catalizador son perjudiciales debido a efectos negativos tales como recombinación de cargas, agregación o un recubrimiento excesivo de la superficie.

A fin de estudiar la fotorrespuesta del $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ en función de la intensidad de la luz, se prepararon fotoelectrodos de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ soportados sobre FTO con una concentración de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ al 1 % en peso y se expusieron a irradiación a diferentes intensidades de luz. Como puede verse en la Figura 5.6b, la

fotocorriente medida en los fotoelectrodos de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ aumenta con la potencia de la radiación, aunque no de forma lineal. Así, mientras que el paso desde 1298 W/m^2 a 1790 W/m^2 aumenta la intensidad de corriente proporcionalmente, aumentos superiores hasta los 3341 W/m^2 sólo mejoran mínimamente la fotocorriente. Este hecho está relacionado con la saturación de la fotorrespuesta, indicando que existe una cantidad limitada de portadores de carga en el material y que una vez todos estos han sido generados, un incremento en la intensidad de la luz incidente no produce un efecto adicional sobre la fotocorriente. En todo caso, estos resultados confirman la estabilidad de la respuesta de los fotoelectrodos en ciclos sucesivos de encendido y apagado, así como el comportamiento capacitivo de los mismos.

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa del $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$, el N-G y el $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ conteniendo 1 % en peso de co-catalizador se muestran en la Figura 5.7. Como puede observarse, el espectro de absorción del $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ es el resultado de la combinación de los espectros del N-G y del $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$. Cabe destacar que, a pesar de la baja proporción de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ depositado sobre el N-G, la banda prominente entre 280 y 380 nm atribuible al semiconductor dopado es todavía visible cuando este material se encuentra soportado sobre las láminas de grafeno. No obstante, esta contribución del $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ a la absorción de luz en la región del UV lejano no debería influir demasiado a la actividad fotocatalítica bajo la irradiación con lámpara de Xe, puesto que la emisión de esta lámpara comienza a 320 nm y continúa hacia la región del IR.

Mejora de la eficiencia en la ruptura fotocatalítica del agua por titanato de estroncio (SrTiO_3) mediante la adición de grafenos con defectos

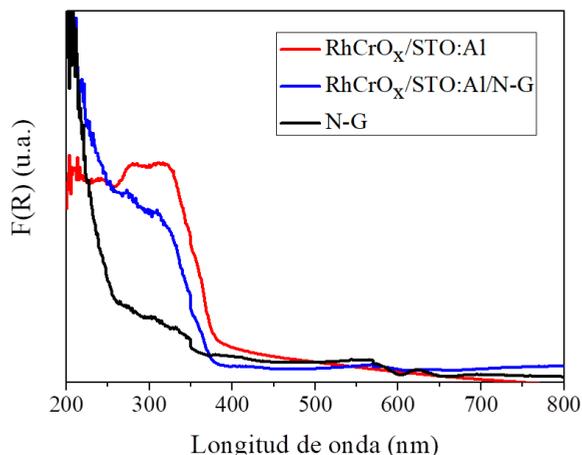


Figura 5.7. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ (rojo), $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ (azul) y N-G (negro).

El rendimiento cuántico de los tres fotocatalizadores fue calculado en base a la producción de H_2 irradiando con luz monocromática de 360 nm, obteniéndose unos resultados de 0.67, 0.17 y 0.03 % para el $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$, el $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/G}$ y el $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/comG}$, respectivamente. Estos valores son comparables a otras eficiencias para la conversión de hidrógeno reportadas en la literatura para la ruptura fotocatalítica del agua con generación estequiométrica de H_2 y O_2 .

Finalmente, se estudió la estabilidad del fotocatalizador $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ llevando a cabo una serie consecutiva de ciclos fotocatalíticos de ruptura de agua. En estos ciclos, el fotocatalizador $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$ se encuentra suspendido en agua Milli-Q y tras cuatro horas de irradiación se miden los gases generados, se purga la atmósfera del reactor a fin de eliminar el H_2 y el O_2 formados en el proceso y se somete al material a un nuevo ciclo de irradiación. Los resultados sobre la estabilidad del fotocatalizador tras cuatro ciclos consecutivos se muestran en la Figura 5.8. En ella se observa que ocurre una pequeña disminución de la actividad tras el primer uso en base a la

producción de H_2 y O_2 a las 4 horas. A partir de este segundo uso la actividad parece mantenerse constante en los siguientes ciclos de reutilización. Respecto al O_2 generado en el proceso, la evolución sigue aproximadamente la reacción estequiométrica esperada, apartándose en mayor medida de la relación esperada en el primer uso, donde se observa menos O_2 del teóricamente esperable en base a la producción de H_2 . En los ciclos sucesivos la relación estequiométrica entre H_2 y O_2 mejora, ajustándose prácticamente a la teórica en el cuarto uso.

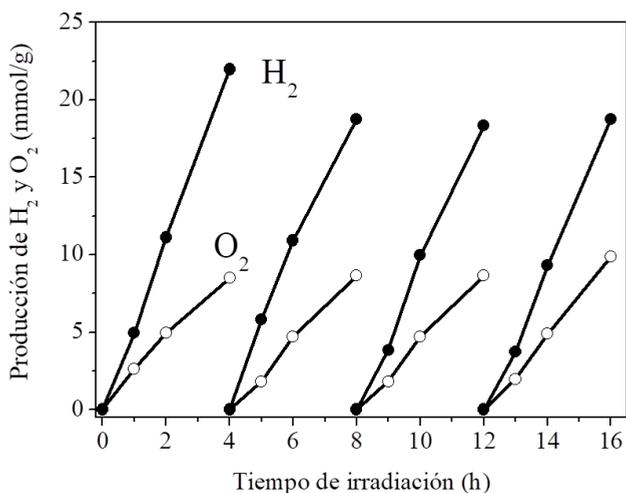


Figura 5.8. Evolución de H_2 (círculos negros) y O_2 (círculos blancos) utilizando el fotocatalizador $RhCrO_x/STO:Al/N-G$ dispersado en agua MilliQ a la concentración de 1 mg/mL bajo irradiación con una lámpara de Xe (1113 W/m^2) tras varios ciclos. La masa total de fotocatalizador fue de 25 mg.

5.3. Conclusiones

El presente capítulo ha mostrado que los materiales híbridos formados por grafenos con defectos y RhCrO_x/STO:Al son fotocatalizadores capaces de promover la ruptura fotocatalítica del agua en H₂ y O₂. De entre los grafenos ensayados, el más eficiente es el que proviene de la pirólisis de quitosano y contiene un porcentaje en torno al 6 % de nitrógeno en su composición. El material RhCrO_x/STO:Al/N-G exhibió la mayor actividad fotocatalítica alcanzando 153 mmol/g de H₂ y 74 mmol/g de O₂ tras 24 h de irradiación con luz UV-Vis. Así mismo, bajo irradiación con luz monocromática de 360 nm se registró un rendimiento cuántico para la generación de H₂ de 0.67 %. En contraste, la actividad fotocatalítica del grafeno comercial, conteniendo el mismo porcentaje de co-catalizador RhCrO_x/STO:Al pero sin N en su estructura, es significativamente inferior. La optimización del contenido de RhCrO_x/STO:Al sobre el N-G indica que cantidades pequeñas de este semiconductor dopado (1 % en peso) son suficientes para promover la actividad fotocatalítica en grafenos con defectos. En contraste, cantidades superiores de RhCrO_x/STO:Al son desfavorables por lo que respecta a la eficiencia del proceso. El material RhCrO_x/STO:Al/N-G ha demostrado ser estable en una serie consecutiva de cuatro ciclos fotocatalíticos así como ciclos sucesivos de fotorrespuesta. Los electrodos de RhCrO_x/STO:Al/N-G presentan un comportamiento capacitativo notable que indica la existencia de procesos de carga y descarga del electrodo que actúa como un condensador. En general, los resultados obtenidos confirman que cantidades pequeñas de un semiconductor soportado sobre grafenos dopados con N son suficientes para promover en estos materiales la actividad fotocatalítica para la ruptura del agua en H₂ y O₂.

5.4. Referencias

1. X.-J. Lv, W.-F. Fu, H.-X. Chang, H. Zhang, J.-S. Cheng, G.-J. Zhang, Y. Song, C.-Y. Hu and J.-H. Li, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 1539-1546.
2. L. Li, L. Yu, Z. Lin and G. Yang, *ACS applied materials & interfaces*, 2016, **8**, 8536-8545.
3. A. K. Agegnehu, C.-J. Pan, J. Rick, J.-F. Lee, W.-N. Su and B.-J. Hwang, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 13849-13854.
4. D. Mateo, I. Esteve-Adell, J. Albero, A. Primo and H. García, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **201**, 582-590.
5. D. Mateo, I. Esteve-Adell, J. Albero, J. F. S. Royo, A. Primo and H. Garcia, *Nature communications*, 2016, **7**, 11819.
6. Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriyama, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome and M. Katayama, *Joule*, 2018, **2**, 509-520.
7. T. H. Chiang, H. Lyu, T. Hisatomi, Y. Goto, T. Takata, M. Katayama, T. Minegishi and K. Domen, *ACS Catalysis*, 2018, **8**, 2782-2788.
8. K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, *Nature*, 2006, **440**, 295.
9. L. Jia, D.-H. Wang, Y.-X. Huang, A.-W. Xu and H.-Q. Yu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 11466-11473.
10. Q. Xiang, J. Yu and M. Jaroniec, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 7355-7363.
11. Y. Park, S.-H. Kang and W. Choi, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 9425-9431.
12. G. Williams, B. Seger and P. V. Kamat, *ACS nano*, 2008, **2**, 1487-1491.
13. S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. Garcia, *Chemical reviews*, 2014, **114**, 6179-6212.
14. A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez, J. M. Delgado and H. García, *Chemical communications*, 2012, **48**, 9254-9256.
15. C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari and H. Garcia, *Chemistry—A European Journal*, 2014, **20**, 187-194.
16. A. Dhakshinamoorthy, A. Primo, P. Concepcion, M. Alvaro and H. Garcia, *Chemistry—A European Journal*, 2013, **19**, 7547-7554.

Mejora de la eficiencia en la ruptura fotocatalítica del agua por titanato de estroncio (SrTiO₃) mediante la adición de grafenos con defectos

17. A. Dhakshinamoorthy, M. Latorre-Sanchez, A. M. Asiri, A. Primo and H. Garcia, *Catalysis Communications*, 2015, **65**, 10-13.
18. M. Latorre-Sánchez, A. Primo and H. García, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**, 11813-11816.
19. T. F. Yeh, C. Y. Teng, S. J. Chen and H. Teng, *Advanced Materials*, 2014, **26**, 3297-3303.
20. Y. Ito, W. Cong, T. Fujita, Z. Tang and M. Chen, *Angewandte Chemie*, 2015, **127**, 2159-2164.
21. P. Rani and V. Jindal, *RSC Advances*, 2013, **3**, 802-812.
22. H. G. Baldoví, F. Albarracín, M. Álvaro, B. Ferrer and H. García, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 2094-2098.

Capítulo 6

**Metanación fotoasistida usando
como fotocatalizador
nanopartículas de Cu_2O
soportadas sobre grafenos con
defectos**

6.1. Introducción

Como se ha comentado con detalle en capítulos anteriores, la búsqueda de combustibles renovables para transporte y el interés creciente en reducir las emisiones de gases de efecto invernadero han conducido a considerar el uso de CO₂ como reactivo para la preparación de compuestos químicos y combustibles a gran escala.¹⁻³ En este contexto, una de las estrategias más prometedoras para convertir CO₂ es su reducción asistida por luz natural solar como fuente de energía.^{4, 5} Desde el descubrimiento fundamental de Fujishima y Honda⁶, numerosos materiales semiconductores tales como óxidos metálicos, sulfuros metálicos e hidróxidos dobles laminares entre otros, han sido explorados como catalizadores para promover la reducción de CO₂.⁷ Aunque los catalizadores basados en TiO₂ han sido los más ampliamente estudiados debido a su bajo coste y alta estabilidad, su ancho de banda y el alto porcentaje de recombinación de los pares e⁻/h⁺ generados fotoquímicamente han motivado el interés en explorar materiales alternativos y desarrollar estrategias para superar esos inconvenientes, incluyendo sensibilización con colorantes y complejos metálicos⁸ y su modificación con co-catalizadores metálicos.^{9, 10}

Ya se ha descrito anteriormente la estructura del grafeno (G) como constituida por una lámina de un átomo de espesor de átomos de carbono con hibridación sp² y geometría hexagonal. También se ha comentado el interés creciente en los últimos años en este material debido a la combinación de propiedades físicas y químicas que posee tales como elevada área superficial específica, elevada movilidad de carga, estabilidad fotoquímica, etc. Estas propiedades han demostrado ser muy convenientes en el uso de materiales grafénicos como aditivos en sistemas fotocatalíticos¹¹ e incluso como fotocatalizadores sin contener metales.¹² En este contexto, el uso del G como co-catalizador para aumentar la eficiencia de TiO₂, WO₃ y otros óxidos metálicos semiconductores ha sido ampliamente estudiado, particularmente para la reducción fotocatalítica de CO₂.¹¹ Considerando que el G es un semiconductor con ancho de banda cero, su papel en estos sistemas

Capítulo 6

fotocatalíticos, además de como soporte de los componentes fotoactivos,^{13, 14} es el de favorecer la separación de cargas y el de actuar como co-catalizador.^{15, 16} De hecho, se ha demostrado que el tiempo de vida de las cargas generadas fotoquímicamente en varios semiconductores aumenta considerablemente cuando estos están en contacto con el G.¹⁷

Puesto que las eficiencias y las velocidades de conversión en el proceso de fotosíntesis artificial consistente en la reacción altamente endotérmica de CO₂ con H₂O promovida por un sistema fotocatalítico están aún muy lejos de cualquier proceso industrial, y dada la urgencia en la reducción de emisiones de CO₂, uno de los procesos fotocatalíticos alternativos que está atrayendo mucho interés actualmente es la metanación de CO₂ fotoasistida. El hidrógeno requerido en la reacción de metanación sería generado a partir del H₂O por electrolisis usando electricidad obtenida a partir de fuentes renovables y estaría disponible en grandes cantidades puesto que su generación sería una de las formas de almacenar energía eléctrica en aquellos momentos en los que se produzca una mayor producción frente a consumo. La electrolisis del agua a altas densidades de corriente puede llevarse a cabo con eficiencias superiores al 50 %, pero entonces el problema sería almacenar H₂ y, eventualmente, su uso como combustible en el transporte. Esto último requeriría probablemente transformaciones químicas posteriores en compuestos diferentes. Una de estas alternativas sería la reacción de H₂ con CO₂, puesto que el CO₂ estaría ampliamente disponible en plantas convencionales de generación de electricidad y en otros procesos y sería altamente recomendable evitar su emisión a la atmósfera.

La metanación de CO₂, conocida como la reacción de Sabatier, es un proceso exotérmico (Ecuación 6.1) que puede llevarse a cabo catalíticamente a altas velocidades y temperaturas superiores a 350 °C, típicamente entre 450 y 500 °C.¹⁸⁻²⁰ Sin embargo, sería sumamente ventajoso desarrollar una metanación fotoasistida eficiente empleando luz solar natural para el proceso, puesto que esta podría proporcionar la energía necesaria para una implementación de esta reacción a gran escala.

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafenos con defectos



Aunque el uso de materiales basados en carbono tales como el grafeno²¹ y óxido de grafeno²² entre otros (nanotubos de carbono, puntos de carbono, grafitos, etc...) ^{23, 24} ha sido ampliamente estudiado como soportes de nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos en la producción (foto)electrocatalítica de metano y metanol en medio acuoso, la reacción de metanación de CO₂ fotoasistida en fase gas ha sido mucho menos explorada. Sólo recientemente Chai y colaboradores han descrito la preparación de un material híbrido 2D compuesto de óxido de grafeno reducido (rGO) y nitruro de carbono grafitico (g-C₃N₄) para la reacción de metanación de CO₂ fotocatalítica en fase gas, describiéndose en el proceso una velocidad de conversión de 13.93 μmoles/g_{cat.}²⁵

En este capítulo se describe la reacción de metanación fotoasistida en fase gas por reacción de cantidades estequiométricas de CO₂ y H₂ en presencia de nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafeno (Cu₂O/G) a temperaturas inferiores a las que se necesitan en la reacción de Sabatier (≤250 °C). De esta manera se consiguen velocidades de generación de metano de 14.93 mmol/g_{Cu}·h a 250 °C iluminando con una lámpara de Xe de 200 mW/cm². El origen de esta alta velocidad de producción proviene del efecto sinérgico entre las nanopartículas de Cu₂O y el G, donde el G, obtenido por pirólisis de la sal sódica del ácido algínico, soporta nanopartículas de Cu₂O distribuidas homogéneamente y favorece la separación de cargas al migrar los electrones generados en el Cu₂O desde la banda de conducción de este óxido metálico al grafeno.

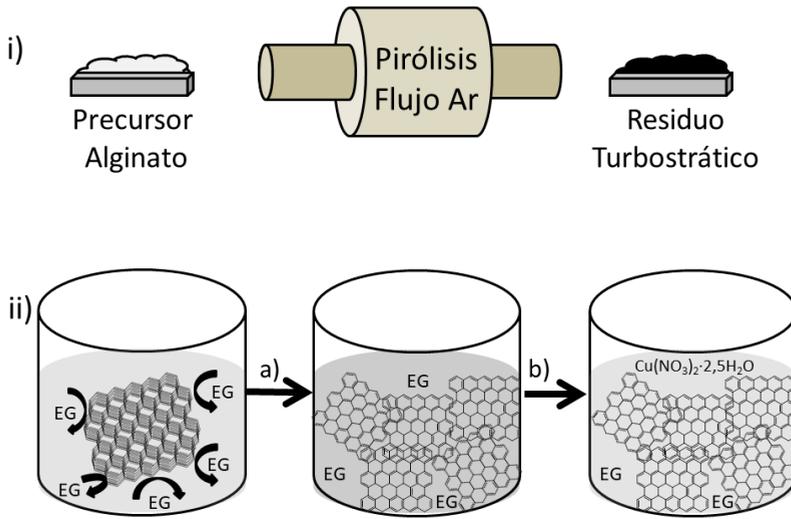
6.2. Resultados y discusión

6.2.1. Preparación y caracterización de los fotocatalizadores

El fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ fue preparado como se ilustra en el Esquema 6.1. Brevemente, el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ fue reducido siguiendo el método conocido como del poliol²⁶ en presencia de láminas de grafeno defectuoso obtenidas por pirólisis de la sal sódica del ácido algínico a 900 °C bajo atmósfera de Ar y posterior exfoliación del residuo carbonoso resultante.²⁷ El material $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ obtenido contiene un porcentaje nominal de Cu del 1.5 % en peso que fue determinado por análisis elemental mediante ICP-OES.

La naturaleza del grafeno y la presencia de defectos en las muestras de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ fue confirmada por espectroscopía de Raman, la cual está en buen acuerdo con las propiedades descritas para estos materiales grafénicos obtenidos a partir del alginato.²⁷ La Figura 6.1 muestra las correspondientes bandas D (1350 cm^{-1}), G (1580 cm^{-1}) y 2D (2700 cm^{-1}) esperadas para este tipo de grafenos conteniendo defectos. Estos defectos consisten principalmente en vacantes de carbono y en la presencia de oxígeno residual (en torno al 8 % en peso) que permanece del precursor alginato tal y como ha sido descrito anteriormente.²⁸ Además, los modelos de difracción de rayos X (Figura 6.1) de las muestras de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ presentan los picos de difracción típicos correspondientes a la fase cúbica de Cu_2O y un pico de difracción a 2θ en torno a 24° correspondiente a la difracción esperada para grafenos de pocas láminas.²⁹

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu_2O soportadas sobre grafenos con defectos



Esquema 6.1. Preparación del fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$. i) Pirólisis del precursor alginato ii) Dispersión del residuo carbonoso turbostrático en etilenglicol (EG) tras sonicación a 700 W durante 1 h (a) y posterior adición de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ a 120 °C durante 24 h (b).

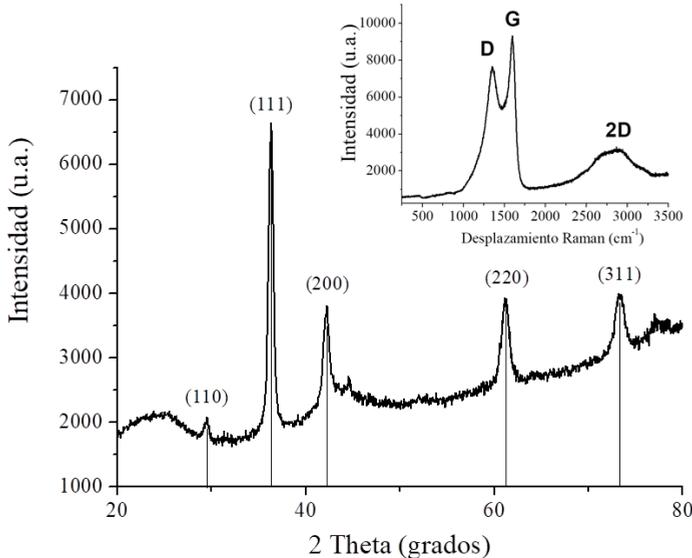


Figura 6.1. Patrón de difracción de rayos X para el fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$. Los picos correspondientes al Cu_2O han sido indicados con flechas. El recuadro insertado muestra el espectro Raman de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ registrado por excitación con un láser de 512 nm.

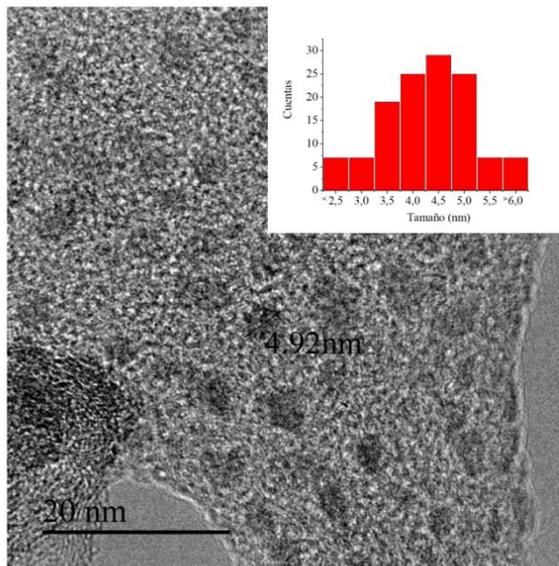


Figura 6.2. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra Cu₂O/G. Se indica en el centro de la imagen el valor de una nanopartícula representativa de Cu₂O. El recuadro insertado muestra el diagrama de distribución de tamaño. Barra de escala equivalente a 20 nm.

La presencia de NPs de Cu₂O en la lámina de G se confirma mediante imágenes de TEM de alta resolución (Figura 6.2) que permiten también la determinación de la distribución de tamaños de partícula. Las imágenes de TEM de alta resolución muestran que las NPs de Cu₂O están homogéneamente distribuidas sobre las láminas de G y su tamaño de partícula promedio es de 4.4 ± 0.86 nm, determinado a partir de medidas de un número estadísticamente relevante de NPs.

La Figura 6.3 muestra el espectro de XPS de alta resolución para los picos correspondiente a Cu2p_{3/2} así como el mejor ajuste de este pico experimental a sus componentes individuales. Como puede verse en esta Figura 6.3, el espectro de XPS presenta los componentes característicos para Cu(I) (932.4 eV) y Cu(II) (934.4 eV) en el pico experimental de Cu2p_{3/2}. La observación de un pico satélite débil a 943.5 eV confirma que el Cu(I) es el principal componente (79 %) y que el Cu(II) está presente en una menor proporción (21 %). El pico

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu_2O soportadas sobre grafenos con defectos

Auger indica que la presencia de NPs de Cu metálicas en las capas más externas de la muestra de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ puede ser descartada (ver Figura 6.4). Puesto que el Cu(II) no ha sido detectado por difracción de rayos X, se puede concluir que la presencia de este estado de oxidación debe estar limitada sólo a las capas más externas de las nanopartículas de Cu_2O .

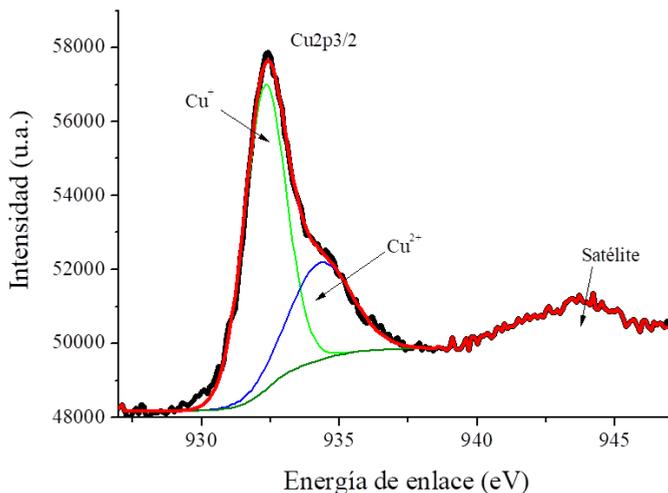


Figura 6.3. Pico correspondiente a $\text{Cu}2p_{3/2}$ en el espectro de alta resolución XPS registrado para la muestra $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ mostrando también el mejor ajuste a sus dos componentes individuales.

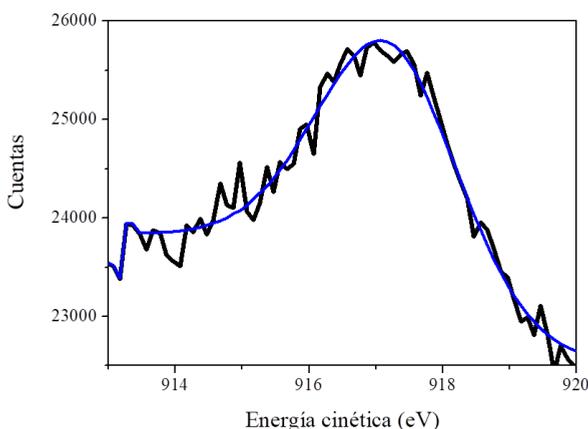


Figura 6.4. Espectro Auger $\text{Cu}2p$ de una muestra de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$.

6.2.2. Medidas fotocatalíticas

Los ensayos de reducción fotoasistida de CO_2 se llevaron a cabo colocando la muestra de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ en un fotorreactor de cuarzo que se cargó con una mezcla de CO_2 y H_2 en una relación estequiométrica 1:4 de acuerdo con la Ecuación 6.1 a una presión total de 1.3 bar. El fotorreactor se calentó a diferentes temperaturas en el rango entre los 150 y 250 °C y la irradiación empezó sólo una vez que la temperatura se hubiese estabilizado en el valor requerido. La evolución temporal de formación de CH_4 usando como fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ a diferentes temperaturas se presenta en la Figura 6.5. A cualquiera de las temperaturas estudiadas, la velocidad de producción de metano aumentó linealmente en las primeras 4 h (ver recuadro insertado en la Figura 6.5). Tras este período, la velocidad de producción de CH_4 disminuyó gradualmente y tras 24 h se alcanza una conversión de CO_2 de 2.84 % cuando la reacción se lleva a cabo a la temperatura de 250 °C. La selectividad hacia CH_4 fue del 99 %, detectándose sólo cantidades muy bajas de CO y C_2H_6 . La evolución de H_2 y CO_2 frente al tiempo se muestra en la Figura 6.6.

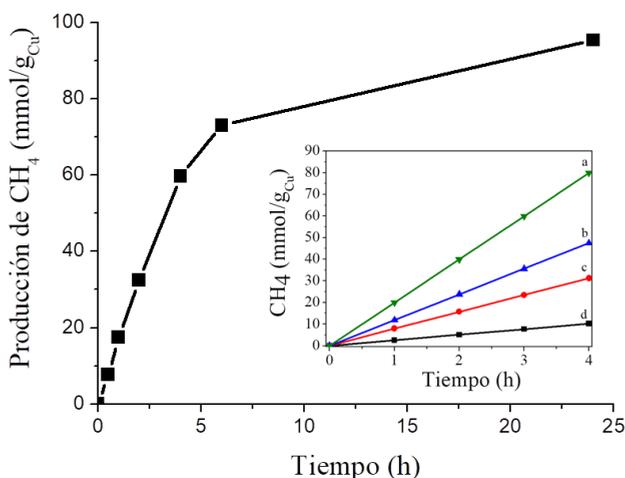


Figura 6.5. Perfil temporal de generación de CH_4 para la reacción llevada a cabo a 250 °C. El recuadro muestra la gráfica de producción de CH_4 (mmol/g Cu) frente al tiempo a diferentes temperaturas por iluminación con una lámpara de Xe de 300 W a temperaturas de (a: 250 °C, b: 225 °C, c: 200 °C y d: 150 °C). Condiciones de reacción: Contenido de Cu 0.56 mg, P_{H_2} =1.05 bar, P_{CO_2} =0.25 bar.

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafenos con defectos

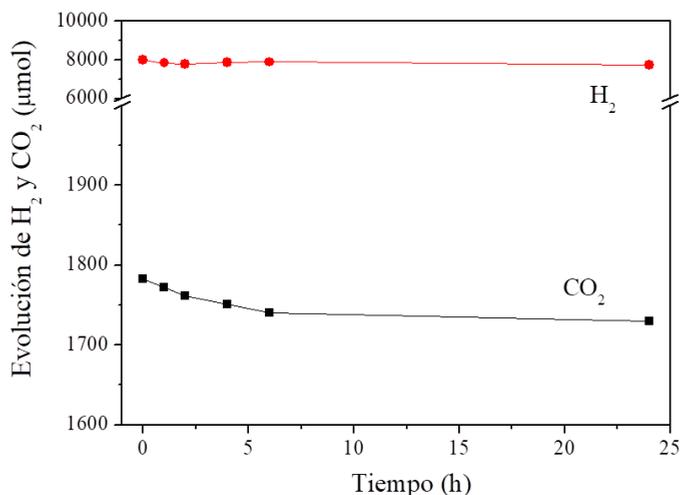


Figura 6.6. Perfiles temporales (en μmol) de H_2 y CO_2 a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h bajo iluminación con una lámpara de Xe de 300 W. Condiciones de reacción: Contenido de Cu 0.56 mg, $P_{\text{H}_2}=1.05$ bar, $P_{\text{CO}_2}=0.25$ bar.

La velocidad de producción de CH_4 bajo iluminación a diferentes temperaturas se presenta en la Tabla 6.1. A efectos de comparación, se midió la actividad fotocatalítica del G en ausencia de Cu_2O , la de NPs de Cu_2O comerciales (c- Cu_2O) estabilizadas en etanol (<350 nm), así como la de NPs de Cu_2O preparadas en el laboratorio (s- Cu_2O) (20 nm de tamaño de partícula). En la Figura 6.7 se muestran imágenes de TEM y modelos de difracción de rayos X de estos materiales. Estas últimas NPs s- Cu_2O se prepararon siguiendo el mismo procedimiento de reducción con etilenglicol que el seguido para la formación de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$, empleando las mismas condiciones de reacción, pero en ausencia de G. Debe hacerse notar que el tamaño de partícula más pequeño de las NPs de Cu_2O cuando el G está presente en etilenglicol podría ser debido a la adsorción de estas NPs sobre la superficie del G, que desfavorecería su crecimiento. Las velocidades de producción de CH_4 correspondientes a estos materiales se presentan también en la Tabla 6.1.

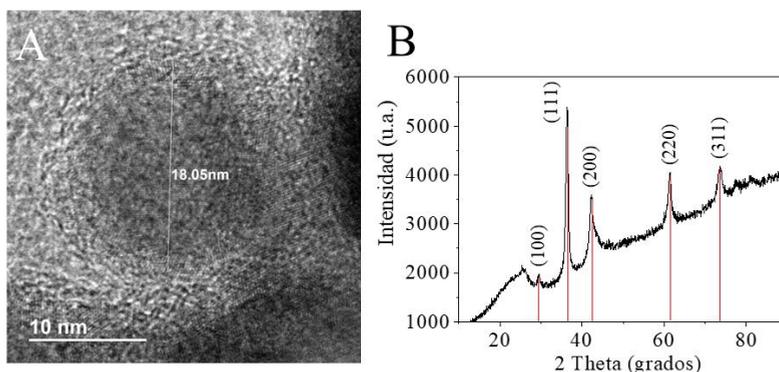


Figura 6.7. (a) Imagen de HRTEM y (b) difracción de rayos X de las NPs s-Cu₂O.

Tabla 6.1. Producción de CH₄, temperatura de reacción y contenido en Cu de las muestras Cu₂O/G, NPs c-Cu₂O, NPs s-Cu₂O y G bajo iluminación con una lámpara de Xe de 300 W tras 4 h de reacción. P_{H₂} = 1.05 bar, P_{CO₂} = 0.25 bar.

Muestra	Contenido en Cu (mg)	Temperatura (°C)	Producción de CH ₄ (mmol/g _{Cu} ·h)
Cu ₂ O/G	0.56	250	14.93
G	28.1 ^a	250	<0.01
NPs c-Cu ₂ O	0.5	250	2.69
NPs s-Cu ₂ O	30	250	0.01
NPs c-Cu ₂ O ^b	0.5	250	<0.01
Cu ₂ O/G	0.55	225	11.79
Cu ₂ O/G	0.55	200	7.73
Cu ₂ O/G	0.39	150	2.56
Cu ₂ O/G ^b	0.34	250	<0.01
Cu ₂ O/G ^c	10.0	250	0.81 ^d

^a Corresponde con la cantidad de G usado en este experimento. ^b Irradiado sólo con luz visible utilizando un filtro de corte de 360 nm. ^c Irradiado con luz monocromática (254 nm) de una lámpara de Hg de 24 W. ^d Valor obtenido tras 24 h de reacción.

Experimentos de control en presencia de Cu₂O/G bajo iluminación llevados a cabo a temperatura ambiente muestran que no se forman cantidades detectables de CH₄. De forma similar, el calentamiento del fotorreactor a 250 °C en la oscuridad (lámpara encendida con papel de aluminio recubriendo el fotorreactor) conduce a la detección de

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafenos con defectos

cantidades insignificantes de CH₄, justo en el límite de la respuesta del instrumento (0.005 μmol) tras 24 h de irradiación. En contraste, se observó la formación de CH₄ cuando el fotorreactor se irradió a temperaturas superiores a 250 °C en presencia de Cu₂O/G.

El estudio de la Tabla 6.1 permite concluir que la muestra de G no es activa para la formación de CH₄ en condiciones óptimas de operación (250 °C bajo iluminación) mientras que las NPs c-Cu₂O y s-Cu₂O presentan una velocidad de producción de CH₄ de 2.69 y 0.01 mmol/g_{Cu}·h, respectivamente. Conviene hacer notar que las nanopartículas s-Cu₂O demostraron mucha menor actividad fotocatalítica que la de muestras comerciales. Esta menor actividad fotocatalítica de s-Cu₂O se debe probablemente a su desactivación rápida por reducción en presencia de H₂ a la forma de nanopartículas de Cu metálicas, que son inactivas como se comentará más adelante para el caso de Cu₂O/G.

Cuando la muestra Cu₂O/G se usó como fotocatalizador bajo estas condiciones de irradiación, se midió una velocidad de producción de CH₄ de 14.93 mmol/g_{Cu}·h, la cual es la velocidad de producción de CH₄ más alta descrita para la reacción de metanación en fase gas a temperaturas inferiores a la reacción de Sabatier (<300 °C) usando fotocatalizadores basados en semiconductores.³⁰⁻³⁶ El rendimiento cuántico aparente máximo que se alcanzó para la reacción de metanación utilizando el fotocatalizador Cu₂O/G a 250 °C fue de 7.84 %, calculado en las primeras 4 h de irradiación teniendo en cuenta el rango de longitudes de onda activas para el material, entre 250 y 360 nm para el fotocatalizador.

La comparación de la actividad del G, las NPs c-Cu₂O o las NPs s-Cu₂O indica que el componente fotoactivo debe ser el Cu₂O comportándose como un semiconductor, lo que está de acuerdo con la actividad fotocatalítica conocida para este óxido. Sin embargo, la actividad fotocatalítica notablemente mayor de Cu₂O/G con respecto a las otras muestras de Cu₂O pone de manifiesto que el G no está solo actuando como soporte de Cu₂O, sino que también debe haber una sinergia entre las NPs de Cu₂O y el G favoreciendo la reacción

fotoasistida. A fin de confirmar esta sinergia, se prepararon una serie de fotocatalizadores en los cuales a una cantidad constante de s-Cu₂O se añadieron cantidades crecientes de G a fin de obtener muestras con diferentes relaciones s-Cu₂O/G. Los materiales resultantes se usaron como fotocatalizadores en la reacción de metanación fotoasistida, midiendo la cantidad de CH₄ obtenida bajo iluminación de una lámpara de 200 mW/cm² a 200 °C (Figura 6.8). Como puede verse en esta figura, la producción de CH₄ aumenta con el porcentaje de G en el fotocatalizador, indicando que el G aumenta la producción de CH₄. Una propuesta razonable para explicar esta sinergia es que el G contribuye a aumentar la eficiencia del proceso de separación de cargas fotoinducido al permitir la migración de electrones de la banda de conducción del Cu₂O al G. Más aún, conviene hacer notar la alta selectividad a la producción de CH₄ (mayor que 99 %) obtenida con los fotocatalizadores de Cu₂O/G, aunque CO y C₂H₆ fueron detectables a nivel de trazas.

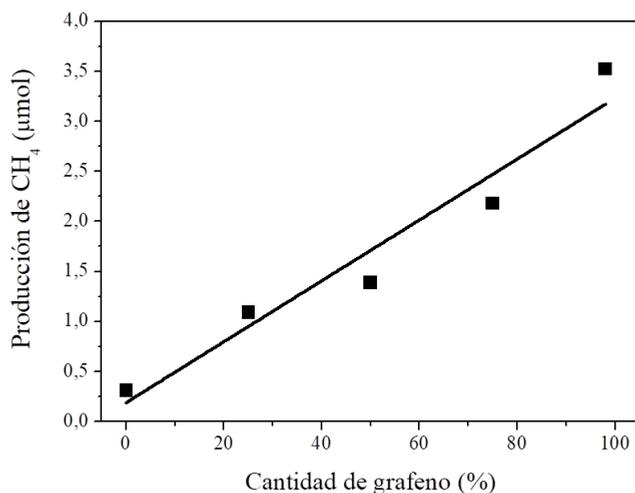


Figura 6.8. Producción de CH₄ en función del contenido de G en el fotocatalizador s-Cu₂O/G, medido tras 2 h de reacción bajo una intensidad de luz constante de 200 mW/cm² utilizando una lámpara de Xe de 300 W y 200 °C. P_{H₂}=1.05 bar, P_{CO₂}=0.25 bar. La cantidad de s-Cu₂O fue constante (30 mg) en todos los experimentos. La cantidad de G se ajustó a las proporciones deseadas.

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafenos con defectos

Se llevaron a cabo experimentos usando CO₂ marcado isotópicamente (¹³C¹⁸O₂) a fin de confirmar el origen del C en el CH₄ producido, así como la formación de H₂O en las cantidades esperables de acuerdo con la Ecuación 6.1. Usando ¹³C¹⁸O₂ como sustrato, los gases obtenidos fueron analizados transcurridas 4 h de reacción bajo condiciones de operación óptimas, mediante espectroscopía GC-MS (ver Figura 6.9), obteniendo una mezcla de 14 % de ¹²CH₄ y 86 % de ¹³CH₄ calculando estos valores a partir de la intensidad relativa del pico en MS a 17 Dalton frente al pico a 16 Dalton corregido teniendo en cuenta la contribución de las moléculas de ¹³CH₄ respecto al metano sin marcar ¹²CH₄. Este resultado implica que la mayor parte de la producción de CH₄ proviene de ¹³C¹⁸O₂ en fase gas. El origen más probable del CH₄ sin marcaje isotópico (14 % de ¹²CH₄) son los átomos de carbono del G que están presentes en el fotocatalizador Cu₂O/G. Podría ser que el G sufriera una descomposición parcial en CO/CO₂ durante la reacción contribuyendo a la formación de CH₄. Hay que hacer notar que la muestra de G usada en este estudio proviene de pirólisis del alginato natural, conteniendo una cantidad de oxígeno residual en torno al 8 % en su composición. Hay que remarcar también que, aunque bajo las condiciones experimentales la irradiación del G no conduce a la detección de CH₄ como se confirma en experimentos control, la presencia de Cu₂O como fotocatalizador en la muestra Cu₂O/G podría favorecer un cierto grado de descomposición del G en el experimento fotocatalítico de reducción de CO₂. En el mismo experimento usando ¹³C¹⁸O₂, fue posible también detectar la formación de H₂¹⁶O y H₂¹⁸O (ver Figura 6.9). Esta observación confirma la formación de H₂O en la reacción de metanación tal como debe ocurrir de acuerdo con la Ecuación 6.1. El origen de H₂¹⁶O sería el oxígeno residual presente en la muestra de G, que aparecería simultáneamente con la formación de ¹²CH₄ y/o los átomos de oxígeno de Cu₂O que se liberarían en la reducción de este óxido a Cu metálico.

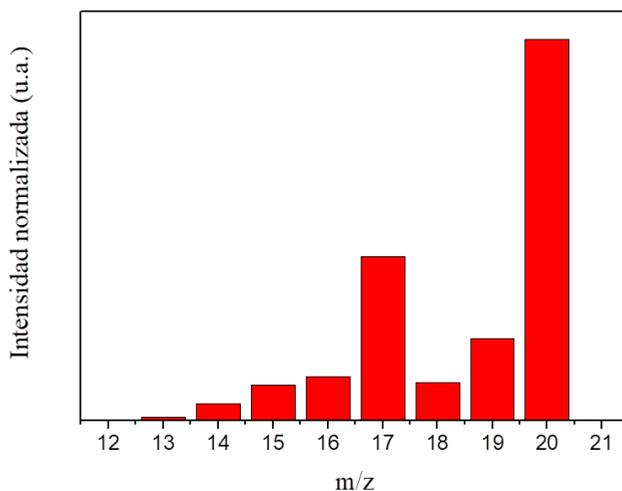


Figura 6.9. Espectro de masas del producto de la reacción de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ y H_2 mostrando que $^{13}\text{CH}_4$ y H_2^{18}O son los principales productos de reacción, tal y como se demuestra por el pico a $m/z = 17$ (la posterior fragmentación da lugar a los picos de 16 y 15) y $m/z = 20$ (fragmentación posterior 19), respectivamente.

La influencia de la temperatura en la reacción de metanación se estudió llevando a cabo el proceso a diferentes temperaturas y determinando la velocidad de evolución de CH_4 . Los resultados se muestran en la Figura 6.10. Como se ha comentado anteriormente, la reducción de CO_2 fotocatalítica no tiene lugar si el catalizador se ilumina a temperatura ambiente. A $150\text{ }^\circ\text{C}$, la velocidad de producción de CH_4 es sólo de un 13 % de la cantidad observada a $250\text{ }^\circ\text{C}$. La producción de CH_4 aumenta exponencialmente con la temperatura siguiendo la ecuación de Arrhenius (Ecuación 6.2) bajo iluminación constante con una lámpara de Xe de 200 mW/cm^2 . A partir de la influencia de la temperatura en la velocidad inicial de metanación se puede estimar una energía de activación aparente para la reacción de metanación de CO_2 fotoasistida, determinándose un valor de 28.8 kJ/mol .

$$K(T) = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu_2O soportadas sobre grafenos con defectos

El papel de la luz promoviendo la metanación se confirma estudiando el efecto de la intensidad de la luz sobre la producción de CH_4 fotoasistida. La Figura 6.10 presenta también la dependencia de la velocidad de metanación con la intensidad de luz. La producción de CH_4 es muy pequeña a 250°C bajo intensidad de luz inferior a 100 mW/cm^2 . A partir de este valor umbral, la velocidad aumenta rápidamente con la intensidad de la luz en el rango de valores de hasta 200 mW/cm^2 . Un aumento ulterior en la intensidad de luz produce sin embargo cambios menores en la velocidad de producción, probablemente debido a efectos de saturación en los cuales se estaría próximo a alcanzar la máxima densidad de transportadores de carga.

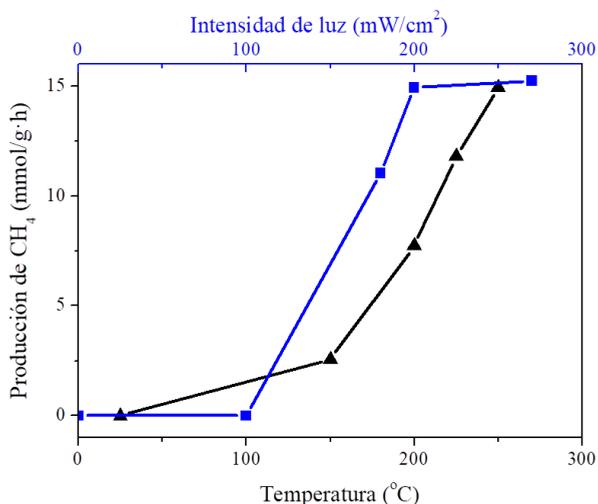


Figura 6.10. Producción de CH_4 en función de la temperatura (triángulos negros) y de la intensidad de luz (cuadrados azules). La producción de CH_4 en función de la temperatura se midió bajo una intensidad de luz constante de 200 mW/cm^2 , y las medidas de dependencia de la intensidad de luz se llevaron a cabo a 250°C . El contenido de Cu del fotocatalizador fue de 0.55 mg y 0.69 mg en las medidas de temperatura e intensidad de luz, respectivamente. $P_{\text{H}_2}=1.05\text{ bar}$, $P_{\text{CO}_2}=0.25\text{ bar}$.

En un proceso anterior relacionado, Linic y colaboradores observaron un aumento en la selectividad de epoxidación del propileno cuando NPs de CuO soportadas sobre SiO_2 se iluminaron a 200°C con intensidad de luz elevada (500 mW/cm^2). En este caso se demostró el

cambio inducido por la luz en el estado de oxidación del Cu desde +2 a +1 ocurriendo más allá de una intensidad de luz crítica cuyo umbral fue en torno a 500 mW/cm^2 .³⁷ En nuestro caso, la selectividad a CH_4 fue superior al 99 % independientemente de la intensidad de luz y de la temperatura de reacción.

6.2.3. Mecanismo de reacción

El Cu_2O como semiconductor exhibe absorción de luz en la región UV-Vis con un ancho de banda de 1.94 eV.³⁸ Sin embargo, en el sistema $\text{Cu}_2\text{O/G}$ que nos ocupa, cuando se usó un filtro de corte para las radiaciones UV ($\lambda > 360 \text{ nm}$) no se observó la formación de CH_4 tanto para la muestra de NPs de c- Cu_2O como para el catalizador $\text{Cu}_2\text{O/G}$ (Tabla 6.1). Por el contrario, la metanación se pudo llevar a cabo de forma exitosa usando $\text{Cu}_2\text{O/G}$ como fotocatalizador irradiando con luz cuasi-monocromática de 254 nm. Como puede verse en la Tabla 6.1, la radiación a 250 °C de $\text{Cu}_2\text{O/G}$ con luz monocromática de 254 nm produce una velocidad de formación de CH_4 de $810 \mu\text{mol/g}_{\text{Cu}} \cdot \text{h}$. Por consiguiente, se puede concluir que la actividad fotocatalítica de $\text{Cu}_2\text{O/G}$ para la reacción de metanación proviene de la absorción de energía luminosa en la región UV (<360 nm).

A fin de comprender esta dependencia con la longitud de onda, se registraron los espectros de reflectancia difusa del G y del $\text{Cu}_2\text{O/G}$ (Figura 6.11). Como puede observarse en ella, ninguna de las dos muestras presenta bandas de absorción intensas en la región visible. Esto podría ser debido al bajo contenido de Cu_2O sobre el G (1.5 % en peso), ya que ambas contribuciones se solapan y la absorbancia del Cu_2O puede enmascarse con la absorción más intensa del G debido a que representa el 98.5 % en peso. El espectro UV-Vis de una suspensión de NPs de c- Cu_2O en etanol a la misma concentración que existe en las muestras de $\text{Cu}_2\text{O/G}$ confirma que la absorción de luz visible es muy baja, lo cual explica los resultados obtenidos (ver Figura 6.11). Sin embargo, el Cu_2O exhibe una banda de absorción de mucha mayor intensidad en la región UV, por debajo de 360 nm y

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafenos con defectos

parece que es esta banda de absorción fuerte la que por excitación fotoquímica sería la responsable de la metanación del CO₂.

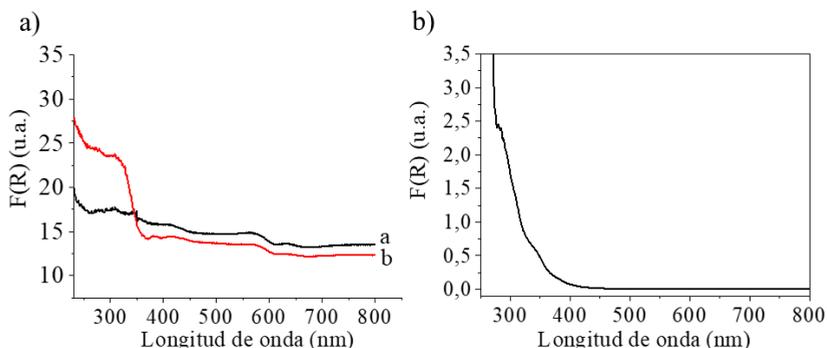
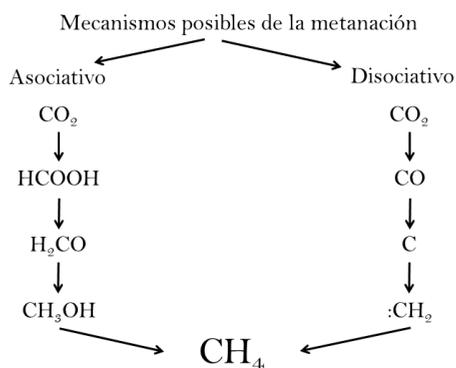


Figura 6.11. (a) Espectro UV-Vis de reflectancia difusa representado como la función Kubelka-Munk (F) de la reflectancia (R) de las muestras de G (a) y de Cu₂O/G (b); (b) espectro UV-Vis de las NPs c-Cu₂O en etanol al 1.5 % en peso.

Dos caminos de reacción principales han sido propuestos en la metanación de CO₂. El Esquema 6.2 resume las etapas de estos mecanismos de reacción propuestos. De acuerdo con estas rutas, la reacción de metanación del CO₂ podría llevarse a cabo a través de la incorporación inicial de hidrógeno (ruta asociativa) o por la disminución en el número de átomos de oxígeno (ruta disociativa).³⁹



Esquema 6.2. Mecanismos de reacción propuestos para la metanación de CO₂.

A fin de distinguir entre estas dos posibles rutas, se introdujo en el fotorreactor CO en lugar de CO₂ como sustrato en las condiciones de metanación. La velocidad de producción de CH₄ usando CO como reactivo fue aproximadamente 2 veces mayor que usando CO₂ (Figura 6.12), indicando que en el presente caso el mecanismo disociativo podría tener lugar fácilmente y que en esta ruta la primera etapa elemental de reacción (el paso de CO₂ a CO) sería la etapa determinante de la reacción, ocurriendo más lentamente que la de los siguientes pasos. Esto podría explicar por qué el CO no está presente en cantidades significativas, debido a su mayor reactividad comparada con la del CO₂ en las condiciones de reacción.

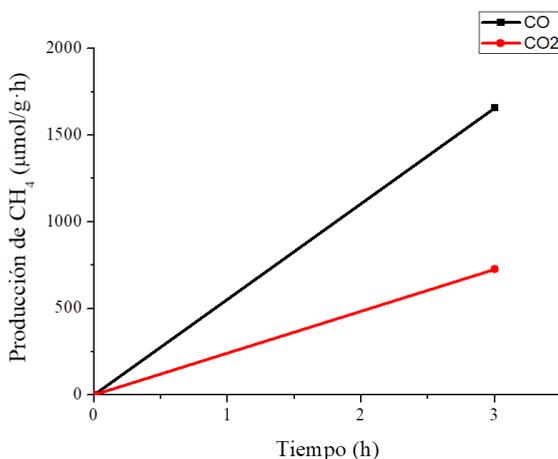


Figura 6.12. Producción de CH₄ utilizando CO o CO₂ como reactivo inicial. Los experimentos se realizaron bajo irradiación a una intensidad de luz constante de 200 mW/cm² utilizando una lámpara de Xe de 300 W y 250 °C.

Aunque las etapas disociativas siguientes a partir del CO, implicando la formación de C, son difíciles de evaluar debido a la composición del fotocatalizador basada en el carbono, se llevó a cabo un experimento adicional para proporcionar alguna evidencia de la existencia del último paso del mecanismo disociativo que implica al intermedio metileno (:CH₂) reaccionando con H₂. Con este propósito, se añadió una pequeña cantidad de CH₄ en la mezcla de reactivos iniciales a fin de determinar la producción de C₂H₆. Es conocido que

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafenos con defectos

el metileno (:CH₂) puede insertarse en los enlaces C-H, siendo responsable del crecimiento de la cadena en procesos tales como Fischer-Tropsch. Por consiguiente, el aumento en la producción de C₂H₆ sería una prueba indirecta de la generación de :CH₂ como intermedio y de la inserción subsecuente de este compuesto en el enlace C-H de las moléculas de CH₄ introducidas, proporcionando evidencia en favor del mecanismo disociativo. Más aún, se empleó también en estos experimentos CH₄ marcado isotópicamente y el análisis de productos por GC-MS confirmó que el C₂H₆ formado en la reacción deriva de la reacción del ¹³CH₄ marcado con ¹²CO₂ dando lugar a ¹³CH₃-¹²CH₃.

De forma similar, la posibilidad de estudiar la ruta de la reacción de metanación a través de mecanismos asociativos utilizando formaldehído o ácido fórmico como reactivos de partida no pudo ser llevada a cabo debido a la inestabilidad y descomposición espontánea de estos dos compuestos en las condiciones de reacción (200 °C). A pesar de eso, la rápida metanación del CO junto con la inestabilidad del formaldehído bajo condiciones de reacción sugieren que la disociación de CO₂ podría ser la ruta más probable.

Como se ha comentado anteriormente, la temperatura de la reacción tiene un papel importante en la metanación fotocatalítica de CO₂. La hipótesis es que la temperatura sería necesaria para desorber las moléculas de agua formadas como producto en la reacción de metanación (Ecuación 6.1). Por tanto, a fin de aumentar la comprensión en el papel de la temperatura, se llevaron a cabo varios experimentos de control introduciendo cantidades crecientes de H₂O en el medio de reacción a tiempos iniciales de reacción y llevando a cabo la metanación en estas condiciones a diferentes temperaturas.

La Figura 6.13 muestra la velocidad de producción de CH₄ inicial al adicionar H₂O en la reacción a diferentes temperaturas. Como puede observarse, la presencia de pequeñas cantidades de H₂O disminuye la evolución de CH₄ a todas las temperaturas independientemente de la cantidad de H₂O añadida. Hay que hacer notar que la máxima cantidad de H₂O añadida en los experimentos mostrados en la Figura 6.13 (10

μL) es mucho menor que la cantidad teórica de H_2O que se forma en la reacción de metanación, que se estima en 1.4 mL. Estos experimentos indican que el H_2O formada durante la reacción debería inhibir la reacción de metanación debido probablemente a una fuerte absorción por parte del fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$. Si este fuera el caso, un aumento en la temperatura debería favorecer la desorción y, por consiguiente, aumentar la evolución de CH_4 tal y como se observa en la Figura 6.13.

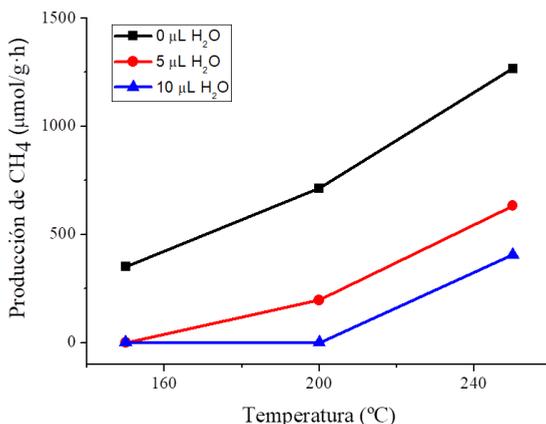


Figura 6.13. Producción de CH_4 en función de la temperatura tras la adición de alícuotas de H_2O . La producción de CH_4 se midió bajo irradiación a una intensidad de luz constante de $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ utilizando una lámpara de Xe de 300 W. Tiempo de reacción: 1 h. $P_{\text{H}_2} = 1.05 \text{ bar}$, $P_{\text{CO}_2} = 0.25 \text{ bar}$.

6.2.4. Generación fotoquímica del estado de separación de cargas

Estudios recientes sobre metanación de CO_2 fotoasistida empleando NPs de RuO_2 soportadas sobre silicio han llegado a la conclusión de que el mecanismo de la reacción se debe a la conversión de energía luminosa en energía térmica localizada sobre las NPs de RuO_2 .⁴⁰ Este mecanismo conocido como fototérmico opera debido a la conversión de luz en calor sobre NPs capaces de promover térmicamente la hidrogenación del CO_2 . Un mecanismo fototérmico similar ha sido descrito igualmente para catalizadores a base de NPs de Pd soportadas

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafenos con defectos

sobre diferentes óxidos metálicos.⁴¹ Frente a este mecanismo fototérmico, el mecanismo clásico de procesos fotocatalíticos empleando semiconductores tales como TiO₂ se basa en la generación fotoquímica de un estado de separación de cargas donde la absorción de luz produce el salto electrónico desde la banda de valencia del semiconductor a su banda de conducción con la generación de electrones y huecos los cuales migran a posiciones diferentes del lugar donde ha ocurrido el evento de separación de cargas.

En este contexto, es de interés conocer cuál es el mecanismo que opera en el caso del Cu₂O/G, bien porque ocurra un calentamiento instantáneo localizado en la nanopartícula tras la absorción del fotón, o bien porque se generen electrones y huecos.

A fin de discutir este mecanismo, se llevaron a cabo una serie de ensayos en los que la reacción de metanación del CO₂ promovida por irradiación de Cu₂O se llevó a cabo en ausencia de H₂, pero en presencia de un agente sacrificial donador de electrones. De esta manera, se espera que si el mecanismo por el cual ocurre la metanación es un mecanismo fotocatalítico con separación de cargas, los electrones en la banda de conducción reduzcan el CO₂ a CH₄, mientras que los h⁺ sean atrapados por el agente sacrificial donador de electrones. En estas circunstancias, el CO₂ continuaría reduciéndose a CH₄, mientras que en lugar de formarse H₂O, se formarían productos indefinidos de oxidación del agente sacrificial.

En el mecanismo fotocatalítico con separación de cargas, la velocidad de producción de CH₄ debería variar dependiendo de la naturaleza y en particular del potencial redox del agente sacrificial. La Figura 6.14 muestra el gráfico de la velocidad inicial de formación de CH₄ en función del potencial redox para una serie de agentes sacrificiales donadores de electrones. Como puede observarse en esta figura, existe una relación inversa entre la velocidad de formación de CH₄ y el potencial de oxidación del agente donador de electrones, siendo la velocidad de formación del CH₄ mayor, alrededor de 325 $\mu\text{moles/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, para el caso de la dimetilnilina que es el agente con un menor potencial de oxidación. Por otro lado, la presencia de otros

agentes donadores de electrones con un potencial de oxidación mucho más alto tales como *p*-xileno resulta en una velocidad de formación de CH₄ mucho menor. Se llevó a cabo un experimento control a 200 °C y con una potencia de irradiación de 200 mW/cm² usando G como catalizador en ausencia de NPs de Cu₂O y en presencia de dimetilnilina como agente donador de electrones durante 2 h, no observándose la formación de cantidades detectables de CH₄. Por otra parte, otro experimento control llevado a cabo a 200 °C usando Cu₂O como fotocatalizador sin contener G en oscuridad sólo detectó cantidades ínfimas de CH₄, por debajo del límite de cuantificación, tras 2 horas de reacción.

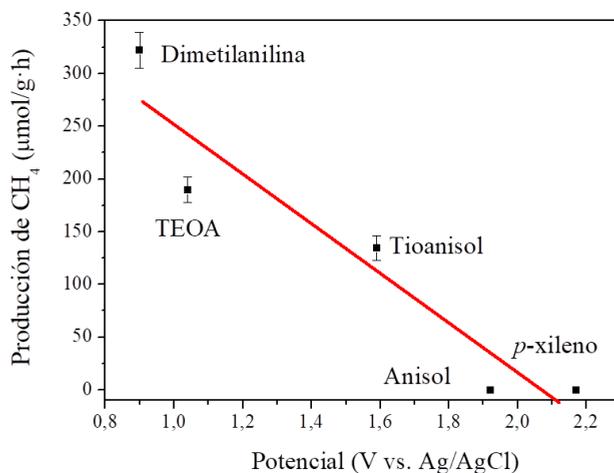


Figura 6.14. Velocidad inicial de producción de CH₄ en función del potencial de oxidación del agente sacrificial. La línea recta muestra la tendencia de producción de CH₄. La velocidad de producción de CH₄ se midió bajo una irradiación constante a 200 mW/cm² proveniente de una lámpara de Xe de 300 W a 200 °C. El tiempo de reacción fue de 1 h. 1.5, 1.6, 1.7, 1.8 y 1.6 equivalentes de trietanolamina (TEOA), dimetilnilina, tioanisol, anisol y *p*-xileno, respectivamente, fueron añadidos en el cuerpo del fotorreactor en cada experimento.

Por consiguiente, los resultados presentados en la Figura 6.14 están de acuerdo con un mecanismo de reducción de CO₂ fotoasistida común para reacciones fotocatalíticas en el que tras la separación de cargas por absorción de un fotón se generarían electrones y huecos. Estos

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafenos con defectos

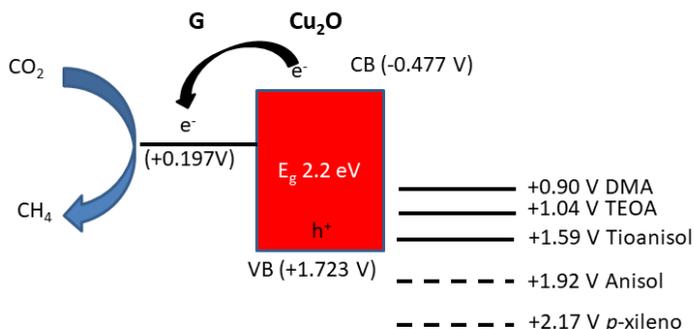
electrones localizados en la banda de conducción serían responsables de la reducción de CO₂, llegando a formar CH₄ por adiciones consecutivas de ocho electrones y ocho protones. Al mismo tiempo que se generan electrones que se consumen en la reducción de CO₂, se formarían huecos en la misma cantidad. El papel del agente sacrificial donador de electrones sería el de reaccionar rápidamente con estos huecos formando protones y la forma oxidada del agente sacrificial. La formación de cada molécula de CH₄ requeriría el consumo de hasta ocho huecos y la formación de ocho protones. Cuando el H₂ es el reactivo de la reducción de CO₂ fotoasistida, sería esta molécula la que consumiría los huecos y la que generaría los protones⁴², pero los agentes sacrificiales donadores de electrones con un potencial de oxidación menor que el del H₂ harían más rápido el proceso fotocatalítico.

Los resultados experimentales que se muestran en la Figura 6.14 y el mecanismo fotocatalítico comentado previamente están en buen acuerdo con los valores de energía descritos para el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción descritos para el Cu₂O como semiconductor, así como para el G con defectos.⁴³ ⁴⁴ Como se indica en el Esquema 6.3, el potencial de oxidación de los donadores de electrones para los cuales la velocidad de formación de CH₄ está por encima de 100 μmoles/g·h tienen todos potenciales de oxidación menores que el máximo de energía de la banda de valencia y, por consiguiente, un electrón del agente sacrificial se transferiría fácilmente a los huecos de Cu₂O. El mismo Esquema 6.3 muestra también los valores de potencial de oxidación del anisol y del *p*-xileno, los cuales son demasiado altos para permitir a estas moléculas actuar como inhibidores de huecos en Cu₂O y, por esta razón, la velocidad de producción de CH₄ para estos agentes es mucho más baja.

Además, se usó un agente sacrificial aceptor de electrones (nitrobenceno) y en presencia de este compuesto y de acuerdo con un mecanismo de separación de cargas fotoinducida, no se observó la producción de CH₄ en cantidades detectables. Es razonable asumir que el nitrobenceno compite favorablemente con el CO₂ por la captura de

Capítulo 6

los electrones fotogenerados debido a su menor potencial de reducción y por tanto inhibe la reducción de CO_2 .



Esquema 6.3. Posición de los valores de energía para grafeno de varias capas y Cu_2O , así como potenciales de oxidación de los diferentes agentes donadores de electrones frente al electrodo Ag/AgCl . TEOA: trietanolamina. DMA: dimetilaminilina.

Por otra parte, a fin de descartar un mecanismo fototérmico en el que el aumento de la temperatura localizado sobre las nanopartículas activaría térmicamente la molécula de H_2 y promovería la metanación de CO_2 , se llevó a cabo un intento de medir temperaturas instantáneas locales a escala nanométrica. Para ello se utilizaron puntos cuánticos (QDs, de sus siglas en inglés; *quantum dots*) como indicadores de temperatura.⁴⁵ Es un hecho conocido que los QDs pueden exhibir variaciones notables en los rendimientos cuánticos de emisión y en sus propiedades emisivas en función de la temperatura. Por consiguiente, estos QDs pueden ser usados como “*termómetros*” locales. En experimentos de calibración preliminares, películas delgadas (menores de 20 nm) de $\text{CdSe}@\text{ZnS}$ con configuración de núcleo-corteza disponibles comercialmente se depositaron por la técnica de recubrimiento por giro sobre sustratos de cuarzo, midiéndose los tiempos de vida de emisión a diferentes temperaturas (Figura 6.15). Los tiempos de vida de emisión variaron desde 33.9 ns a temperatura ambiente hasta los 5.4 ns a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperaturas más elevadas dieron lugar a la degradación de los QDs y/o a la desaparición de su emisión característica. Por consiguiente, parece que los QDs pueden ser sondas locales de temperatura en el rango entre temperatura ambiente y 150

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafenos con defectos

°C. Estos QDs fueron depositados por la técnica de recubrimiento por giro sobre películas delgadas de Cu₂O/G que habían sido preparadas a partir de la pirólisis en atmósfera de argón de disoluciones acuosas de quitosano con Cu(NO₃)₂·2.5H₂O depositadas sobre sustratos de cuarzo, tal como se ha descrito en capítulos anteriores. Se midieron los tiempos de vida para la emisión característica de QDs al mismo tiempo que se estaba irradiando la película con la lámpara de Xe de 300 W que se utiliza en los experimentos fotocatalíticos. Si la fuente de luz produjera un calentamiento localizado sobre las NPs de Cu₂O, se debería observar un acortamiento en el tiempo de vida de la emisión de los QDs en contacto con estas nanopartículas e incluso podría ocurrir la desaparición de la emisión característica de los QDs. Hay que hacer notar que en estos experimentos la película de Cu₂O/G no fue calentada y que el propósito del experimento era obtener información sobre el posible aumento de la temperatura local causado por irradiación de la película de Cu₂O/G que se encuentra a temperatura ambiente. Como puede observarse en la Figura 6.15, la irradiación con la lámpara de Xe de las películas de Cu₂O/G conteniendo CdSe@ZnS QDs como sensores de temperatura no altera el tiempo de vida de la emisión de los QDs con respecto a la muestra sin irradiar, no pudiéndose observar variaciones relevantes en los valores de tiempo de vida que se mantuvieron constantes alrededor de 33 ns. Estos resultados indican que no tiene lugar un aumento local de la temperatura debido a la irradiación de la película de Cu₂O/G con la lámpara de Xe o que este aumento de temperatura no es detectable en nuestro experimento utilizando CdSe@ZnS QDs como sensor.

Por consiguiente, tanto la correlación lineal entre los potenciales de oxidación de agentes donadores y aceptores de electrones respecto a la velocidad de producción de CH₄ junto con la no observación de aumentos locales de temperatura inducidos por irradiación, nos conduce a proponer que el mecanismo más probable para la metanación de CO₂ fotoasistida empleando Cu₂O/G es mediante la generación fotoquímica de pares electrón-hueco.

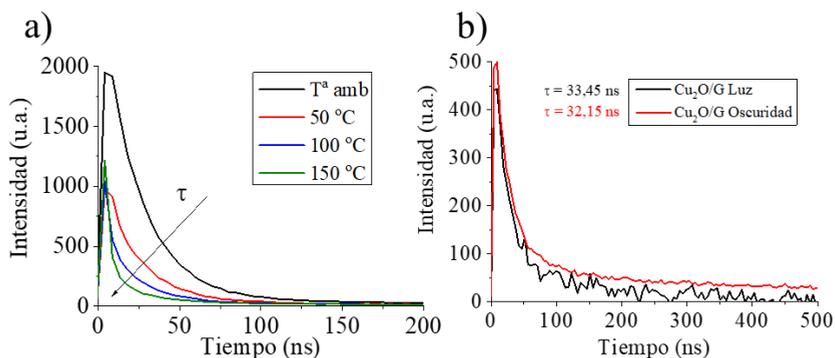


Figura 6.15. (a) Decaimiento de la emisión correlacionado con el tiempo para películas de puntos cuánticos de CdSe@ZnS en sustratos de cuarzo a diferentes temperaturas y (b) películas finas de puntos cuánticos de CdSe@ZnS depositados sobre una película de Cu₂O/G en condiciones de oscuridad e iluminación.

6.2.5. Estabilidad del fotocatalizador

La estabilidad de Cu₂O/G en la reacción de metanación se investigó llevando a cabo un experimento prolongado de 48 h. Los resultados se muestran en la Figura 6.16.

En este experimento de irradiación a largo plazo se observó una evolución lineal de CH₄ durante las primeras 6 h, permaneciendo posteriormente la concentración de CH₄ prácticamente constante a pesar de la elevada concentración de CO₂ y H₂ que aún existe en el fotorreactor. Esto indicaría una desactivación completa del fotocatalizador.

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafenos con defectos

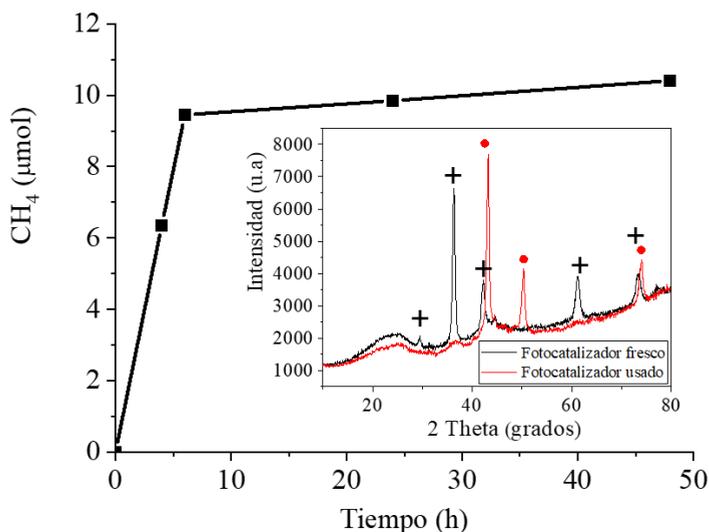


Figura 6.16. Gráfico de evolución temporal en la formación de CH₄ en una reacción de metanación fotoasistida de 48 h usando Cu₂O/G como fotocatalizador. El recuadro insertado muestra el modelo de difracción de rayos X del fotocatalizador Cu₂O/G recién preparado (cruces negras) y tras ser sometido durante 4 h a las condiciones de la reacción fotoasistida (puntos rojos). Condiciones de reacción: Contenido de Cu 0.56 mg, P_{H₂}=1.05 bar, P_{CO₂}=0.25 bar, Temperatura 250 °C, Potencia de irradiación 200 mW/cm² proveniente de una lámpara de Xe de 300 W.

A fin de determinar el origen de la desactivación de Cu₂O/G se lavó la muestra con una base (trietanolamina en disolución acuosa a pH 9), pero el posterior análisis de estos lavados mediante HPLC no permitió la detección de ningún subproducto que pudiera estar absorbido fuertemente sobre el catalizador Cu₂O/G actuando como veneno. De forma especial este lavado descarta la formación de ácido fórmico y ácido oxálico como productos. Más aún, en imágenes de TEM de alta resolución del fotocatalizador Cu₂O/G desactivado tras la reacción no se observaron diferencias significativas en la morfología y distribución de tamaños de partícula con respecto a la muestra fresca de Cu₂O/G (Figura 6.17). Finalmente, los modelos de difracción de rayos X del fotocatalizador Cu₂O/G desactivado tras la reacción se compararon con los picos de difracción del fotocatalizador fresco antes de la reacción. Los resultados se muestran en el recuadro

insertado en la Figura 6.16. Como puede verse en esta figura, los picos de difracción presentes en la muestra $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ inicial correspondientes al Cu_2O evolucionan a picos nuevos correspondientes a la fase cúbica de Cu metal. Este resultado indica que en las condiciones de reacción a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de H_2 , las NPs de Cu_2O sufren una reducción a NPs de Cu . Para confirmar que esta reducción de $\text{Cu}(\text{I})$ a $\text{Cu}(\text{0})$ se debe a la presencia de H_2 y a la temperatura de reacción y no a la acción del proceso fotocatalítico, la muestra $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ se sometió a $250\text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de H_2 en la oscuridad, confirmándose el cambio completo del modelo de difracción de rayos X de Cu_2O a $\text{Cu}(\text{0})$. Es interesante comentar que en un experimento control alternativo, la metanación de CO_2 fotoasistida se intentó en condiciones de reacción óptimas usando como fotocatalizador una muestra reducida de Cu/G obtenida por tratamiento con H_2 de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$. No se observó la formación de cantidades detectables de CH_4 empleando la muestra Cu/G como fotocatalizador, lo que indica que las NPs de Cu no son activas para promover la reacción de metanación en estas condiciones.

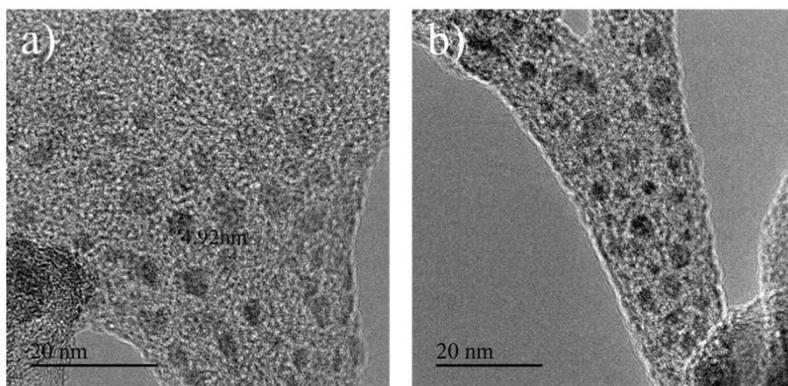


Figura 6.17. Imágenes de HRTEM de muestra fresca (a) y usada (b) del fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$.

Por consiguiente, se puede asumir que la actividad de las NPs de Cu_2O soportadas sobre G disminuye debido a la conversión de las mismas a NPs de Cu . Esta transformación ocurre espontáneamente en las condiciones de la reacción fotocatalítica y es la responsable de la

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu_2O soportadas sobre grafenos con defectos

inestabilidad del fotocatalizador a tiempos largos de operación. Conviene hacer notar que este mecanismo de desactivación es una consecuencia de la temperatura del sistema y de la presencia de H_2 y no realmente del mecanismo fotocatalítico operante.

A fin de superar esta limitación, muestras del fotocatalizador desactivado fueron sometidas a reactivación por calentamiento del mismo a $250\text{ }^\circ\text{C}$ en aire durante 4 h, procediendo a evaluar la actividad de las muestras reoxidadas en reusos consecutivos. Aunque se consiguió la reoxidación parcial del fotocatalizador (Figura 6.18), el segundo y el tercer reuso mostraron que el fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ reactivado por tratamiento térmico al aire exhibe sólo una parte de la actividad obtenida con el material $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ inicial (Figura 6.18). Esta reactivación parcial es debida probablemente al proceso de reoxidación ineficiente el cual es capaz de reoxidar a Cu_2O sólo la parte más externa de las NPs de Cu resultando, por consiguiente, en una actividad fotocatalítica inferior a la del material fresco.

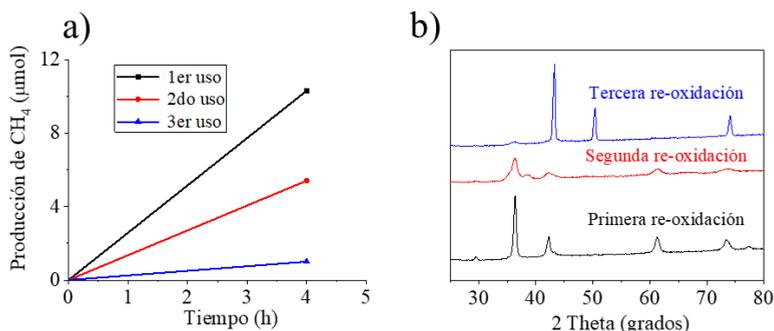


Figura 6.18. (a) Producción de CH_4 usando el fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ tras sucesivos ciclos de oxidación y (b) DRX del fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ tras tres procesos consecutivos de reacción-oxidación.

A fin de aumentar la estabilidad del fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ bajo las condiciones de irradiación se exploró una estrategia alternativa consistente en el recubrimiento de las NPs de Cu_2O por una fina capa de Au. En esta aproximación el fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ se impregnó con disoluciones diluidas de HAuCl_4 (0.15-0.35 % en peso) y se usó en la reacción de metanación fotoasistida sin ningún tratamiento

Capítulo 6

adicional. Bajo las condiciones de irradiación, el Au(III) se debe convertir inmediatamente en Au(0) metálico, recubriendo las NPs de Cu₂O con una capa de Au lo suficientemente fina como para permitir que las cargas alcancen los reactivos CO₂ y H₂, llevando a cabo la reacción de metanación. Se seleccionó el Au para este fin en base a su carácter de metal noble poco reactivo frente a la oxidación y sus propiedades conductoras de electrones.

La Figura 6.19 muestra la metanación de CO₂ fotoasistida en condiciones óptimas usando como fotocatalizador Cu₂O/G conteniendo diferentes cantidades de Au. Así pues, se observó una disminución en la velocidad de producción de CH₄ por un factor de 3 en la muestra conteniendo un 0.15 % en peso de Au en comparación con la actividad de la muestra sin Au. Sin embargo, la muestra con un 0.15 % en peso Au-Cu₂O/G exhibe una estabilidad que se prolonga hasta las 72 h, mientras que la muestra sin recubrimiento de Cu₂O/G sufre una completa desactivación en 48 h. Un aumento mayor en la carga de Au (0.25 % en peso) resulta en una actividad y estabilidad mejoradas, aunque concentraciones aún más elevadas (0.35 % en peso) resultaron desfavorables para la formación de CH₄ en las mismas condiciones. La presencia de NPs de Au individuales en el sustrato no puede ser completamente descartada. Por esta razón, se llevó a cabo un experimento control usando un fotocatalizador conteniendo exclusivamente NPs de Au soportadas sobre G, el cual fue preparado siguiendo el mismo procedimiento empleado para recubrir de Au las NPs de Cu₂O. Sin embargo, empleando este catalizador Au/G no se pudo detectar la formación de CH₄ en las condiciones de reacción.

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafenos con defectos

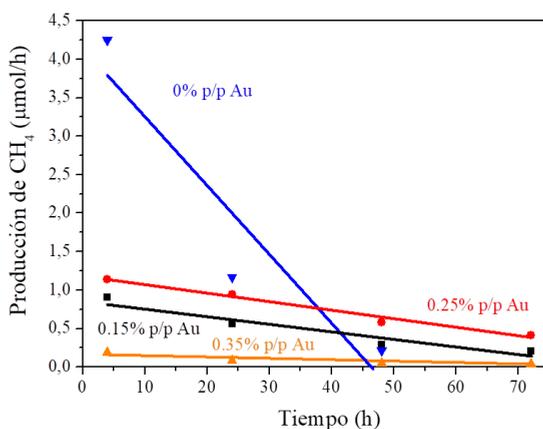


Figura 6.19. Velocidad de producción de CH₄ usando 0, 0.15, 0.25 y 0.35 % en peso de Au sobre el fotocatalizador Cu₂O/G. La velocidad de producción de CH₄ se midió bajo una intensidad de luz constante de 200 mW/cm² proveniente de una lámpara de Xe de 300 W. P_{H₂}=1.05 bar, P_{CO₂}=0.25 bar.

Aunque son necesarios estudios adicionales para clarificar la influencia de la presencia de Au en la estabilidad de Cu₂O/G como fotocatalizador, los datos obtenidos en este capítulo muestran que el recubrimiento de NPs de Cu₂O por Au disminuye la velocidad de producción de CH₄, pero aumenta su estabilidad. En condiciones óptimas de contenido de Au, la velocidad de producción de CH₄ es aún en torno al 50 % del valor inicial de la muestra fresca de Au-Cu₂O/G a las 48 h, mientras que el fotocatalizador Cu₂O/G sin contener Au sufre una desactivación completa en menos de 48 h. Estos datos abren la posibilidad de mejorar el recubrimiento de las NPs de Cu₂O investigando diferentes metales a fin de aumentar la estabilidad del fotocatalizador, preservando tanto como sea posible su actividad fotocatalítica.

6.3. Conclusiones

El presente capítulo ha descrito la actividad fotocatalítica de las NPs de Cu_2O soportadas sobre G con defectos en la reacción de metanación fotoasistida de CO_2 en fase gas, alcanzándose velocidades específicas de producción de CH_4 de $14.93 \text{ mmol/g}_{\text{Cu}}\cdot\text{h}$ y rendimientos cuánticos aparentes de 7.84 % cuando la reacción se lleva a cabo a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ con una potencia de irradiación de 200 mW/cm^2 . Evidencias experimentales indican que el mecanismo de reacción más probable ocurre a través de la generación fotoinducida de pares electrón-hueco, mientras que no se pudo conseguir evidencia en favor de un aumento local de temperatura inducido por luz. Sin embargo, la temperatura de reacción juega un papel crucial, al favorecer la desorción de H_2O formada durante la reacción sobre el fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O/G}$. Más aún, los datos catalíticos apoyan el mecanismo disociativo para la metanación de CO_2 como la ruta mecanística más probable. Finalmente, se ha observado que las NPs de Cu_2O sufren reducción a NPs metálicas de Cu durante la reacción, lo que limita la estabilidad a largo plazo de este fotocatalizador. Se ha explorado también la posibilidad de reoxidar el fotocatalizador $\text{Cu}_2\text{O/G}$ para recuperar su actividad inicial o la de recubrir las NPs de Cu_2O con una fina capa de Au a fin de aumentar su estabilidad.

6.4. Referencias

1. I. Ganesh, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **44**, 904-932.
2. W. Tu, Y. Zhou and Z. Zou, *Advanced Materials*, 2014, **26**, 4607-4626.
3. L. Yuan and Y.-J. Xu, *Applied Surface Science*, 2015, **342**, 154-167.
4. A. Corma and H. Garcia, *Journal of Catalysis*, 2013, **308**, 168-175.
5. Y. Izumi, in *Advances in CO₂ Capture, Sequestration, and Conversion*, American Chemical Society, 2015, pp. 1-46.
6. T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda, *Nature*, 1979, **277**, 637-638.
7. J. Albero and H. García, in *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*, eds. J. C. Colmenares and Y.-J. Xu, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016, p. VIII 416.
8. O. Ozcan, F. Yukruk, E. U. Akkaya and D. Uner, *Topics in Catalysis*, **44**, 523-528.
9. F. Gonell, A. V. Puga, B. Julián-López, H. García and A. Corma, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **180**, 263-270.
10. Ş. Neaţu, J. A. Maciá-Agulló, P. Concepción and H. Garcia, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 15969-15976.
11. X. Xie, K. Kretschmer and G. Wang, *Nanoscale*, 2015, **7**, 13278-13292.
12. C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari and H. Garcia, *Chemistry – A European Journal*, 2014, **20**, 187-194.
13. P. Kumar, H. P. Mungse, O. P. Khatri and S. L. Jain, *RSC Advances*, 2015, **5**, 54929-54935.
14. M. Latorre-Sánchez, I. Esteve-Adell, A. Primo and H. García, *Carbon*, 2015, **81**, 587-596.
15. X. An, K. Li and J. Tang, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 1086-1093.
16. Z. Xiong, Y. Luo, Y. Zhao, J. Zhang, C. Zheng and J. C. S. Wu, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016.
17. Q. Xiang, B. Cheng and J. Yu, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**, 11350-11366.

18. J.-N. Park and E. W. McFarland, *Journal of Catalysis*, 2009, **266**, 92-97.
19. S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland and H. Metiu, *Journal of Catalysis*, 2011, **278**, 297-309.
20. M. Aziz, A. Jalil, S. Triwahyono, R. Mukti, Y. Taufiq-Yap and M. Sazegar, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **147**, 359-368.
21. F. Li, L. Zhang, J. Tong, Y. Liu, S. Xu, Y. Cao and S. Cao, *Nano Energy*, 2016, **27**, 320-329.
22. I. Shown, H.-C. Hsu, Y.-C. Chang, C.-H. Lin, P. K. Roy, A. Ganguly, C.-H. Wang, J.-K. Chang, C.-I. Wu, L.-C. Chen and K.-H. Chen, *Nano Letters*, 2014, **14**, 6097-6103.
23. Y. Lum, Y. Kwon, P. Lobaccaro, L. Chen, E. L. Clark, A. T. Bell and J. W. Ager, *ACS Catalysis*, 2016, **6**, 202-209.
24. J.-P. Zou, D.-D. Wu, J. Luo, Q.-J. Xing, X.-B. Luo, W.-H. Dong, S.-L. Luo, H.-M. Du and S. L. Suib, *ACS Catalysis*, 2016, **6**, 6861-6867.
25. W.-J. Ong, L.-L. Tan, S.-P. Chai, S.-T. Yong and A. R. Mohamed, *Nano Energy*, 2015, **13**, 757-770.
26. A. Primo, I. Esteve-Adell, J. F. Blandez, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, N. Candu, S. M. Coman, V. I. Parvulescu and H. García, *Nat Commun*, 2015, **6**.
27. C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari and H. García, *ACS Catalysis*, 2014, **4**, 497-504.
28. M.-M. Trandafir, M. Florea, F. Neațu, A. Primo, V. I. Parvulescu and H. García, *ChemSusChem*, 2016, **9**, 1565-1569.
29. J. Li, C.-y. Liu and Y. Liu, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 8426-8430.
30. Y. Izumi, *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, **257**, 171-186.
31. K. Li, B. Peng and T. Peng, *ACS Catalysis*, 2016, **6**, 7485-7527.
32. A. V. Puga, *Topics in Catalysis*, 2016, **59**, 1268-1278.
33. J. L. White, M. F. Baruch, J. E. Pander, Y. Hu, I. C. Fortmeyer, J. E. Park, T. Zhang, K. Liao, J. Gu, Y. Yan, T. W. Shaw, E. Abelev and A. B. Bocarsly, *Chemical Reviews*, 2015, **115**, 12888-12935.
34. F. Sastre, A. V. Puga, L. Liu, A. Corma and H. García, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 6798-6801.

Metanación fotoasistida usando como fotocatalizador nanopartículas de Cu₂O soportadas sobre grafenos con defectos

35. X. Meng, T. Wang, L. Liu, S. Ouyang, P. Li, H. Hu, T. Kako, H. Iwai, A. Tanaka and J. Ye, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 11478-11482.
36. P. G. O'Brien, A. Sandhel, T. E. Wood, A. A. Jelle, L. B. Hoch, D. D. Perovic, C. A. Mims and G. A. Ozin, *Advanced Science*, 2014, **1**, 1400001.
37. A. Marimuthu, J. Zhang and S. Linic, *Science*, 2013, **339**, 1590-1593.
38. X. Liu, Z. Li, W. Zhao, C. Zhao, Y. Wang and Z. Lin, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 19148-19154.
39. B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su and S. H. Chan, *Catalysis Science & Technology*, 2016, **6**, 4048-4058.
40. A. A. Jelle, K. K. Ghuman, P. G. O'Brien, M. Hmadeh, A. Sandhel, D. D. Perovic, C. V. Singh, C. A. Mims and G. A. Ozin, *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**, 1702277.
41. J. Jia, P. G. O'Brien, L. He, Q. Qiao, T. Fei, L. M. Reyes, T. E. Burrow, Y. Dong, K. Liao and M. Varela, *Advanced Science*, 2016, **3**, 1600189.
42. E. Karamian and S. Sharifnia, *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, **16**, 194-203.
43. O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters, A. Volodin and C. V. Haesendonck, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, **29**, 035003.
44. Y. Xu and M. A. A. Schoonen, *American Mineralogist*, 2000, **85**, 543-556.
45. L. Liu, K. Zhong, L. Meng, D. V. Hemelrijck, L. Wang and C. Glorieux, *Journal of Applied Physics*, 2016, **119**, 224902.

Capítulo 7

**Nanopartículas de NiO/Ni
soportadas sobre grafeno con
defectos como fotocatalizador
eficiente para la reducción en
fase gas de CO₂ por hidrógeno**

7.1. Introducción

Como se ha indicado en capítulos anteriores, se está dedicando mucho esfuerzo en desarrollar fotocatalizadores eficientes para la producción de combustibles solares y particularmente para llevar a cabo la reducción de CO₂ con una eficiencia suficientemente elevada como para permitir competir favorablemente con reacciones catalíticas convencionales.¹⁻⁴ Sin embargo, a pesar del esfuerzo llevado a cabo en los últimos años en este campo, las eficiencias cuánticas y las velocidades de reacción del proceso denominado *fotosíntesis artificial* en el cual el CO₂ es reducido por H₂O están aún muy por debajo del 1 % y típicamente con velocidades de producción en el rango de $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, todavía muy lejos de cualquier posible aplicación.⁵⁻¹⁴ Considerando la urgencia por hallar soluciones viables que permitan reducir las emisiones atmosféricas de CO₂ e implementar una economía circular para este compuesto, la fotocatálisis con luz solar se está dirigiendo hacia la reducción fotoasistida de CO₂ por H₂, puesto que este proceso puede alcanzar velocidades de reacción específicas por gramo de fotocatalizador de cientos de $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ y rendimientos cuánticos aparentes del orden del 1 %.¹⁵⁻²⁰ Se considera que el H₂ se obtendrá a partir de electricidad renovable por electrolisis y puede estar ampliamente disponible para llevar a cabo la reducción química de CO₂ a gran escala.^{1, 2, 21}

La reducción fotoasistida de CO₂ por H₂ se ha descrito frecuentemente usando materiales que contienen metales nobles o críticos tales como Pd, Ru e In en su composición.^{15, 17, 19, 20} A fin de conseguir la sostenibilidad del proceso sería más conveniente el uso de metales de transición que sean abundantes y no críticos para llevar a cabo el proceso, siendo el Ni un candidato obvio considerando su abundancia y el hecho de que las NPs de Ni soportadas sobre sílice alúmina mixta (Ni/SiO₂-Al₂O₃) son un catalizador comercial para la metanación térmica de CO₂. La metanación de CO₂ es una de las pocas reacciones exotérmicas que implican el CO₂ como sustrato y que pueden ser llevadas a cabo convenientemente en un proceso térmico a

temperaturas superiores a 400 °C a fin de alcanzar conversiones y velocidades elevadas.²²⁻²⁶ La ventaja de la reacción fotoasistida es que puede ser llevada a cabo en el rango de temperaturas en el que el proceso térmico no ocurre o transcurre sólo con bajas conversiones debido a las bajas velocidades de reacción. A fin de desplazar el equilibrio hacia los productos en una reacción exotérmica, son más favorables las temperaturas bajas, aunque pueden ser necesarias temperaturas mayores para conseguir velocidades de transformación adecuadas. En este sentido, la ventaja de las reacciones fotoasistidas sería la posibilidad de llevar a cabo estas reacciones exotérmicas a temperaturas inferiores.

Continuando en este campo, es de gran interés encontrar otros materiales a base de Ni que puedan exhibir una actividad catalítica aún más elevada que la de Ni/SiO₂-Al₂O₃ para la reducción fotoasistida de CO₂ por H₂ a CH₄ y conseguir información sobre el mecanismo del proceso fotoasistido. En el presente capítulo se describirá que NPs de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos de unas pocas capas (*fl-G*, *fl* de las siglas en inglés; *few layers*) son un fotocatalizador adecuado para promover la reducción fotoasistida de CO₂ por H₂ con velocidades específicas y rendimientos cuánticos en torno a 642 μmol/g_{Ni}·h y 1.98 %, respectivamente. En capítulos anteriores se ha descrito suficientemente la estructura del G y las propiedades de estos materiales con defectos que los hacen adecuados para su empleo como aditivo en fotocatalisis, incluyendo elevada área superficial y alta movilidad electrónica. Además, hemos visto en capítulos anteriores que se puede establecer una fuerte interacción entre las NPs metálicas y el G con defectos como soporte, como consecuencia del solapamiento π extendido del G con los orbitales atómicos d de los átomos metálicos. Es por tanto de interés demostrar la habilidad de los Gs defectuosos para aumentar la actividad fotocatalítica de componentes activos también para otras reacciones fotoasistidas de reducción de CO₂.

En el presente capítulo se describe la obtención de un material grafénico con defectos mediante pirólisis de un polisacárido natural que contiene vacantes de carbono, huecos y grupos oxigenados

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

residuales. La preparación de este tipo de grafenos con defectos a partir de alginato ha sido ya ampliamente descrita por nuestro grupo. Los resultados obtenidos indican que, como ha sido establecido en otros casos para otros semiconductores,²⁷⁻²⁹ la presencia de G con defectos conduce a un aumento notable en la eficiencia del Ni para promover procesos fotoasistidos.

7.2. Resultados y discusión

7.2.1. Preparación y caracterización de los fotocatalizadores.

Las NPs de NiO/Ni soportadas sobre *fl*-G con diferente contenido en metal fueron preparadas añadiendo diferentes cantidades de NiCl₂ hidratado sobre dispersiones de *fl*-G, seguido de una reducción térmica de Ni(II) a Ni(0) por tratamiento en atmósfera de H₂ a 500 °C durante 2 h. Tras la reducción química, las muestras resultantes se guardaron expuestas al ambiente durante al menos 1 día antes de ser empleadas como fotocatalizadores. Esta exposición al ambiente puede causar la oxidación espontánea en un cierto porcentaje de las NPs de Ni, tal como se discutirá más adelante. El contenido en Ni de cada muestra se confirmó por análisis elemental ICP-OES. Las diferentes muestras preparadas y los correspondientes contenidos en Ni se resumen en la Tabla 7.1.

Se empleó la espectroscopía Raman para caracterizar las muestras de *fl*-G usadas como soporte. El espectro de Raman de este material revela las típicas bandas 2D (2700 cm⁻¹), G (1580 cm⁻¹) y D (1350 cm⁻¹) que caracterizan los grafenos con defectos obtenidos en la pirólisis de alginato (Figura 7.1). Los defectos en estos materiales corresponden a vacantes de átomos de C y agujeros generados por evolución de CO₂ y CO durante la pirólisis así como la presencia de oxígeno residual (en torno al 7 % en peso) que permanece en el

Capítulo 7

material tras la pirólisis debido al contenido en oxígeno del polisacárido precursor.

Tabla 7.1. Contenido en Ni para las muestras NiO/Ni-G, tamaño de partícula promedio de las NPs metálicas, cantidad de fotocatalizador total empleada en los ensayos fotocatalíticos y velocidades de producción de CH₄ medidas a 200 °C por irradiación con una potencia de 2236 W/m² usando una lámpara de Xe de 300 W. P_{H2}=1.05 bar; P_{CO2}=0.25 bar.

Muestra	Ni [p/p %] ^a	Tamaño [nm]	Fotocat. [mg]	Producción CH ₄ [μmol/g _{Ni} ·h]
<i>fl</i> -G	-	-	26.1	0
Ni(6)-G	6.63	-	20	47.13
Ni(14)-G	14.42	8.0±2.0	25.4	329.05
Ni(23)-G	23.02	8.5±3.5	40	642.66
Ni(23)-G ^b	23.02	8.5±3.5	39.6	0
Ni(23)-G ^c	23.02	8.5±3.5	25.2	0
Ni(26)-G	26.1	13.7±6.0	37	303.09
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ³⁰	65	6.2±1.1 ^d	14	358.5
NiO	-	<50	12.7	31.1
NiO- <i>fl</i> -G	23		25.4	69.86
Ni(23)-G ^e	23.02	8.5±3.5	25.5	0

^a La diferencia en peso corresponde al porcentaje de G; ^b Llevado a cabo a temperatura ambiente; ^c Llevado a cabo en la oscuridad; ^d Datos de la referencia 30; ^e Fotocatalizador activado previamente con un flujo de H₂ a 200 °C durante 4 h y empleo posterior en la reacción de metanación a temperatura ambiente asistida por luz.

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

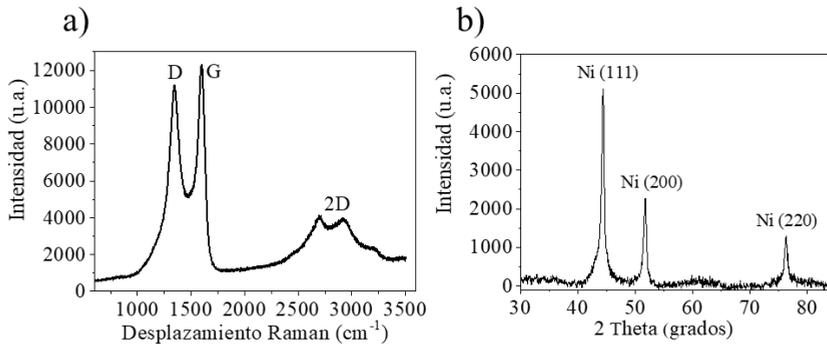


Figura 7.1. (a) Espectro de Raman del soporte *fl*-G obtenido por pirólisis de alginato y posterior exfoliación registrado por excitación con un láser visible de 512 nm. (b) Modelo de difracción de rayos X del fotocatalizador Ni(23)-G.

El modelo de difracción de rayos X del fotocatalizador Ni(23)-G revela que las NPs de NiO/Ni son altamente cristalinas y están constituidas principalmente por Ni metálico (Figura 7.1). Los picos de difracción correspondientes a las fases NiO, Ni(OH)₂ y Ni₂O₃ fueron indetectables en el difractograma, tal como se observa en la Figura 7.1.

La presencia de NPs de NiO/Ni sobre las láminas de *fl*-G se observó por HRTEM, confirmándose por FESEM, EDX y mapeo elemental (Figura 7.2). La Figura 7.3 ilustra una imagen representativa de HRTEM de NiO/Ni-G mostrando que las NPs de NiO/Ni están homogéneamente distribuidas sobre las láminas de *fl*-G. A efectos de comparación, se presenta igualmente una imagen de la muestra *fl*-G previa a la deposición de Ni. Imágenes adicionales se presentan en la Figura 7.4. Las NPs de NiO/Ni soportadas sobre G muestran una morfología redondeada, tal como puede observarse en la imagen magnificada mostrada en la Figura 7.3, con diámetros generalmente menores que 10 nm, aumentando el tamaño de partícula promedio con el contenido de Ni soportado sobre la lámina de grafeno. El histograma correspondiente a la distribución del tamaño de partícula para la muestra Ni(23)-G se muestra en la Figura 7.3. Midiendo un número estadísticamente relevante de tamaños de NPs de Ni, se

estima que el diámetro de partícula promedio es de 8.5 ± 3.5 nm para la muestra Ni(23)-G, a pesar del elevado contenido en Ni de esta muestra. Las imágenes de HRTEM permiten medir el valor de 0.18 nm para la distancia interlaminar, que es el valor que se corresponde con la distancia interplanar de las caras 2.0.0 de las partículas de Ni metálicas cúbicas centradas en caras (ccc).³¹ Este estudio por microscopía confirma que las partículas presentes en la muestra corresponden principalmente a Ni(0).

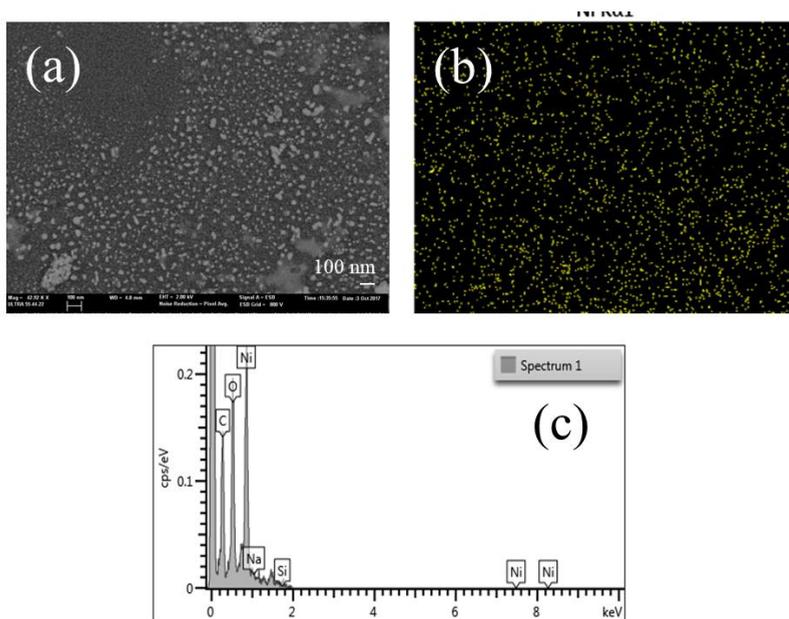


Figura 7.2. (a) Imagen de FESEM del fotocatalizador Ni(23)-G, (b) mapeo elemental de la región presentada en (a) indicando en amarillo la presencia de Ni y (c) análisis por EDX de la región presentada en (a).

Los picos de XPS de alta resolución de Ni2p y los mejores ajustes de estos picos a los diferentes estados de oxidación del Ni se presentan en la Figura 7.5. El pico Ni2p_{3/2} muestra la presencia de dos componentes centrados a 853.6 y 856.3 eV que pueden ser atribuidos a Ni(0) y Ni(II) respectivamente. Estas energías de enlace se desplazan hacia valores más altos comparados con los descritos en la literatura para Ni(0) y Ni(II) que aparecen a 852 y 854 eV, respectivamente. Este

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

hecho indicaría la existencia de una transferencia de carga desde las NPs de NiO/Ni como dadoras de electrones al G. Previamente, se ha observado igualmente un desplazamiento a valores de energías de enlace más altos en torno a 2 eV para las NPs de Ni adsorbidas sobre G.³² Más aún, en el caso presente, el componente del pico experimental de XPS Ni2p_{3/2} correspondiente a Ni(0) es minoritario. Por consiguiente, además de Ni(0) como fase predominante caracterizada por DRX, la técnica de XPS muestra la presencia de NiO como se deduce también de los prominentes picos satélites que se observan en los datos experimentales para Ni2p_{3/2} y Ni2p_{1/2}.

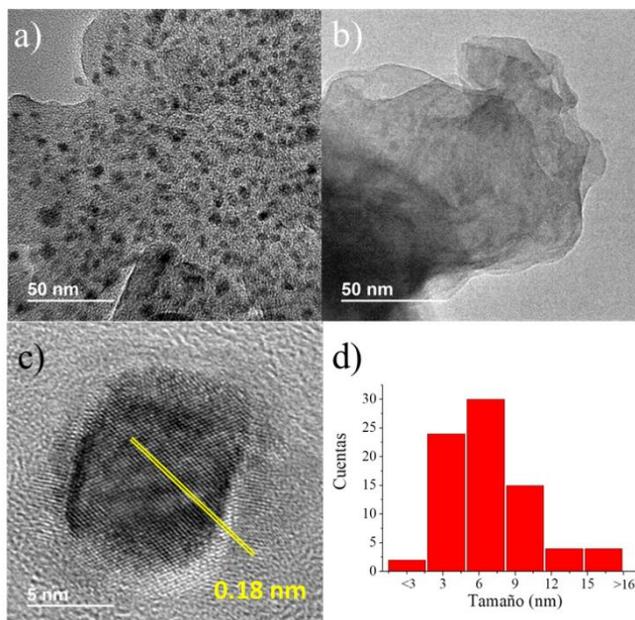


Figura 7.3. Imágenes de HRTEM. (a) Fotocatalizador Ni(23)-G y (b) *fl*-G. (c) Magnificación de una de las NPs de la imagen (a) mostrando la distancia interplanar. (d) Histograma de la distribución de tamaños de partícula determinado a partir de la imagen (a).

A fin de reconciliar ambas observaciones conviene recordar que mientras que la técnica de difracción de rayos X analiza toda la muestra, la técnica de XPS sólo proporciona información de unos pocos nm correspondientes a las capas más externas de las NPs, que son las que exhiben una mayor tendencia a sufrir una oxidación espontánea por exposición a la atmósfera. Además, la difracción de rayos X es útil para caracterizar NPs de NiO cristalinas, mientras que la presencia de Ni amorfo sería indetectable mediante esta técnica. Por consiguiente, las medidas de XPS proporcionan dos piezas de información importantes. Por un lado, la presencia de NiO en las NPs y, por otro, la transferencia de carga desde las NPs de NiO/Ni al *fl*-G, lo que implica una interacción fuerte entre ambos componentes. Conviene recordar que incluso aunque la preparación de muestras de Ni-G se llevó a cabo por reducción con H₂ de Ni²⁺-G a 500 °C durante 2 h, las muestras fueron almacenadas expuestas al ambiente en viales cerrados y esto podría conducir a una rápida pasivación de la superficie externa de las NPs de Ni por formación de unas pocas capas de NiO.

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

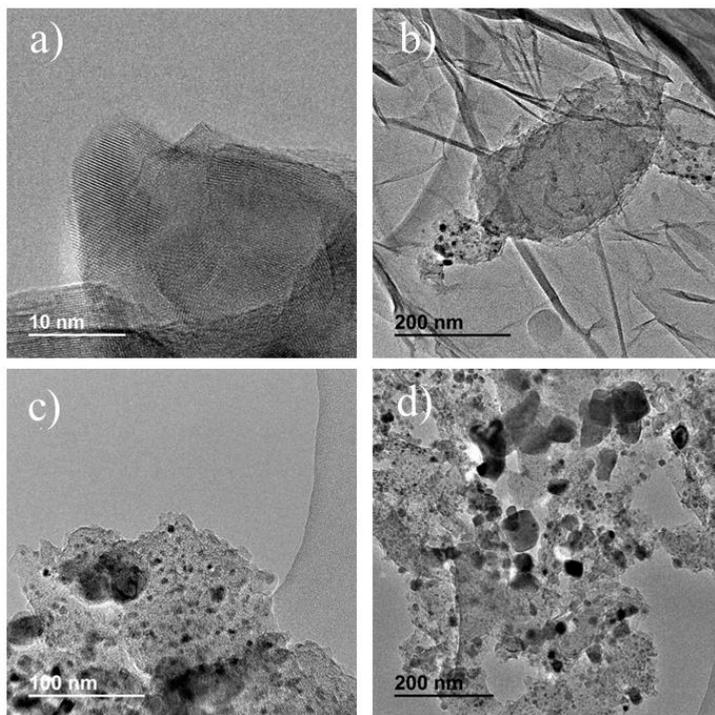


Figura 7.4. Imágenes de HRTEM de (a) *fl*-G, (b) Ni(14)-G, (c) Ni(23)-G y (d) Ni(26)-G.

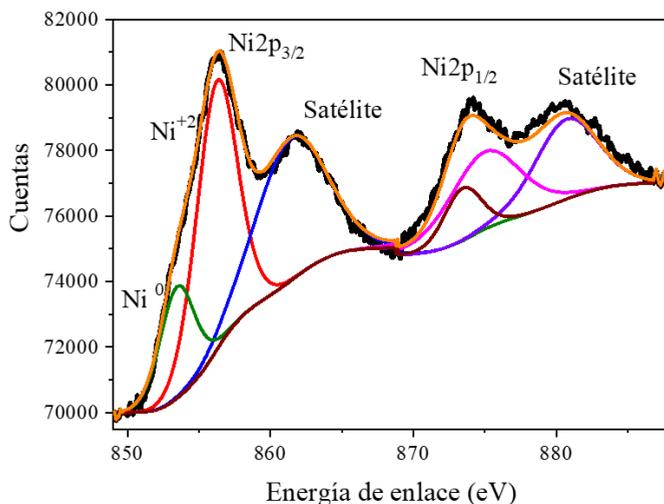


Figura 7.5. Picos de XPS correspondientes a la transición Ni2p medidos para la muestra Ni(23)-G junto con el mejor ajuste a componentes individuales correspondientes a Ni(0) y Ni(II).

El pico de C1s (Figura 7.6) muestra un componente principal centrado a 284.5 eV correspondiente a C grafénico sp^2 así como otras contribuciones a 285.5, 286.6 y 289.2 eV correspondientes a átomos de C enlazados a átomos de O del tipo cetonas, epóxidos y ácidos carboxílicos, respectivamente. El pico de XPS correspondiente a O1s (Figura 7.6) puede ser descompuesto adecuadamente en dos componentes principales que corresponden a átomos de O enlazados a C a través de enlaces simples o dobles. La presencia de un componente a 529.4 eV correspondiente a NiO pudo ser también observado³³, aunque como un componente menor. Sin embargo, el componente a 531.1 eV relacionado con Ni(OH)₂ no pudo ser identificado, lo que apoya que el NiO es el principal óxido que está presente de acuerdo con el pico Ni2p_{3/2}, formando el óxido una fina capa recubriendo las NPs de Ni metálicas.³³

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

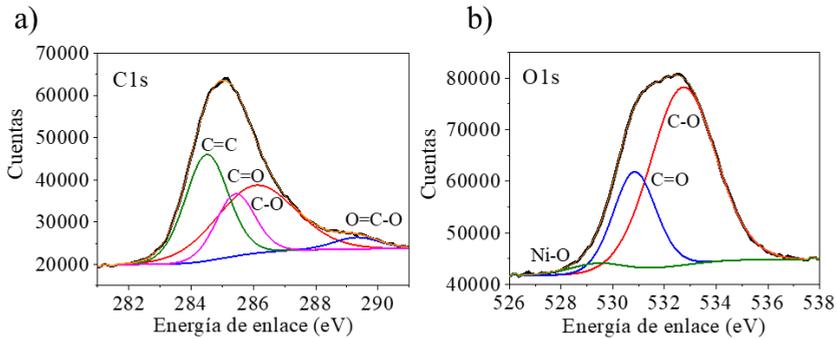


Figura 7.6. Picos de XPS correspondientes a C1s (a) y O1s (b) medidos para la muestra Ni(23)-G junto con el mejor ajuste a componentes individuales.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras Ni(23)-G y G se muestran en la Figura 7.7. Como puede verse en esta figura, la única contribución de las NPs de Ni a la absorción del fotocatalizador NiO/Ni-G ocurre en la región UV, por debajo de 350 nm.^{34, 35} El óxido NiO debería presentar una banda de absorción prominente centrada a 500 nm. El hecho de que en el presente caso esta banda correspondiente a NiO no pueda ser registrada confirma que el material contiene principalmente NPs de Ni, donde el principal estado de oxidación del metal es Ni(0), lo que está de acuerdo con el modelo de difracción de rayos X y también con que el óxido NiO forma una fina capa detectable únicamente en XPS.

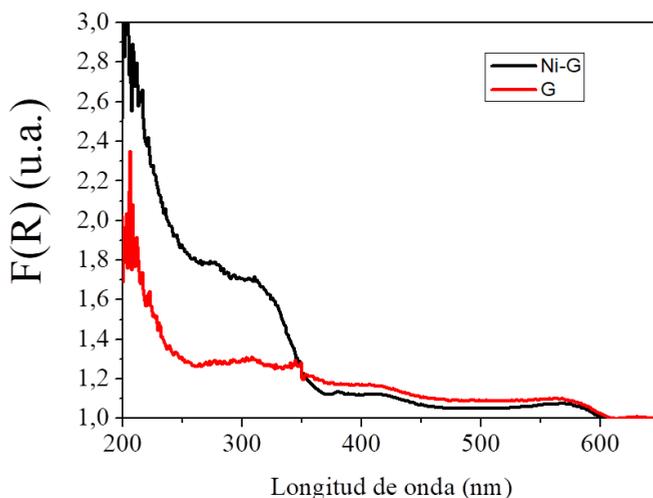


Figura 7.7. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa representado como la función Kubelka-Munk (F) de la reflectancia (R) de las muestras de Ni(23)-G (negro) y *fl*-G (rojo).

7.2.2. Medidas fotocatalíticas

Los ensayos fotocatalíticos de reducción de CO_2 por H_2 se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo cilíndrico equipado con una cinta calefactora eléctrica que permite calentar el reactor a la temperatura deseada. El fotocatalizador se colocó como una capa fina de espesor milimétrico debajo del área del reactor iluminada. El fotorreactor se cargó con H_2 y CO_2 con una relación de presiones parciales de 4:1 y una presión total de 1.3 bar. La temperatura del fotorreactor se equilibró en la oscuridad antes de irradiar con luz UV-Vis proveniente de una lámpara de Xe de 300 W.

Los experimentos preliminares para la reducción de CO_2 en fase gas a 200 °C y con una irradiación de luz UV-Vis de potencia 2236 W/m^2 permitieron establecer que muestras de *fl*-G no poseen actividad fotocatalítica en la formación de CH_4 . Por lo tanto, se estudió la actividad de una serie de fotocatalizadores de NiO/Ni-G conteniendo diferente porcentaje de Ni bajo idénticas condiciones de reacción para la reducción fotoasistida de CO_2 por H_2 en fase gas. Las condiciones de los experimentos y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

7.1. Todas las muestras conteniendo NPs de NiO/Ni fueron activas para promover la formación fotoasistida de CH₄ y no se observó la formación de cantidades significativas superiores a un 1 % de CO. Por consiguiente, se puede considerar que las NPs de NiO/Ni son el componente activo responsable de la producción de CH₄, lo que está de acuerdo con los datos de la literatura.¹³ Por consiguiente, a fin de ordenar en base a la eficiencia la actividad fotocatalítica de varias muestras, se calcularon las velocidades de producción específicas de CH₄ dividiendo los moles de CH₄ formados por la masa de Ni y el tiempo ($\mu\text{mol CH}_4/\text{g}_{\text{Ni}}\cdot\text{h}$). La velocidad de producción de CH₄ aumenta con el contenido de Ni hasta el 23 % en peso, alcanzando un valor de 642 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Ni}}\cdot\text{h}$ y un valor de número de ciclos (TON) por átomo de Ni de 3.4 en las condiciones óptimas. Considerando que la formación de CH₄ es un proceso de reducción que requiere de 8 electrones y 8 protones, el valor de TON indica que cada átomo de Ni está implicado de promedio en 26.2 eventos de transferencia electrónica. Un aumento adicional en el contenido de Ni produce un efecto negativo en la velocidad específica de producción de CH₄, tal como se indica en la Tabla 7.1 y se puede observar en la Figura 7.8.

La existencia de un valor óptimo para el contenido de Ni sobre el G indica que deben haber al menos dos factores opuestos que contribuyen a la actividad fotocatalítica observada. Por un lado, un aumento en la carga de Ni sobre *fl*-G debería reducir el efecto de filtro interno de la luz debido a la presencia de *fl*-G y favorecer la absorción de luz por las NPs de NiO/Ni, aumentando la actividad del material. En este sentido, porcentajes bajos de *fl*-G deberían ser más favorables para aumentar la actividad fotocatalítica. Por otro lado, al aumentar el contenido de Ni sobre *fl*-G se puede producir un aumento en la distribución del tamaño de partícula y una disminución en el porcentaje de átomos de Ni expuestos en la superficie (comparar el tamaño para las muestras Ni(23)-G y Ni(26)-G en la Tabla 7.1 y en la Figura 7.4). El aumento del tamaño de partícula tendría un efecto negativo sobre la actividad fotocatalítica y podría predominar a partir de un cierto contenido en Ni. Por tanto, porcentajes más elevados de *fl*-G pueden favorecer la actividad fotocatalítica al mantener el tamaño

de nanopartícula pequeño y al asistir el proceso de separación de cargas (ver el mecanismo propuesto para el proceso fotocatalítico). Aparentemente se alcanza un compromiso entre ambos efectos opuestos en la muestra Ni(23)-G.

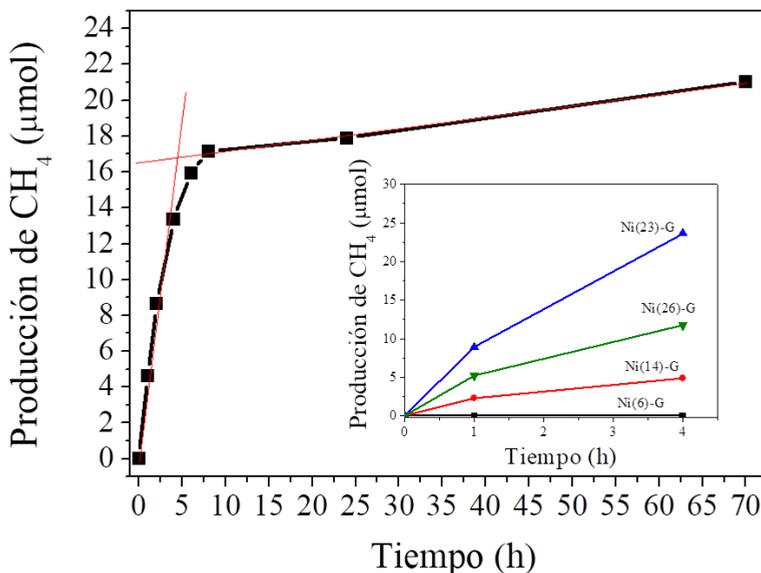


Figura 7.8. Evolución de CH₄ usando el fotocatalizador de Ni(23)-G a 200 °C con una potencia de iluminación de 2236 W/m². Condiciones de reacción: Ni(23)-G 34,7 mg; P_{H₂}=1.05 bar; P_{CO₂}=0.25 bar. El recuadro muestra la evolución de CH₄ sobre distintos fotocatalizadores de NiO/Ni-G con diferente contenido en metal. La cantidad de los diferentes fotocatalizadores empleados corresponde a la indicada en la Tabla 7.1.

A fin de confirmar el origen de la fuente de C en el CH₄ formado, así como la formación de H₂O de acuerdo con la Ecuación 7.1, en un experimento independiente se usó ¹³C¹⁸O₂ como sustrato y los productos obtenidos se analizaron tras 2 h de reacción en las condiciones óptimas por espectrometría de masas acoplada con cromatografía de gases (Figura 7.9). Los análisis muestran una mezcla en una proporción estimada de 19 % de ¹²CH₄ sin marcar y 81 % de ¹³CH₄, indicando que una proporción menor del CH₄ formado no proviene del reactivo marcado. El origen más probable del CH₄ sin marcar serían los átomos de C del *fl*-G. A fin de confirmar esta hipótesis se llevó a cabo un experimento para determinar la estabilidad

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

del fotocatalizador tratando la muestra Ni(23)-G en las condiciones de reacción (200 °C y 2236 W/m²) en atmósfera inerte y midiendo la evolución de CO₂ (Figura 7.10). Como puede observarse en esta figura, se detectó la evolución de una pequeña concentración de CO₂ en estas condiciones durante las primeras 20 h, transcurrido este período, la cantidad de CO₂ permaneció constante. Estos resultados confirman, por un lado, la formación de pequeñas cantidades de CO₂ a partir de *fl*-G y, por otro lado, que el soporte del fotocatalizador basado en *fl*-G es en gran parte fotoestable durante períodos de reacción prolongados. Conviene recordar que un experimento en blanco empleando *fl*-G no permite observar la formación de CH₄, lo que indica que aunque el *fl*-G contribuye a la detección de CH₄ sin marcaje isotópico, la presencia de NPs de NiO/Ni es necesaria para la formación de este producto. En el mismo experimento usando ¹³C¹⁸O₂ se detectó igualmente la formación de H₂¹⁸O (Figura 7.9) confirmando la formación de H₂O en la metanación.



Los experimentos de control confirman también que el calor y la luz son necesarios en la formación de CH₄ en las condiciones experimentales indicadas, puesto que el CO₂ no sufre reducción al ser irradiado en presencia de Ni(23)-G a temperatura ambiente o al ser calentado a 200 °C en la oscuridad recubriendo el fotorreactor con papel de aluminio y manteniendo la fuente de luz encendida (ver datos de la Tabla 7.1). Se llevó a cabo otro experimento de control diferente en el que la muestra Ni(23)-G fue sometida a atmósfera de H₂ a 200 °C durante 4 h antes de ser utilizada como fotocatalizador en la reacción de metanación fotoasistida a temperatura ambiente (Tabla 7.1). No se detectó evolución de CH₄ en estas condiciones, indicando que la temperatura juega un papel diferente a la activación fotocatalítica tal como se comentará más adelante en la sección 7.2.3 que discute el mecanismo de la reacción. Los resultados de los experimentos de control anteriores están de acuerdo con los estudios existentes en el campo que indican que otros materiales que contienen

Ni pueden promover la reducción fotoasistida de CO_2 por H_2 , y en particular, Ni/SiO₂-Al₂O₃ y NiO.^{30, 36, 37}

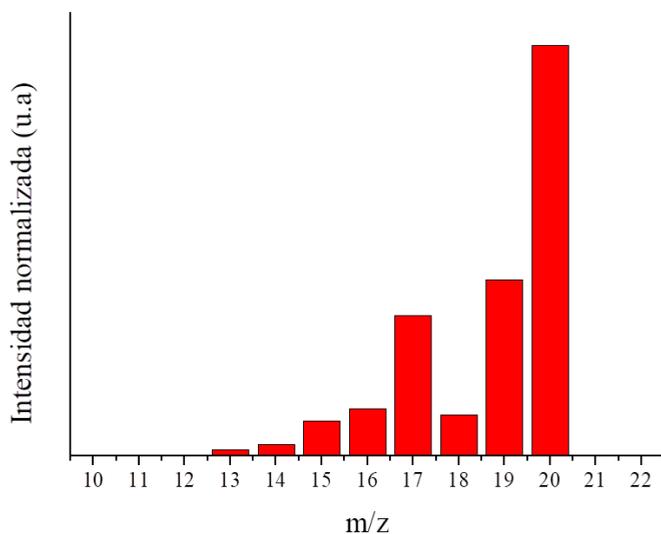


Figura 7.9. Espectro de masas del producto de la reacción de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ y H_2 mostrando que $^{13}\text{CH}_4$ y H_2^{18}O son los principales productos de reacción, tal y como se demuestra por el pico a $m/z = 17$ (la posterior fragmentación da lugar a los picos de 16 y 15) y $m/z = 20$ (fragmentación posterior 19), respectivamente.

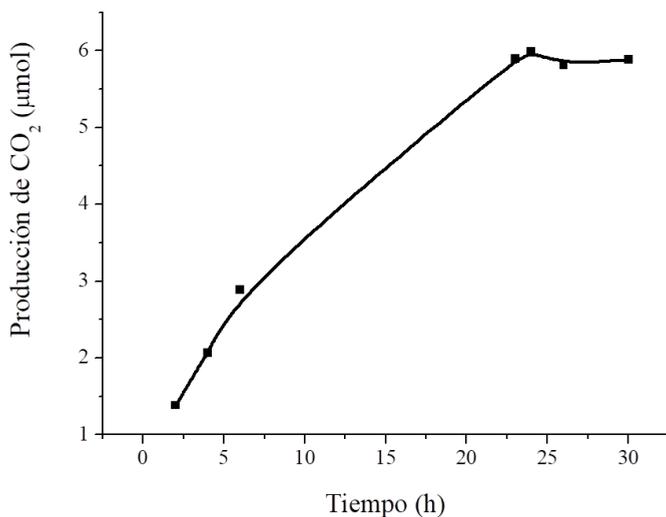


Figura 7.10. Evolución de CO_2 en la muestra Ni(23)-G bajo irradiación a 2236 W/m^2 y $200 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de Ar.

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

A fin de poner la actividad fotocatalítica del material Ni(23)-G en un contexto más amplio se llevaron a cabo experimentos adicionales utilizando muestras comerciales de Ni/SiO₂-Al₂O₃ y NPs de NiO (<50nm) que han sido descritas anteriormente como fotocatalizadores en la reacción de metanación del CO₂.³⁰ La actividad fotocatalítica del Ni/SiO₂-Al₂O₃ y las NPs de NiO se evaluó en el mismo fotorreactor bajo condiciones idénticas a las que ya se han usado para medir la actividad del Ni(23)-G. Los resultados se indican también en la Tabla 7.1. Como puede verse en esa tabla, usando cantidades similares de Ni, la velocidad específica de formación de CH₄ para Ni/SiO₂-Al₂O₃ fue en torno a la mitad que la de la muestra Ni(23)-G, lo que sugiere que el *fl*-G no actúa sólo como soporte de las NPs de Ni sino que también contribuye a mejorar el proceso fotocatalítico, probablemente favoreciendo la separación de cargas como se comentará a continuación en la sección 7.2.3. Más aún, el uso de NPs de NiO resulta en una actividad fotocatalítica menor en un orden de magnitud a la de la muestra Ni(23)-G, indicando que las NPs de Ni metálicas con una fina capa de NiO formada espontáneamente son más activas en esta reacción que las nanopartículas de NiO en las mismas condiciones experimentales. Por otro lado, las NPs de NiO comerciales fueron depositadas sobre *fl*-G por impregnación (ver imágenes de TEM en la Figura 7.11) y se procedió a evaluar su actividad fotocatalítica en idénticas condiciones a las usadas para la muestra Ni(23)-G. Como puede verse en la Tabla 7.1, se obtuvo un valor de producción de CH₄ de 69.86 μmol/g·h. Este resultado indicaría que la interacción fuerte entre el *fl*-G y las NPs NiO/Ni que ocurre en las muestras NiO/Ni-G obtenidas mediante el procedimiento experimental descrito en esta tesis y/o la heterounión derivada de la coexistencia de un núcleo de Ni y una corteza de NiO confieren al material una actividad fotocatalítica un orden de magnitud superior en la producción de CH₄ comparado con las NPs de NiO soportadas directamente sobre *fl*-G.

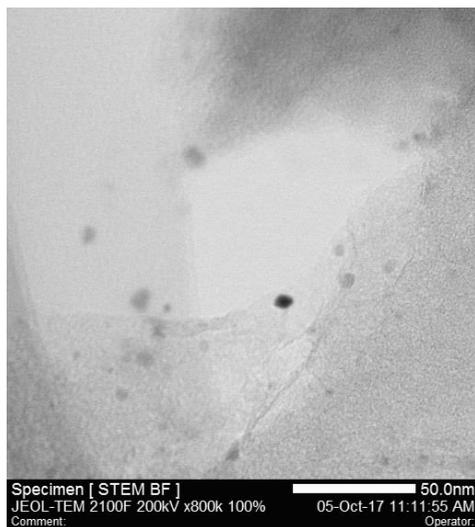


Figura 7.11. Imagen de STEM en campo claro de las NPs de NiO soportadas sobre *fl*-G preparadas por el método de impregnación.

El perfil temporal de evolución de CH_4 usando la muestra Ni(23)-G como fotocatalizador a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y 2236 W/m^2 de potencia de irradiación se muestra en la Figura 7.8. Tal y como puede observarse, la producción inicial de CH_4 es constante sólo durante 4 h. Sin embargo, tras 4 h la velocidad de producción de CH_4 disminuye. Un ajuste lineal de los puntos experimentales a tiempos cortos ($<4\text{ h}$) y a tiempos largos de reacción (8-70 h) se muestra en la misma Figura 7.8 como líneas en rojo. Como puede verse allí, dos pendientes diferentes se pueden identificar claramente en el perfil temporal. A tiempos de reacción cortos, tiene lugar una evolución rápida de CH_4 , mientras que a tiempos más largos la pendiente se vuelve mucho más pequeña, aunque se observa aún formación de CH_4 a las 70 h de reacción. Las medidas de XPS tras la recuperación de la muestra Ni(23)-G usada en la reacción fotocatalítica y expuesta al ambiente (Figura 7.12) revelan que el espectro de $\text{Ni}2p_{3/2}$ tras la reacción es muy similar al del pico de XPS $\text{Ni}2p_{3/2}$ de la muestra fresca (Figura 7.5), indicando que el estado de oxidación de la corteza más externa de las NPs de Ni analizada por XPS no sufre modificación en las condiciones de reacción. Sin embargo, las imágenes de TEM para el fotocatalizador Ni(23)-G tras

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

su uso en reacción muestran un aumento en el tamaño promedio de las NPs de Ni (Figura 7.13). El tamaño de partícula promedio del fotocatalizador tras la reacción se estimó como 19.3 ± 9.7 nm, que es significativamente mayor que el valor de 8.5 ± 3.5 nm que se mide para la muestra fresca. Este crecimiento en el tamaño de partícula es una observación general cuando las NPs metálicas son sometidas a procesos de calentamiento a temperaturas superiores a 200 °C durante períodos de tiempo prolongados. Como se ha indicado anteriormente al justificar la influencia del contenido de Ni sobre el fotocatalizador en la actividad fotocatalítica medida, los tamaños de partícula grandes tales como el que se mide para el fotocatalizador Ni(26)-G (13.7 ± 6 nm) son desfavorables para conseguir una actividad fotocatalítica óptima, observándose una disminución aproximada de la mitad del valor de producción de CH₄. Ello es debido a la menor proporción de átomos metálicos activos que se exponen a la superficie cuando el tamaño de partícula es elevado. Por consiguiente, el proceso de agregación que sufren las NPs de NiO/Ni en las condiciones de reacción en las fases iniciales podría ser responsable de una disminución en la velocidad de producción de CH₄, aunque entonces la velocidad se mantiene constante durante al menos 70 h en las condiciones de operación.

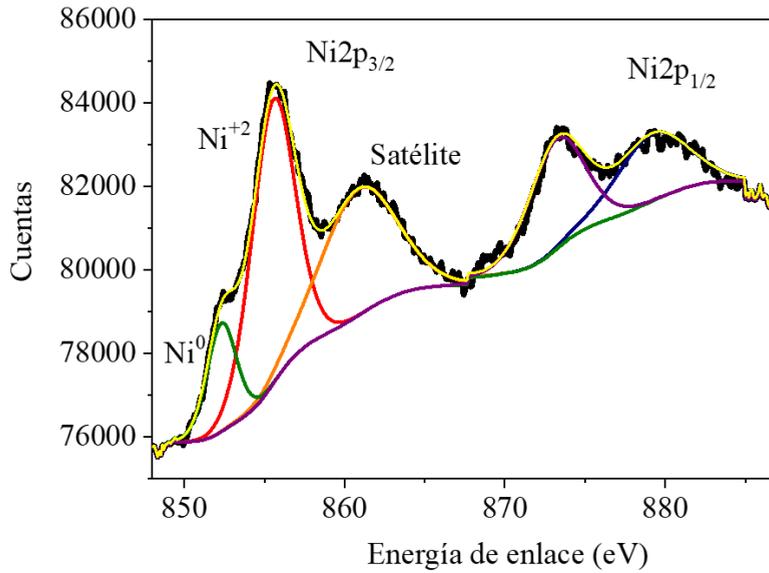


Figura 7.12. Picos de XPS correspondientes a la transición Ni2p medidos para la muestra Ni(23)-G tras 4 h de reacción de metanación.

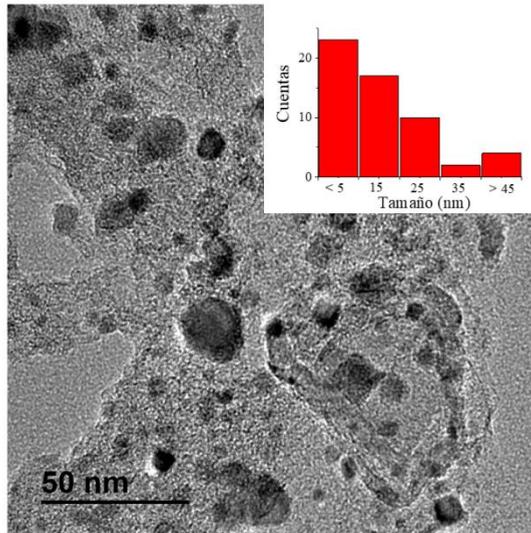


Figura 7.13. Imagen de HRTEM del fotocatalizador Ni(23)-G tras 4 h de reacción de reducción de CO₂ a 200 °C y 2236 W/m² de potencia de irradiación. El recuadro muestra la distribución de tamaños de las NPs de NiO/Ni.

7.2.3. Mecanismo de reacción.

Aunque no se pudieron observar cambios en el espectro de XPS para la muestra Ni(23)-G antes y después de la reacción fotocatalítica, desde el punto de vista mecanístico es interesante determinar la presencia de NiO en las condiciones de reacción. Este punto es particularmente importante considerando las condiciones reductivas y las temperaturas a las que se lleva a cabo la reacción fotocatalítica de metanación. Con el fin de obtener información sobre este punto, se compararon los espectros experimentales de XPS para la muestra Ni(23)-G antes de reacción con los que se miden en condiciones de reacción sin exponer la muestra al ambiente. Así, el fotocatalizador Ni(23)-G fue sometido a una atmósfera de H₂ a 200 °C durante 4 h, midiendo tras el proceso el pico Ni2p en el espectro de XPS sin que la muestra haya sido expuesta al ambiente (Figura 7.14). Como se puede observar, el componente debido a Ni(0) (alrededor de 853 eV) se vuelve mayor bajo las condiciones de reacción comparado con la contribución de este componente para la muestra antes de la reacción. Sin embargo, el componente de XPS asignado a NiO es todavía el más importante, mayor que el que corresponde al componente de Ni(0). De hecho, el porcentaje relativo de Ni(0) en la muestra antes y tras el tratamiento *in situ* en el equipo de XPS cambia de un 15 a un 23.5 %, respectivamente.

Estas medidas confirman que a pesar de las condiciones reductivas la fina capa de NiO debe estar presente todavía, especialmente en los estados iniciales de la reacción fotocatalítica, que es cuando el material NiO/Ni-G exhibe la mayor actividad. Se puede sugerir, por tanto, que es en esta capa más exterior de NiO en contacto con Ni donde tiene lugar la reacción de metanación fotocatalítica.

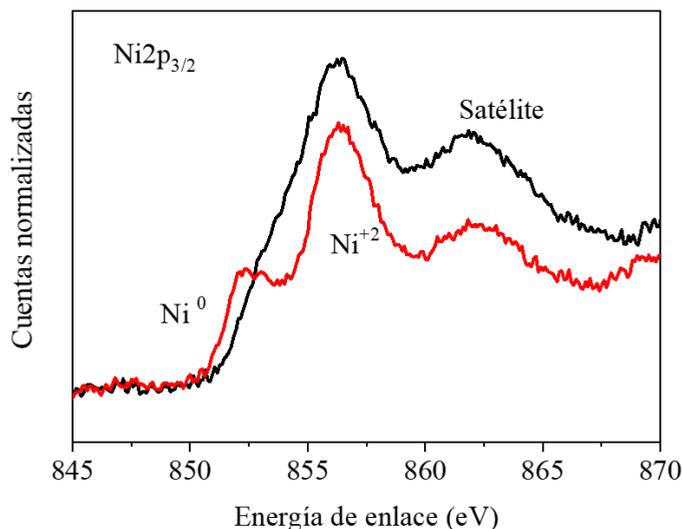


Figura 7.14. Picos de XPS correspondientes a la transición Ni_{2p_{3/2}} medidos para la muestra Ni(23)-G antes de reacción (línea negra) y bajo condiciones de reacción a 200 °C y atmósfera de H₂ (línea roja).

A fin de conseguir información adicional sobre el mecanismo de reacción y el papel del Ni en el proceso, una muestra de Ni(23)-G se colocó en un reactor sellado, exponiéndose a una atmósfera de H₂ a 200 °C durante 4 h. Transcurrido este tiempo, la muestra se enfrió bajo atmósfera de Ar asegurando la eliminación completa de H₂ gas. A continuación, el reactor se cargó exclusivamente con CO₂ y el sistema se sometió a las condiciones generales de metanación a 200 °C y 2236 W/m² de potencia de iluminación por luz de una lámpara de Xe. Transcurridas 18 h, se midió la formación de una cantidad detectable de CH₄, lo que sugiere la formación de especies Ni-H en la etapa inicial, sin necesidad de activación fotoquímica. Estos hidruros de Ni son capaces posteriormente de promover la reducción de CO₂ fotoasistida. Un mecanismo similar ha sido descrito anteriormente en la literatura para otro tipo de catalizadores a base de NiO soportado sobre óxidos metálicos.³⁰

Como se ha comentado anteriormente, la reducción de CO₂ fotoasistida por NiO/Ni-G requiere la combinación de luz y temperatura para tener lugar. Se estudió por tanto la influencia de la

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

intensidad de luz y la temperatura en la reducción de CO₂ fotocatalítica usando la muestra Ni(23)-G. Los resultados se presentan en la Figura 7.15.

Como puede verse en la Figura 7.15, la velocidad inicial específica de producción de CH₄ depende claramente de la potencia de la irradiación, confirmando que en las condiciones presentes la reacción de metanación de CO₂ es un proceso fotoasistido. El rendimiento cuántico aparente a 200 °C en la reducción fotocatalítica de CO₂ usando el fotocatalizador Ni(23)-G se estimó en un valor de 1.98 %. Por otra parte, la velocidad inicial específica de producción de CH₄ bajo iluminación constante varía también en función de la temperatura de reacción. Como se ha comentado anteriormente, las reacciones llevadas a cabo a temperatura ambiente transcurren con una velocidad inicial de formación de CH₄ despreciable (ver última entrada en la Tabla 7.1 y la nota a pie de tabla e). Calentando el fotorreactor a una temperatura de 150 °C se miden velocidades de evolución de CH₄ menores que 100 μmol/g_{Ni}·h. Sin embargo, la velocidad específica de producción de CH₄ a 250 °C es de 850 μmol/g_{Ni}·h . La dependencia de la velocidad específica de producción de CH₄ con la temperatura del sistema permite calcular una energía de activación aparente para el proceso que resultó de 38.6 kJ/mol.

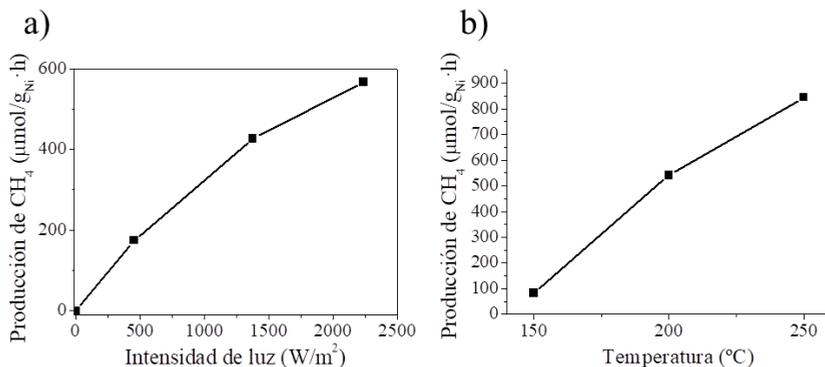


Figura 7.15. Velocidades específicas de producción de CH₄ medidas para el fotocatalizador Ni(23)-G en función de (a) la intensidad de luz y de (b) la temperatura. La cantidad total del fotocatalizador empleado en los experimentos para determinar la influencia de la intensidad de luz y la temperatura fue de 25 y 36 mg, respectivamente. Los ensayos para determinar la influencia de la intensidad de luz se llevaron a cabo a una temperatura constante de 200 °C, mientras que la intensidad de luz en los ensayos a diferentes temperaturas fue de 2236 W/m². P_{H2}=1.05 bar, P_{CO2}=0.25 bar en todos los casos.

A fin de obtener más información sobre el mecanismo de reacción de metanación de CO₂ fotoasistida empleando el catalizador de NiO/Ni-G y, en particular, el posible papel de electrones y huecos que pueden ser fotogenerados por excitación con luz, se llevaron a cabo una serie de experimentos añadiendo moléculas donadoras oceptoras de electrones. Específicamente, se llevaron a cabo una serie de ensayos fotocatalíticos añadiendo compuestos con capacidad creciente para actuar como donadores de electrones. Se puede asumir que si el mecanismo de la reacción implicase estados de separación de carga la presencia de aditivos que puedan actuar como agentes donadores o aceptores de electrones debería aumentar o disminuir, respectivamente, la actividad del proceso. Idealmente, a fin de obtener información fiable del mecanismo, la presencia de estos compuestos donadores o aceptores de electrones no debería influir en el mecanismo de metanación térmica o, al menos, en una proporción mucho menor.

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

Por consiguiente, la reducción de CO₂ fotoasistida usando Ni(23)-G como catalizador se llevó a cabo en presencia de dimetilanilina, anisol y *p*-xileno como donadores de electrones (potenciales de oxidación de 0.9, 1.92 y 2.17 V vs. al electrodo de referencia Ag/AgCl, respectivamente) y nitrobenceno como inhibidor aceptor de electrones. Conviene indicar que, de acuerdo con los puntos de ebullición, los agentes sacrificiales están en todos los casos en fase gas a la temperatura de reacción. Se observó que la presencia de *N,N*-dimetilanilina (0.16 mmol) aumenta la velocidad inicial específica de producción de CH₄ por un factor superior a 2.5, alcanzando un valor de 1600 μmol/g_{Ni}·h. También se forma CH₄ en presencia de anisol como agente donador de electrones, aunque con una velocidad inicial de reacción mucho menor que en el caso de *N,N*-dimetilanilina, lo que está de acuerdo con los potenciales de oxidación relativos. En contraste, la presencia de *p*-xileno (potencial de oxidación de 2.17 V vs. Ag/AgCl) detiene completamente la producción de CH₄, puesto que esta molécula aromática no sería capaz de reaccionar con los huecos positivos que se formarían en Ni(23)-G al ser fotoexcitado, debido a su elevado potencial de oxidación (Figura 7.16). En presencia de nitrobenceno, actuando como agente aceptor de electrones, la reducción de CO₂ fue también inhibida, debido en este caso al atrapamiento preferente de los electrones en la banda de conducción por el nitrobenceno que es el que posee un potencial de reducción menor comparado con el CO₂. Sería difícil explicar los resultados de inhibición por la presencia de compuestos donadores y aceptores de electrones a las concentraciones tan bajas empleadas en los ensayos si no fuera un mecanismo de separación de cargas fotoinducido el que estuviera operando en el proceso.

La fotogeneración de cargas y el papel de estas en la reducción de CO₂ empleando NiO/Ni-G como fotocatalizador está también de acuerdo con el espectro de fotorrespuesta. Se observó que la actividad fotocatalítica de NiO/Ni-G se debe exclusivamente a la luz UV y que filtrando la región UV (<350 nm), e irradiando exclusivamente con luz visible se observa una desaparición completa de la actividad fotocatalítica. Este comportamiento está de acuerdo con el espectro de

absorción para la muestra NiO/Ni-G que se ha comentado anteriormente y que exhibe una banda de absorción en la región UV con un inicio en la absorción alrededor de 360 nm (Figura 7.7). Esta absorción en la región UV indica que el NiO (ancho de banda 2.83 eV) está presente en el material NiO/Ni-G como un componente muy minoritario y con que la absorción debida a las láminas de G no está tampoco contribuyendo a la actividad fotocatalítica observada. Ha sido frecuentemente observado que los efectos fototérmicos en los cuales la luz se convierte en calor por la termalización promovida por las NPs metálicas ocurre por irradiación con luz visible e incluso en la zona del IR cercano.²⁰ En contraste, el proceso fotocatalítico de separación de cargas requiere excitación electrónica entre dos niveles de energía, lo que conduce a la generación de electrones en el nivel superior y huecos positivos en el nivel de partida. Este proceso de separación de cargas se ha observado frecuentemente sólo con luz UV.

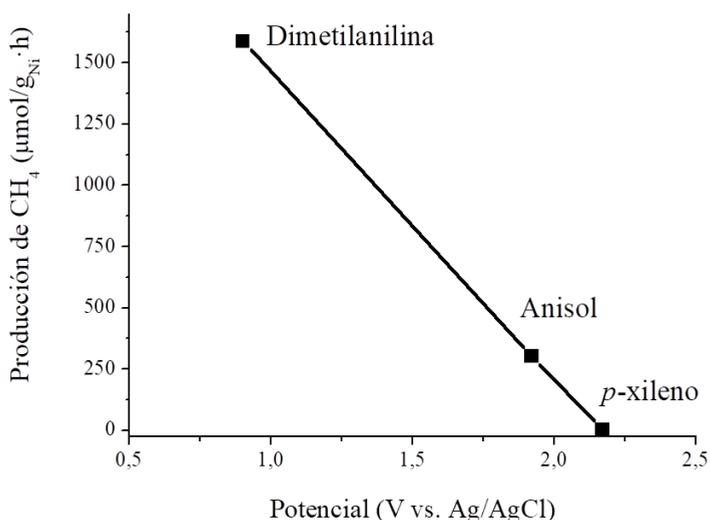


Figura 7.16. Producción de CH₄ en función del potencial de oxidación del agente sacrificial. La velocidad de producción de CH₄ se midió a 1 h bajo intensidad de luz constante de 2236 W/m² proveniente de una lámpara de Xe de 300 W a 200 °C. P_{H2}=1.05 bar, P_{CO2}=0.25 bar. Se añadieron 20 µL de cada agente sacrificial en el reactor en cada uno de los experimentos.

Se llevaron a cabo medidas de espectroscopía de absorción transitoria (TAS) a fin de detectar estados de separación de carga fotoinducidos

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

como consecuencia de la interacción electrónica entre las NPs de NiO/Ni y el soporte de *fl*-G. Con este propósito, se sometió a una muestra de *fl*-G dispersada en acetonitrilo (1 mg/ml) previamente purgada con Ar al pulso de un láser de 355 nm, registrándose el espectro de absorción transitorio a los 30 ns (Figura 7.17). Como puede verse en esta figura, el espectro transitorio registrado para la dispersión de *fl*-G corresponde con una absorción continua en intensidad hacia la zona roja del espectro.³⁸ Este comportamiento ha sido observado previamente en materiales similares de grafeno y ha sido atribuido al estado de separación de cargas fotoinducido decayendo en la escala de tiempo del μ s.³⁸ En un segundo control, una muestra comercial de NPs de NiO (<50 nm) se redujo parcialmente en una disolución acuosa de N₂H₂ (50 % en volumen) a NiO/Ni. El objeto de esta reducción fue simular las NPs de NiO/Ni presentes en el fotocatalizador NiO/Ni-G. A continuación, las NPs parcialmente reducidas consistentes en NiO/Ni se dispersaron en acetonitrilo (1 mg/ml) y se adquirió el espectro transitorio de absorción tras excitación con un láser de longitud de onda 355 nm (Figura 7.17). Se observó una señal negativa que corresponde al blanqueo de la absorción del estado fundamental de las NPs de NiO/Ni. Finalmente, una alícuota pequeña correspondiente a 0.5 mg de la dispersión de NPs de NiO/Ni se adicionó a la suspensión de *fl*-G (2 mg) en acetonitrilo, registrándose el espectro de absorción transitorio a los 30 ns tras excitación con un pulso de láser a 355 nm. Se observó que la adición de NPs de NiO/Ni ocasiona la inhibición de la señal observada para la dispersión de *fl*-G. Este hecho apoya la interacción entre las láminas de *fl*-G y las NPs de NiO/Ni a través de un mecanismo de separación de cargas fotoinducida.

Los perfiles temporales de las señales transitorias para las muestras de *fl*-G, NPs de NiO/Ni y *fl*-G conteniendo NPs de NiO/Ni fueron registrados a diferentes longitudes de onda, obteniendo idénticos perfiles en todos los casos. La Figura 7.17 muestra la cinética de desaparición de la señal transitoria para las tres muestras mencionadas medidas a 415 nm. Como puede observarse en esa figura, la muestra de *fl*-G presenta una desaparición de la señal que puede ser ajustada a

una exponencial simple, con un tiempo de vida de 36 ns. La desaparición de la señal transitoria para la dispersión de NPs de NiO/Ni se muestra también en la Figura 7.18 y corresponde a una cinética biexponencial con un componente rápido ($\tau_1=115$ ns) y otro lento ($\tau_2=3414$ ns). Cuando las NPs de NiO/Ni se añaden a la suspensión de *fl*-G, la cinética de la señal transitoria se vuelve más rápida, determinándose un tiempo de vida en este caso de 26 ns para la señal monoexponencial. La observación de la inhibición del estado de separación de cargas fotoinducido generado en *fl*-G por las NPs de NiO/Ni podría conducir a un nuevo estado transitorio con electrones y huecos localizados en diferentes componentes. El hecho de que no se observe la aparición de una señal nueva como resultado del proceso de inhibición podría ser debido a que la absorción de estas especies transitorias sea de mucha menor intensidad.

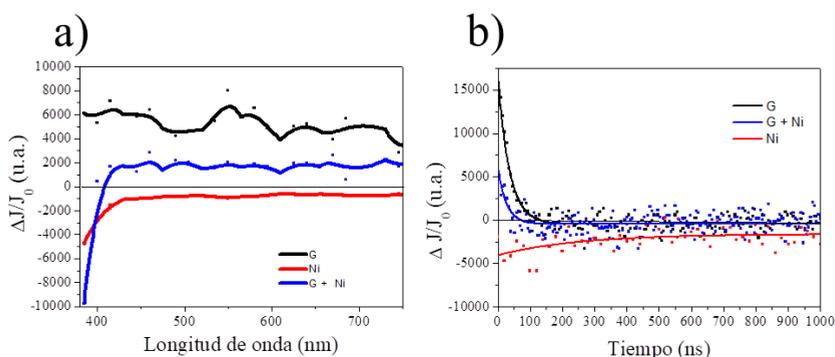


Figura 7.17. (a) Espectros de absorción transitorios y (b) perfil temporal registrados para una dispersión de *fl*-G (negro), NPs de NiO/Ni (rojo) y una mezcla de *fl*-G con NPs de NiO/Ni NPs (azul). Excitación con un láser pulsado de 355 nm. Tiempo de adquisición para *fl*-G y *fl*-G con NPs de NiO/Ni de 30 ns. Tiempo de adquisición para la muestra de NPs de Ni/NiO de 500 ns. Perfil temporal de la señal medida a 415 nm.

En conjunto, la espectroscopía de absorción transitoria proporciona evidencia de la interacción del estado de separación de cargas fotoinducido del *fl*-G y las NPs de NiO/Ni. Esta interacción del estado de separación de cargas debería ocurrir igualmente en muestras de NiO/Ni-G, lo que estaría en buen acuerdo con los experimentos comentados anteriormente donde se observó la influencia de agentes

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

donadores y aceptores de electrones en el proceso fotocatalítico. Por consiguiente, el papel del grafeno en el sistema NiO/Ni-G sería el de asistir la separación de cargas al promover la migración de electrones desde NiO/Ni a la lámina de grafeno. Esta migración haría más favorable la separación de cargas, lo que sería responsable de una mayor actividad fotocatalítica del material NiO/Ni-G respecto a las muestras comerciales de NiO e incluso mayor que la de fotocatalizadores tales como Ni/SiO₂-Al₂O₃ donde la deslocalización de electrones en el óxido metálico inorgánico que actúa como soporte no es posible.

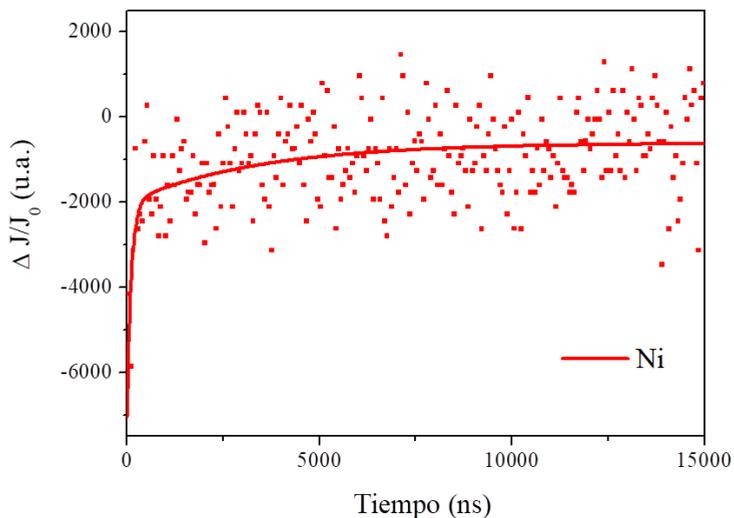


Figura 7.18. Perfil temporal de la absorción de una dispersión de NPs de NiO/Ni en acetonitrilo (1 mg/mL) bajo excitación con un láser pulsado de 355 nm monitorizado a 415 nm. Los puntos rojos corresponden a los puntos experimentales y la línea roja corresponde al ajuste bi-exponencial de los datos experimentales

Por otra parte, a fin de entender el papel de la temperatura en el proceso fotocatalítico se llevaron a cabo una serie de experimentos adicionando al fotorreactor cantidades pequeñas de H₂O en el rango de las cantidades que se forman en el proceso de metanación (Figura 7.19). Se asume que el valor de la energía de activación determinada a partir de la gráfica de Arrhenius del logaritmo de las velocidades

Capítulo 7

relativas de reacción iniciales con la inversa de la temperatura absoluta es un valor relativamente bajo para un estado de transición que implique ruptura de enlaces químicos, mientras que esta energía de activación es más común para calores de desorción de agua sobre superficies de catalizadores. Debe hacerse notar que la formación de H_2^{18}O fue detectada en los experimentos empleando $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ marcado. De acuerdo con la estequiometría indicada en la Ecuación 7.1 la metanación de CO_2 debe producir dos moléculas de H_2O y, a bajas temperaturas, estas moléculas podrían estar absorbidas preferentemente sobre la superficie del fotocatalizador. Ello conduciría a la inhibición de la reacción.

Como puede observarse en la Figura 7.19, la adición de 10 ó 20 μL de H_2 en el medio de reacción da lugar a un efecto desfavorable sobre la velocidad específica de producción de CH_4 , que es proporcional a la cantidad de H_2O añadida. A cualquiera de las temperaturas estudiadas, se midió una menor velocidad específica de CH_4 cuanto mayor fue la cantidad de H_2O presente. Por consiguiente, se propone que el posible papel de la temperatura en el sistema debe ser favorecer la desorción de H_2O de la superficie del fotocatalizador, permitiendo de esta manera la posible activación de H_2 y CO_2 . Notar que de acuerdo con los datos presentados en la Figura 7.8 y con la estequiometría de la reacción, la cantidad de H_2O formada a tiempo final de reacción debe corresponder a la formación de 890 μL de H_2O y que la cantidad de H_2O empleada en los ensayos mostrados en la Figura 7.19 es similar a la cantidad de H_2O formada en las fases iniciales de la metanación. Incluso para estas concentraciones de H_2O relativamente bajas, se observa ya una influencia negativa en las velocidades de reacción. Por consiguiente, parece claro que las moléculas de H_2O son un veneno en la reacción de fotometanación de CO_2 . Por consiguiente, se propone que el papel de la temperatura es el de facilitar la desorción de estas moléculas de H_2O generadas que de otra manera actuarían como veneno sobre la superficie del fotocatalizador.

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

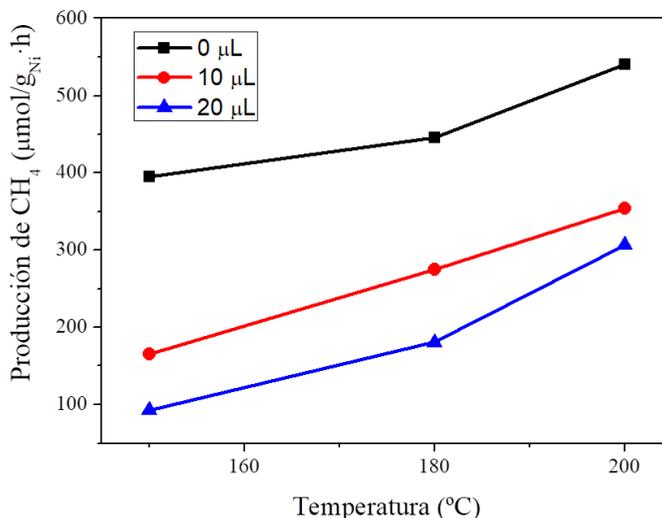


Figura 7.19. Velocidades específicas de producción de CH₄ medidas a temperaturas de reacción diferentes sin y tras la adición de 10 y 20 µL de H₂O. Condiciones de reacción: Iluminación 2236 W/m², cantidad de fotocatalizador Ni(23)-G 25 mg, P_{H₂}=1.05 bar, P_{CO₂}=0.25 bar en todos los experimentos.

Finalmente, la actividad fotocatalítica de la muestra NiO/Ni-G se evaluó en condiciones de flujo continuo. Las condiciones de flujo continuo son muy convenientes para determinar la estabilidad del fotocatalizador y la influencia del tiempo de contacto sobre la conversión. En el presente capítulo, se pasó un flujo total de 17.79 mL/min que contenía un 76.8 % de N₂, 18.8 % de H₂ y 4.4 % de CO₂ a través de un reactor de cuarzo cilíndrico conteniendo 50.7 mg de fotocatalizador Ni(23)-G depositado sobre un filtro de vidrio fritado en el interior del reactor. Considerando el volumen de fotocatalizador (0.75 mL) y el flujo de gas, el tiempo de contacto del CO₂ con el catalizador irradiado fue de 3.1 s. El fotorreactor cilíndrico se calentó a 200 °C mediante una cinta calefactora eléctrica controlada por un termopar, llevándose a cabo la irradiación usando la misma fuente de

Capítulo 7

iluminación que en los experimentos anteriores, aunque la intensidad de luz medida sobre el fotocatalizador fue de 754.7 W/m^2 . La Figura 7.20 muestra una fotografía del sistema empleado para llevar a cabo estas medidas en flujo continuo.

La evolución temporal de la formación de CH_4 en los experimentos de flujo continuo se siguió durante 4 h, obteniendo una velocidad específica de formación de CH_4 máxima de $4.74 \mu\text{L}/\text{min}$ que disminuía gradualmente hasta el valor de $4.08 \mu\text{L}/\text{min}$, lo que indica la existencia de una cierta desactivación. La velocidad específica de producción de CH_4 en el flujo continuo se comparó con las velocidades de producción medidas en las reacciones por carga (Figura 7.21). Se pudo observar que la pérdida en la velocidad de producción de CH_4 en las reacciones por cargas fue del 28 % durante 4 h. Sin embargo, la disminución de actividad fotocatalítica de los experimentos en flujo continuo fue de sólo el 14 % para el mismo período de tiempo. Esto indica que las condiciones de flujo continuo son más favorables para la estabilidad del fotocatalizador Ni(23)-G. Es posible que esta mayor estabilidad del fotocatalizador Ni(23)-G en condiciones de operación en continuo deriven de la eliminación más favorable de H_2O del catalizador por el flujo de gas que está formándose en la reacción. Más aún, el rendimiento cuántico estimado en los experimentos de flujo continuo fue de 0.86 %.

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

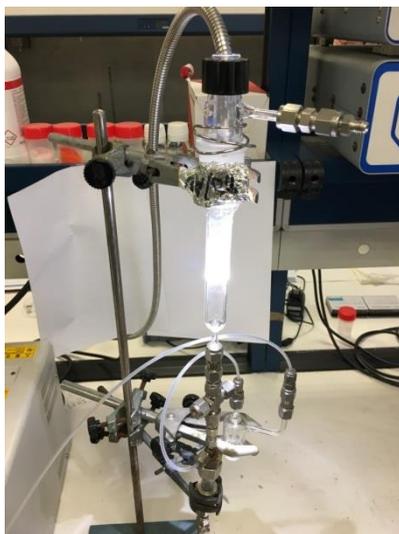


Figura 7.20. Fotografía del reactor cilíndrico utilizado en los experimentos de flujo continuo iluminado desde la parte superior con una lámpara de Xe de fibra óptica de 300 W.

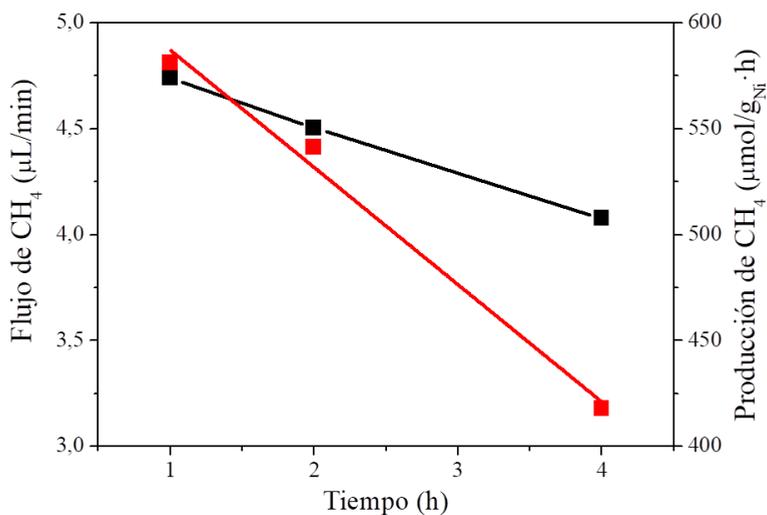


Figura 7.21. Producción de CH₄ bajo condiciones de flujo continuo y de reacción por carga en función del tiempo. Las líneas indican la producción de CH₄ y los flujos de formación. La formación de CH₄ en los experimentos de flujo continuo (línea negra) fue medida usando un caudal total de 14.78 mL/min conteniendo 18.8 % de H₂, 4.4 % de CO₂ y 76.8 % de N₂.

7.3. Conclusiones

Como se ha indicado en el capítulo de introducción, existe un interés considerable en aumentar la actividad fotocatalítica de semiconductores convencionales, habiéndose demostrado que el grafeno puede ser un aditivo adecuado para aumentar esta actividad fotocatalítica.³⁹ Así, en el presente capítulo se ha demostrado que las NPs de NiO/Ni soportadas sobre *fl*-G son un fotocatalizador adecuado para llevar a cabo la reacción de metanación de CO₂ a temperaturas en torno a 200 °C, alcanzándose velocidades específicas de formación de CH₄ de 642 μmol/g_{Ni}·h que son alrededor del doble de las que se miden para NPs de Ni soportadas sobre óxidos de silicio y aluminio mixtos de elevada área superficial. El rendimiento cuántico aparente medido para el fotocatalizador óptimo fue de 1.98 %. El efecto positivo del grafeno parece ser debido a un mecanismo de generación de separación de cargas fotoinducido, produciendo una migración de electrones desde la banda de conducción de las NPs de NiO/Ni a la lámina de grafeno. La evidencia experimental indica que el papel de la temperatura es el de favorecer la desorción de las moléculas de H₂O formadas en el proceso que causan la desactivación aparente del fotocatalizador. En condiciones óptimas, bajo operación en flujo continuo, la desactivación del fotocatalizador disminuye probablemente debido a la eliminación del H₂O del sistema. Los datos mecanísticos usando agentes donadores y aceptores de electrones y la observación del estado de separación de cargas fotogenerado en el *fl*-G, el cual es inhibido por las NPs de NiO/Ni, apoyan fuertemente que el mecanismo de reacción fotocatalítico implica un estado de separación de cargas fotoinducido que se genera por absorción de fotones en la región UV.

7.4. Referencias

1. J. A. Herron, J. Kim, A. A. Upadhye, G. W. Huber and C. T. Maravelias, *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**, 126-157.
2. J. A. Herron and C. T. Maravelias, *Energy Technology*, 2016, **4**, 1369-1391.
3. J. Kim, T. A. Johnson, J. E. Miller, E. B. Stechel and C. T. Maravelias, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 8417-8429.
4. N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, **103**, 15729-15735.
5. J. Barber, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 185-196.
6. A. Corma and H. Garcia, *Journal of Catalysis*, 2013, **308**, 168-175.
7. A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, A. Corma and H. Garcia, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 9217-9233.
8. W. Fan, Q. Zhang and Y. Wang, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 2632-2649.
9. D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Accounts of Chemical Research*, 2009, **42**, 1890-1898.
10. H. Huang, J. Lin, G. Zhu, Y. Weng, X. Wang, X. Fu and J. Long, *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**, 8314-8318.
11. E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazabal and J. Perez-Ramirez, *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**, 3112-3135.
12. M. Tahir, B. Tahir, N. A. Saidina Amin and H. Alias, *Applied Surface Science*, 2016, **389**, 46-55.
13. W. Tu, Y. Zhou and Z. Zou, *Advanced Materials*, 2014, **26**, 4607-4626.
14. M.-Q. Yang, N. Zhang, M. Pagliaro and Y.-J. Xu, *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**, 8240-8254.
15. K. K. Ghuman, L. B. Hoch, P. Szymanski, J. Y. Y. Loh, N. P. Kherani, M. A. E-Sayed, G. A. Ozin and C. V. Singh, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**, 1206-1214.
16. J. Jia, P. G. O'Brien, L. He, Q. Qiao, T. Fei, L. M. Reyes, T. E. Burrow, Y. Dong, K. Liao, M. Varela, S. J. Pennycook, M.

- Hmadeh, A. S. Helmy, N. P. Kherani, D. D. Perovic and G. A. Ozin, *Advanced Science*, 2016, **3**.
17. M. Li, P. Li, K. Chang, T. Wang, L. Liu, Q. Kang, S. Ouyang and J. Ye, *Chemical Communications*, 2015, **51**, 7645-7648.
 18. X. Meng, T. Wang, L. Liu, S. Ouyang, P. Li, H. Hu, T. Kako, H. Iwai, A. Tanaka and J. Ye, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, **53**, 11478-11482.
 19. P. G. O'Brien, A. Sandhel, T. E. Wood, A. A. Jelle, L. B. Hoch, D. D. Perovic, C. A. Mims and G. A. Ozin, *Advanced Science*, 2014, **1**.
 20. J. Ren, S. Ouyang, H. Xu, X. Meng, T. Wang, D. Wang and J. Ye, *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**, n/a-n/a.
 21. R. Schloegl, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, **54**, 4436-4439.
 22. S. Abello, C. Berrueco and D. Montane, *Fuel*, 2013, **113**, 598-609.
 23. G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle and G. L. Haller, *Journal of Catalysis*, 2007, **249**, 370-379.
 24. T. Inui, M. Funabiki, M. Suehiro and T. Sezume, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 1979, **75**, 787-802.
 25. Y.-x. Pan, C.-j. Liu and Q. Ge, *Journal of Catalysis*, 2010, **272**, 227-234.
 26. P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro and P. Antonucci, *Catalysts*, 2017, **7**.
 27. G. Williams, B. Seger and P. V. Kamat, *Acs Nano*, 2008, **2**, 1487-1491.
 28. Q. Xiang, J. Yu and M. Jaroniec, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 782-796.
 29. H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang and J. Li, *Acs Nano*, 2010, **4**, 380-386.
 30. F. Sastre, A. V. Puga, L. Liu, A. Corma and H. García, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 6798-6801.
 31. M. K. Singh, A. Agarwal, R. Gopal, R. K. Swarnkar and R. K. Kotnala, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 11074-11079.
 32. J. F. Blandez, I. Esteve-Adell, A. Primo, M. Alvaro and H. García, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, **412**, 13-19.

Nanopartículas de NiO/Ni soportadas sobre grafeno con defectos como fotocatalizador eficiente para la reducción en fase gas de CO₂ por hidrógeno

33. M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson and R. S. C. Smart, *Surface and Interface Analysis*, 2009, **41**, 324-332.
34. G. Elango, S. M. Roopan, K. I. Dhamodaran, K. Elumalai, N. A. Al-Dhabi and M. V. Arasu, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016, **162**, 162-167.
35. R. Mahfouz, F. J. Cadete Santos Aires, A. Brenier, B. Jacquier and J. C. Bertolini, *Applied Surface Science*, 2008, **254**, 5181-5190.
36. J. Albero, E. Dominguez, A. Corma and H. García, *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, **in Press**.
37. L. Xu, F. Wang, M. Chen, H. Yang, D. Nie, L. Qi and X. Lian, *RSC Advances*, 2017, **7**, 18199-18210.
38. H. G. Baldoví, M. Álvaro, B. Ferrer and H. García, *ChemPhysChem*, 2016, **17**, 958-962.
39. J. Low, J. Yu and W. Ho, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**, 4244-4251.

Capítulo 8

Sección Experimental

8.1. Síntesis de materiales

8.1.1. Síntesis de grafeno como agregados de unas pocas láminas (*fl-G*)

Se introdujo alginato sódico procedente de algas marrones (Sigma Aldrich) en un crisol de alúmina densa, y se pirolizó bajo atmósfera de argón (200 mL/min) hasta 900 °C durante 2 h empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El enfriamiento a temperatura ambiente se realizó también en atmósfera de argón.

8.1.2. Síntesis de películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$

Se disolvieron 0.5 g de quitosano de bajo peso molecular (Sigma Aldrich) en una solución acuosa de nitrato de Cu(II) (18 mg de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ en 25 mL de agua). Se añadieron 0.5 mL de ácido acético para completar la disolución del quitosano. La disolución resultante se filtró mediante un filtro de jeringa de 0.45 μm de diámetro de poro para eliminar las impurezas insolubles presentes en el quitosano comercial. Las placas de cuarzo que se utilizaron como soporte fueron lavadas con jabón alcalino y etanol. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo (2 x 2 cm) mediante recubrimiento por giro de 0.5 mL de la disolución de quitosano previamente filtrada a 4000 rpm durante 30 s. La pirólisis de las películas de quitosano se llevó a cabo en un horno tubular bajo atmósfera de argón a 900 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. El enfriamiento del sistema se llevó a cabo también en atmósfera de argón. Las muestras resultantes inmediatamente tras la pirólisis consistieron en nanoescamas de Cu metálico soportadas sobre G, que experimentaron una oxidación espontánea a $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$. Las muestras se conservaron expuestas al ambiente al menos dos días previos a su utilización en los estudios fotocatalíticos.

8.1.3. Síntesis de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{fl-G}$

Se preparó una suspensión en etilenglicol (40 mL) de *fl-G* obtenido tras la pirólisis de alginato sódico (100 mg) mediante sonicación con ultrasonidos de alta potencia (700 W) durante 1 h. A esta suspensión de láminas de G dispersadas se le añadió $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.4 mg para la preparación de la muestra con un contenido de Cu de 0.1 % en peso) para llevar a cabo la reducción del Cu a reflujo a 125 °C bajo agitación continua durante 72 h. A continuación, el producto sólido $\text{Cu}/\text{fl-G}$ se recuperó por filtración y se lavó exhaustivamente con agua y acetona. El material resultante se secó a vacío para eliminar el agua remanente. La oxidación espontánea de las muestras de $\text{Cu}/\text{fl-G}$ por exposición al ambiente durante al menos dos días dio lugar a la muestra control $\text{Cu}_2\text{O}/\text{fl-G}$ con orientación cristalográfica aleatoria.

8.1.4. Síntesis de películas de $\overline{\text{Au}}/\text{fl-G}$

Se disolvieron 0.5 g de quitosano de bajo peso molecular (Sigma Aldrich) en 25 mL de agua a la que se añadieron 0.5 mL de ácido acético para completar la disolución del quitosano. La disolución resultante se filtró mediante un filtro de jeringa de 0.45 μm de diámetro de poro para eliminar las impurezas insolubles presentes en el quitosano comercial. Las placas de cuarzo que se utilizaron como soporte fueron lavadas con jabón alcalino y etanol. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo (2 x 2 cm) mediante recubrimiento por giro de 0.5 mL de la disolución de quitosano previamente filtrada a 4000 rpm durante 30 s. En la segunda etapa de síntesis, las películas de quitosano obtenidas, una vez secas, se sumergieron en una disolución de HAuCl_4 (rango de concentraciones de 0.01 mM a 1 mM) durante 1 min. Las películas de quitosano con la sal de oro adsorbida en las fibrillas del polisacárido se secaron en una placa caliente a 65 °C y posteriormente se sometieron a pirólisis en un horno tubular bajo atmósfera de argón a 900 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. El enfriamiento del sistema se llevó a cabo también en atmósfera de argón.

8.1.5. Síntesis de Au/*fl*-G (0.1 % en peso)

Se preparó una suspensión en etilenglicol (40 mL) de *fl*-G obtenido tras la pirólisis de alginato sódico (100 mg) mediante sonicación con ultrasonidos de alta potencia (700 W) durante 1 h. A esta suspensión de láminas de G dispersadas se le añadió H_{Au}Cl₄ (0.2 mg) para llevar a cabo la reducción del Au a reflujo a 125 °C bajo agitación continua durante 24 h. A continuación, el producto sólido se recuperó por filtración y se lavó exhaustivamente con agua y acetona. El material resultante Au/*fl*-G se secó a vacío para eliminar el agua remanente.

8.1.6. Síntesis de grafeno dopado con nitrógeno ((N)-G)

Se introdujo quitosano de bajo peso molecular (Sigma Aldrich) en un crisol de alúmina densa, y se pirolizó bajo atmósfera de argón (200 mL/min) hasta 900 °C durante 2 h empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El enfriamiento a temperatura ambiente se realizó también en atmósfera de argón.

8.1.7. Síntesis de RhCrO_x/STO:Al sobre grafenos

Para la síntesis del material híbrido entre el semiconductor SrTiO₃ y el grafeno, en primer lugar, se llevó a cabo el dopaje del SrTiO₃ con aluminio. La preparación del SrTiO₃ dopado con Al (STO:Al) se realizó mediante un método de flujo. Brevemente, se mezclaron SrTiO₃ (Sigma), Al₂O₃ (Sigma) y SrCl₂ (Sigma, 99.99 %, anhidro) en una proporción molar de 1:0.02:10 empleando un mortero de ágata. Una vez homogeneizada la mezcla, ésta se depositó en un crisol de alúmina densa y se calcinó al aire a una temperatura de 1150 °C durante 10 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se lavó con agua MilliQ para eliminar posibles restos de fundente. El polvo obtenido se secó en estufa a 40 °C durante toda una noche.

El polvo de STO:Al se cargó con el óxido mixto de Rh y Cr (RhCrO_x) a una concentración de 1 % en peso por impregnación. Los precursores de Rh y Cr fueron el $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma), respectivamente. El polvo de STO:Al se dispersó en la mínima cantidad de agua y sobre esta disolución en constante agitación y a una temperatura de 60 °C se añadieron volúmenes de una disolución acuosa conteniendo las cantidades necesarias de los precursores de Rh y Cr. Una vez llevado a sequedad, el sólido resultante se calcinó al aire a 350 °C durante 1 h.

Una vez preparado el semiconductor $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$, su deposición sobre las diferentes muestras de grafeno se llevó a cabo por el método de impregnación. Brevemente, la muestra de grafeno se dispersó en la mínima cantidad de agua (100 mg/5 mL) mediante el empleo de ultrasonidos. A esta suspensión en agitación mecánica (200 rpm) se le añadió en pequeñas porciones una disolución acuosa del semiconductor $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ a diferentes concentraciones (0.5-10 mg en 20 mL). La mezcla se calentó a 60 °C de manera que el agua del medio se evaporó lentamente. Una vez finalizada la adición de semiconductor a la muestra de grafeno, el sólido obtenido se llevó a sequedad y se sometió a lavado y filtración.

Siguiendo este procedimiento se prepararon tres muestras donde el $\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al}$ se encuentra soportado en pequeñas proporciones sobre tres muestras distintas de grafeno: grafeno proveniente de quitosano ($\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/N-G}$), grafeno proveniente de ácido algínico ($\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/G}$) y grafeno comercial ($\text{RhCrO}_x/\text{STO:Al/comG}$).

8.1.8. Síntesis de NiO/Ni-G

Las NPs de NiO/Ni fueron depositadas empleando el método de impregnación húmeda, añadiendo bajo agitación constante gota a gota de disoluciones acuosas de $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de diferente concentración sobre *fl-G* previamente sintetizado, hasta completa evaporación. Tras la impregnación, se llevó a cabo la reducción de Ni(II) a Ni(0)

empleando una corriente reductora de hidrógeno puro a 500 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Tras la reducción química, las muestras resultantes se almacenaron expuestas al ambiente durante al menos un día antes de ser usadas como fotocatalizadores. Esta exposición al ambiente provoca la oxidación espontánea superficial de las NPs de Ni metálico, dando lugar al material NiO/Ni-G.

8.2. Procedimientos de reacción

8.2.1. Procedimiento general para la reacción de ruptura fotocatalítica del agua utilizando películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$

Las películas de $\overline{\text{Cu}_2\text{O}}/\text{fl-G}$ se introdujeron en un reactor ortogonal estanco (20 x 10 x 4 cm³) de aluminio con una ventana de cuarzo en la parte superior. Se depositó agua previamente purgada con argón en la parte superior de las películas hasta estar completamente cubiertas de líquido. Antes de comenzar los experimentos fotocatalíticos, el fotorreactor se purgó con una corriente de argón. Como fuente de irradiación se utilizó una lámpara de Xe de 300 W colocada a 7 cm de la superficie de las películas, alcanzando una potencia de irradiación de 160 mW/cm². La producción de H₂ y O₂ se determinó conectando directamente el fotorreactor a un MicroGC equipado con un detector de conductividad térmica y una columna Molsieve 5A usando argón como gas portador. La temperatura y la presión en el interior del fotorreactor se controlaron mediante un termopar y un manómetro, respectivamente. La temperatura del sistema nunca sobrepasó los 50 °C, exceptuando los experimentos en los que se estudió la dependencia de la producción de gases con la temperatura.

8.2.2. Procedimiento general para la reacción de ruptura fotocatalítica del agua utilizando películas de $\overline{\text{Au}}/f\text{l-G}$

Las películas de $\overline{\text{Au}}/f\text{l-G}$ se introdujeron en un reactor ortogonal estanco ($20 \times 10 \times 4 \text{ cm}^3$) de aluminio con una ventana de cuarzo en la parte superior. Se depositó agua previamente purgada con argón en la parte superior de las películas hasta estar completamente cubiertas de líquido. En los experimentos en los que se empleó trietanolamina como agente sacrificial donador de electrones, el agua utilizada contenía un 15 % p/v de trietanolamina. Antes de comenzar los experimentos fotocatalíticos, el fotorreactor se purgó con una corriente de argón. Como fuente de irradiación se utilizó una lámpara de Xe de 300 W colocada a 7 cm de la superficie de las películas, alcanzando una potencia de irradiación de 160 mW/cm^2 . Los experimentos llevados a cabo bajo irradiación monocromática utilizaron una lámpara de 150 W equipada con un monocromador Czerny Turner. La producción de H_2 y O_2 se determinó conectando directamente el fotorreactor a un MicroGC equipado con un detector de conductividad térmica y una columna Molsieve 5A usando argón como gas portador. La temperatura y la presión en el interior del fotorreactor se controlaron mediante un termopar y un manómetro, respectivamente. La temperatura del sistema nunca sobrepasó los $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

8.2.3. Procedimiento general para la reacción de metanación fotoasistida de CO_2 con H_2

Los experimentos fotocatalíticos para la reducción de CO_2 con H_2 se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo cilíndrico equipado con una manta calefactora y un termopar que permite controlar la temperatura del sistema. El fotocatalizador ($\text{Cu}_2\text{O}/f\text{l-G}$ o $\text{NiO}/\text{Ni-G}$) se depositó bajo el área iluminada de la base del reactor como una fina capa milimétrica. A continuación, se introdujo una mezcla de H_2 y CO_2 con una relación molar 4:1 hasta alcanzar una presión de 1.3 bar. Previa a

la irradiación, la temperatura del reactor se equilibró en condiciones de oscuridad y una vez alcanzada la temperatura deseada, el fotocatalizador fue irradiado a través de una fibra óptica con luz UV-Vis de una lámpara de Xe de 300 W situada a 6 cm de distancia. La concentración de los gases en el interior del reactor se determinó mediante un MicroGC equipado con una columna Molsieve 5A, una columna PoraPlot Q y un detector de conductividad térmica usando argón como gas portador.

8.2.4. Procedimiento general para la reacción de ruptura fotocatalítica del agua utilizando RhCrO_x/STO:Al sobre grafenos

Los ensayos fotocatalíticos se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo cilíndrico de 51 mL. El fotocatalizador se suspendió en 25 mL de agua MilliQ (1 mg/mL) mediante ultrasonidos para asegurar una buena dispersión. A continuación, se introdujo en el reactor y se llevó a cabo una purga de la atmósfera burbujeando un flujo de argón en la disolución durante un tiempo de al menos 15 minutos. Transcurrido este tiempo, el reactor fue irradiado con una lámpara de Xe de 300 W. La temperatura de la reacción se mantuvo constante a 25° C gracias a un sistema de refrigeración acoplado. Los gases generados se analizaron mediante un Agilent MicroGC equipado con una columna Molsieve 5A y un detector de conductividad térmica con argón como gas portador.

Los valores de rendimiento cuántico se llevaron a cabo bajo irradiación con una lámpara de Xe de 150 W equipada con un monocromador Czerny Turner y fueron calculados según la ecuación:

$$\text{Rdto. cuántico (\%)} = \frac{\text{Número de moléculas de H}_2 \times 2}{\text{Número de fotones incidentes}} \times 100$$

8.3. Técnicas de caracterización

8.3.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se tomaron utilizando un microscopio JEOL JEM-1010 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 con un voltaje de aceleración de 200 kV acoplado con un detector de rayos X de energía dispersiva (EDX) X-Max 80 (Oxford Instruments). El microscopio está equipado con la unidad STEM y los detectores de imagen de campo claro y de campo oscuro de alto ángulo (HAADF), que facilitan la observación de contraste de fases con distinto número atómico.

Para la preparación de las muestras se depositó una gota de una suspensión del material en un disolvente orgánico (etanol, dicloroetano) sobre una rejilla de cobre o níquel recubierta con una película de carbono.

8.3.2. Microscopía electrónica de barrido (FESEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se tomaron con un microscopio JEOL JSM-5410, mientras que las imágenes de SEM de emisión de campo (FESEM), se realizaron con un instrumento Zeiss Ultra 55. Los análisis elementales por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX) se realizaron con un detector de Oxford Instruments acoplado a estos microscopios.

Las medidas de orientación cristalográfica preferente de las NPs de Cu_2O y Au llevadas a cabo en los Capítulos 3 y 4, se realizaron empleando un detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD) acoplado al FESEM.

Las muestras se prepararon adhiriendo los especímenes sobre un soporte portamuestras que se recubre con una cinta adhesiva conductora de doble cara.

8.3.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica que permite estudiar la topografía superficial de una muestra y es de especial utilidad para determinar el espesor de películas finas sobre un sustrato o analizar nanopartículas aisladas sobre una superficie. Las medidas de AFM se llevaron a cabo con un instrumento Multimode Nanoscope 3A que posee resolución vertical subnanométrica y horizontal de unos 5 nm. Se prepararon suspensiones bien dispersas en etanol de las muestras, depositando una gota de estas suspensiones sobre un sustrato de mica, que es atómicamente plano. Tras evaporación del disolvente se procedió al barrido en modo “tapping”, mediante el cual se mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente la superficie con una punta oscilante. Este procedimiento produce una menor alteración de la superficie de la muestra. Las películas de grafeno depositadas sobre sustratos de cuarzo conteniendo o no nanopartículas, se pegaron directamente sobre un soporte metálico de 1 cm² para poder introducir la muestra en el equipo y hacer el barrido que permite obtener imágenes de las superficies.

8.3.4. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de DRX se obtuvieron empleando un difractómetro Cubix-Pro de PANalytical, que está equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se empleó una radiación monocromática de rayos X de Cu K α ($\lambda_1= 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2= 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I=0.5$) y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. Se utilizó una rendija variable con un área de muestra irradiada de 5 mm² y la longitud del brazo del goniómetro fue de 200 mm. Los difractogramas

se obtuvieron a temperatura ambiente en el rango de ángulo 2θ entre 2 y 90° , con un incremento de 0.02° (2θ).

8.3.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización no-intrusiva muy útil para materiales basados en carbono y que se realiza directamente sobre el material a analizar bien en forma de polvo o bien dispuesto en forma de película, 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 monocromática. Una pequeña fracción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos de los materiales analizados. Las medidas de espectroscopía Raman se llevaron a cabo utilizando un instrumento Renishaw in Via Raman Microscope a temperatura ambiente con un láser de ion Ar de 514 nm como fuente de excitación acoplado a un microscopio óptico Lyca que permite determinar la zona de la muestra expuesta al haz láser que posee una superficie de $1\ \mu\text{m}^2$. En cada punto de la muestra se registraron los espectros en la región de desplazamiento Raman de 0 a 3500 cm^{-1} , con una resolución $< 4\text{ cm}^{-1}$, realizando 10 barridos en un tiempo total de acumulación de 100 s . El análisis requiere de la comparación y promedio de los espectros en varias zonas de la muestra.

8.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), es una técnica de caracterización de superficies que se utiliza habitualmente para estimar la estequiometría y/o la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. La técnica se basa en la excitación de la muestra mediante un haz de rayos X (habitualmente provenientes de

un ánodo de Al o Mg) provocando la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura determinada. Dado que esta energía de ligadura de los fotoelectrones es específica para cada átomo, la espectroscopía XPS permite identificar el estado de oxidación de cationes y aniones de los distintos elementos. Así pues, los espectros XPS se tomaron en un espectrómetro SPECS equipado con un detector Phoibos 150-9MCD utilizando una fuente no monocromática de rayos X de Al K α (1483.6 eV) operando a 50 W. Las muestras se evacuaron en una precámara del espectrómetro a 10^{-9} mbar. La cuantificación y tratamiento de los espectros se lleva a cabo con el software CASA, y la corrección de carga se hace en base a la señal del carbono C1s cuya energía de enlace corresponde al valor de energía de enlace de 284.5 eV.

8.3.7. Espectroscopía fotoelectrónica de UV (UPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de UV (UPS) es una técnica de caracterización que se utiliza para estudiar niveles de energía de valencia. Al irradiar la muestra con un haz de luz UV, se emiten fotoelectrones con una energía de enlace característica. Las medidas de UPS se llevaron a cabo en un sistema de ultra-alto-vacío ESCALAB 210 (presión base 1.0×10^{-10} mbar) de Thermo VG Scientific. Los fotoelectrones fueron excitados mediante una lámpara de helio utilizando las líneas de excitación del He II (40.8 eV). Los espectros UPS han sido referenciados al nivel de Fermi. Previamente a estas medidas, las muestras fueron introducidas en la cámara de medida y bombardeadas con iones Ar $^{+}$ durante 2 min para limpiar la superficie. La asignación de los picos de energía se realizó en base a los valores descritos previamente en la bibliografía.¹

8.3.8. Espectroscopía de absorción UV-Visible

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis en el rango de 200-800 nm se llevaron a cabo con un espectrofotómetro Cary 5000 de Varian.

8.3.9. Espectroscopía de plasma ICP-OES

La espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) se emplea para determinar la composición y el contenido en metal de las muestras. El fundamento de la técnica se basa en la nebulización y posterior excitación de los átomos presentes en la muestra mediante un plasma acoplado inductivamente. Debido a las altas temperaturas generadas por el plasma, los átomos pasan de su estado fundamental a sus estados excitados para, posteriormente, volver a su estado fundamental emitiendo un fotón de energía característica para cada átomo. La intensidad de esta emisión, que es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, se recalcula internamente mediante un sistema de curvas de calibración, obteniendo así la concentración para cada elemento. Así pues, las muestras se analizaron en un equipo Varian 715-ES ICP-Optical Emission Spectrometer. El procedimiento general empleado para analizar las muestras fue el siguiente: se disgregaron 30 mg de la muestra en estudio en 8 mL de una disolución de agua regia (HCl/HNO₃ 3:1) durante 12 h a temperatura ambiente. A continuación, se filtró la suspensión resultante para eliminar cualquier residuo sólido, y se aforó a 30 mL con agua Milli-Q. Finalmente la disolución se inyectó en el aparato.

8.3.10. Espectroscopía de absorción transiente

Los espectros de absorción transiente se registraron usando el cuarto armónico de un láser de Nd:YAG (Quantel Brilliant, 266 nm, 15 mJ/pulso, 7 ns fwhm) acoplado a un equipo de detección miniaturizado mLFP Luzchem. Este espectrómetro de absorción transiente incluye una lámpara de Xe de 300 W, un monocromador de 125 mm, un digitalizador Tektronix TDS-2001C, un fotomultiplicador compacto con fuente de alimentación, un soporte para celdas, así como un paquete informático desarrollado en el LabVIEW de National Instruments. El destello láser genera pulsos de 5 V con una frecuencia programable.

8.3.11. Cromatografía de gases

Los análisis por cromatografía de gases (GC) se llevaron a cabo en un instrumento Agilent 490 Micro GC equipado con una columna Molsieve 5A, una columna PoraPLOT Q y un detector de conductividad térmica, utilizando argón como gas portador.

8.3.12. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-MS)

Los análisis por cromatografía de gases-masas (GC-MS) se llevaron a cabo en un instrumento Agilent 6890 equipado con una columna HP-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) y acoplado a un detector selectivo de masas Agilent 5973.

8.3.13. Medidas de fotorrespuesta

Para llevar a cabo los experimentos de fotocorriente se prepararon electrodos sobre FTO con los distintos materiales en estudio. Las muestras sobre FTO se prepararon dispersando 50 mg del fotocatalizador a estudio en 1 mL de disolución al 5 % de Paraloid en acetona. Esta suspensión se depositó sobre un FTO limpio recubriendo un área total de 1,5 cm² y se secó sobre una placa calefactora a 40 °C hasta completa evaporación del disolvente. Las muestras, un electrodo de Pt y un electrodo saturado de Ag/AgCl actuaron como electrodo de trabajo, de contraelectrodo y de electrodo de referencia, respectivamente. Se utilizó una disolución acuosa 1M de LiClO₄ como electrolito. Como fuente de irradiación se utilizó una lámpara de Xe de 300 W. La fotocorriente se determinó a distintas intensidades de irradiación, que se midieron por medio de un fotodiodo calibrado.

8.4. Otros procedimientos

8.4.1. Estimación de la masa de grafeno presente en las películas de $\overline{Au/fl-G}$

La masa de grafeno en las películas nanométricas de $\overline{Au/fl-G}$ se calculó siguiendo dos procedimientos alternativos:

- En base al peso del precursor de quitosano: la masa de una disolución acuosa de quitosano (2 % en peso) depositada en un sustrato de cuarzo mediante recubrimiento por giro se determinó con una balanza de precisión nominal 0.1 mg por diferencia entre el peso del sustrato de cuarzo en presencia y en ausencia de la película de biopolímero. El análisis termogravimétrico muestra que durante el proceso de pirólisis a 900 °C se produce una reducción en la masa de un 60 % durante la transformación del quitosano en grafeno. Sabiendo la masa de disolución depositada en un sustrato de cuarzo de 2 x 2 cm², el contenido en quitosano (2 % en peso) y la reducción de la masa durante la pirólisis, el peso del grafeno residual se puede estimar aplicando la ecuación $0.02 \times 0.6 \times$ masa de disolución. De esta manera, la mayor parte de los experimentos se llevaron a cabo utilizando películas que contenían una masa estimada de 13 µg de grafeno por cada película de 2 x 2 cm².
- En base al valor de densidad y al volumen: los valores estimados de densidad para el grafeno se sitúan entre 1.5 y 2 g/cm³. Dado que nuestras películas tienen típicamente un área de 4 cm² y el espesor determinado por AFM es de 20 nm, se puede calcular un volumen de 8×10^{-6} cm³. Multiplicando la densidad por el volumen se puede obtener una estimación de la masa de grafeno. Así pues, estos cálculos estimaron que la masa de grafeno en las películas de 2 x 2 cm² se situaba entre los 12 y los 16 µg.

8.4.2. Fotodeposición de PbO₂ por oxidación de Pb(OAc)₂

Una película de $\overline{\text{Au}}/f\text{-G}$ de 1 x 1 cm² se introdujo en una cubeta de cuarzo. A continuación, en esa misma cubeta se introdujeron 1.5 mL de una disolución acuosa 1 mM de Pb(OAc)₂ y 1.5 mL de una disolución acuosa 1 mM de Ce(NH₄)₂(NO₃)₆. La cubeta se selló con un septum de plástico y la fase acuosa se purgó con argón 15 minutos. Transcurrido este tiempo, la cubeta se irradió con luz UV-Visible procedente de una lámpara de Xe de 300 W durante 1 h. Tras este tiempo se recuperó la película de $\overline{\text{Au}}/f\text{-G}$, se lavó exhaustivamente con agua MilliQ y se analizó por HRTEM y EDX para determinar la localización del Pb en la película.

En un experimento adicional, una película de $\overline{\text{Au}}/f\text{-G}$ de 1 x 1 cm² se introdujo en una cubeta de cuarzo añadiendo 1.5 mL de una disolución acuosa 1 mM de Pb(OAc)₂. La cubeta se mantuvo abierta al aire se sometió a 3 h de irradiación con una lámpara de Xe de 300 W. Transcurrido este tiempo se recuperó la película de $\overline{\text{Au}}/f\text{-G}$, se lavó exhaustivamente con agua MilliQ y se analizó por FESEM, EDX y EBSD en busca de los picos correspondientes a PbO₂, PbO y Pb.

8.5. Referencias

1. Z. Luo, J. Shang, S. Lim, D. Li, Q. Xiong, Z. Shen, J. Lin and T. Yu, *Applied Physics Letters*, 2010, **97**, 233111.

Capítulo 9

Conclusiones

9.1. Conclusiones

De acuerdo con los objetivos de la presente tesis doctoral, se han presentado datos que demuestran que los materiales preparados a base de grafeno poseen una elevada actividad fotocatalítica para las reacciones de ruptura del agua y de metanación del CO_2 . La comparación con los datos de la bibliografía indica que estos materiales se encuentran entre los más activos descritos hasta ahora para estos procesos.

Más específicamente, los resultados del trabajo experimental de la presente tesis doctoral han permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

- 1) Las nanoescamas de óxido de Cu(I) formadas espontáneamente por oxidación de nanopartículas de Cu fuertemente adsorbidas sobre capas de grafeno con defectos de espesor nanométrico en forma de película presentan actividad fotocatalítica para la ruptura del agua en cantidades estequiométricas de H_2 y O_2 . Los datos basados en espectroscopía de absorción transitoria indican que el estado de separación de cargas del Cu_2O como semiconductor interacciona con las láminas de grafeno, lo que está de acuerdo con el mecanismo generalmente aceptado sobre la forma de actuación del grafeno en semiconductores.
- 2) Películas nanométricas donde nanoescamas de oro orientadas se encuentran fuertemente adsorbidas sobre capas de grafeno con defectos provenientes de la pirólisis del quitosano presentan una actividad fotocatalítica para la ruptura del agua en cantidades estequiométricas de H_2 y O_2 con un rendimiento cuántico del 0.08 %. El análisis de la fotorrespuesta indica que este material es sensible tanto a luz UV como visible. En esta región la fotorrespuesta coincide con la banda del plasmón de las nanoescamas de oro, indicando que este componente actúa en esta zona como especie responsable de la absorción de luz.

- 3) Grafenos con defectos provenientes de la pirólisis de ácido algínico o quitosano aumentan la producción de H_2 y O_2 en el proceso fotocatalítico de ruptura del agua cuando contienen cantidades menores de $SrTiO_3$ dopado con Al y que posee centros catalíticos de óxido mixto de Rh y Cr. En proporciones óptimas, se han llegado a obtener eficiencias en la conversión de energía lumínica en energía química del 0.67 %.
- 4) Las nanopartículas de Cu_2O depositadas sobre capas de grafeno con defectos promueven la reacción de metanación del CO_2 asistida por luz con una elevada eficiencia alcanzando valores de producción de CH_4 de 14.93 mmol/g·h. Estudios mecanísticos empleando compuestos donadores de electrones han mostrado que el mecanismo del proceso fotocatalítico implica estados de separación de carga electrón/hueco, no habiéndose encontrado evidencias que apoyen la operación o contribución de efectos fototérmicos en el proceso.
- 5) Un catalizador a base de nanopartículas de NiO/Ni sobre grafeno y dispuesto como material en polvo posee una elevada actividad fotocatalítica en la reacción de metanación del CO_2 , alcanzándose un rendimiento cuántico del 1.98 %. Para este proceso ha sido posible llevar a cabo reacciones en continuo consiguiendo un rendimiento cuántico en la conversión del CO_2 del 0.98 % empleando como fuente de irradiación luz solar simulada.

A la vista de estas conclusiones, queda claro que la contribución de la presente tesis doctoral ha sido de relevancia en lo que respecta a la aplicación de fotocatalizadores conteniendo grafeno en la preparación de combustibles solares, bien generación de hidrógeno o metanación de CO_2 .

9.2. Conclusions

According to the objectives of the present Doctoral thesis, it has been demonstrated that graphene-based materials possess a high photocatalytic activity towards overall water splitting reaction and CO₂ methanation. Comparison of these results with available data from the literature indicates that these materials are among the most active ones reported for these processes.

Specifically, based on the results obtained from experimental work, these are the conclusions from the Doctoral thesis:

- 1) Copper (I) oxide nanoplatelets spontaneously formed by oxidation of Cu nanoparticles strongly grafted to nanometric few-layers defective graphene film show photocatalytic activity for the overall water splitting reaction in stoichiometric amounts of H₂ and O₂. Data from transient absorption spectroscopy indicate that the charge separation state of Cu₂O as semiconductor interacts with graphene sheets, which is in agreement with the generally accepted mechanism of action of graphene in semiconductors.
- 2) Oriented gold nanoplatelets strongly grafted to few-layer defective graphene films from pyrolysis of chitosan show photocatalytic activity for the overall water splitting reaction in stoichiometric amounts of H₂ and O₂ with a quantum yield of 0.08 %. Analysis of photorresponse indicates that this material has response under UV but also visible light. In this region, photorresponse matches with the gold plasmon band, indicating that this component acts as a visible light absorber.
- 3) Defective graphenes from pyrolysis of alginic acid or quitosan increase the production of H₂ and O₂ in the photocatalytic overall water splitting reaction when containing minor amounts of Al-doped SrTiO₃ loaded with a rhodium-chromium mixed oxide. Under optimal proportions, it has been reached an apparent quantum yield of 0.67 %.

- 4) Cu₂O nanoparticles supported on defective graphene promote the photoassisted CO₂ methanation with a high efficiency reaching values of CH₄ production of 14.93 mmol/g·h. Mechanistic studies using sacrificial electron donors have shown that the mechanism of the photocatalytic process involves electron-hole charge separation states, while no evidence of photothermic contribution has been found.

- 5) A graphene-based material containing Ni nanoparticles possesses a high photocatalytic activity towards CO₂ methanation reaction, showing an apparent quantum yield of 1.98 %. It has been possible to perform continuous flow reactions employing this material, achieving a quantum yield of 0.98 % in CO₂ conversion to methane.

In view of these conclusions, it is clear that the contribution of the present Doctoral thesis is of relevance in the field of graphene-based photocatalysts for the production of solar fuels, either H₂ generation or CO₂ methanation.

Resúmenes de la tesis doctoral

Resumen

En las últimas décadas se ha producido un incremento gradual en el consumo energético a escala mundial. Este aumento de las necesidades energéticas lleva asociado el consumo masivo de combustibles fósiles, principalmente petróleo y carbón, que ha tenido como consecuencia la liberación a la atmósfera de enormes cantidades de dióxido de carbono (CO₂). El CO₂ atmosférico, entre otros gases, se ha relacionado con el fenómeno de “efecto invernadero” responsable del calentamiento global, por lo que con el fin de evitar las dramáticas consecuencias de este fenómeno se está intentando sustituir el uso de combustibles fósiles por otros cuya huella ecológica sea neutra respecto a la emisión de CO₂, cuya producción sea sostenible y que puedan ser obtenidos utilizando fuentes de energía renovables. En este sentido, la obtención fotocatalítica de combustibles solares ha sido propuesta como una de las alternativas más prometedoras en la última década. Esta se inspira en la fotosíntesis natural donde el CO₂ es utilizado para generar compuestos químicos de alto valor añadido empleando luz solar como fuente de energía. Tradicionalmente los fotocatalizadores empleados han estado basados en materiales semiconductores inorgánicos, sin embargo, en los últimos años se ha apostado por el uso de otros materiales abundantes, no tóxicos y cuya producción sea sostenible, entre ellos el grafeno. En este contexto, en la presente tesis doctoral se describirá la preparación de nuevos fotocatalizadores basados en grafeno y su aplicación en la producción de combustibles solares. En concreto, se describirá la preparación de nanopartículas metálicas soportadas sobre láminas de grafeno, ya sea en forma de película nanométrica o polvo, y se estudiará su aplicación en la producción de hidrógeno a partir de agua o en la metanación de CO₂.

Resum

En les darreres dècades s'ha produït un increment gradual en el consum energètic a escala mundial. Aquest augment de les necessitats energètiques porta associat el consum massiu de combustibles fòssils, principalment petroli i carbó, que ha tingut com a conseqüència l'alliberament a l'atmosfera d'enormes quantitats de diòxid de carboni (CO₂). El CO₂ atmosfèric, entre altres gasos, s'ha relacionat amb el fenomen d'"efecte d'hivernacle" responsable del calfament global, de manera que per tal d'evitar les dramàtiques conseqüències d'aquest fenomen s'està intentant substituir l'ús de combustibles fòssils per altres amb una empremta ecològica neutra respecte a l'emissió de CO₂ i la producció dels quals siga possible mitjançant fonts d'energia renovables. En aquest sentit, l'obtenció fotocatalítica de combustibles solars ha sigut proposada com una de les alternatives més prometedores en l'última dècada. Aquesta s'inspira en la fotosíntesi natural on el CO₂ és utilitzat per a generar composts químics d'alt valor afegit emprant llum solar com a font d'energia. Tradicionalment els fotocatalitzadors utilitzats han estat basats en materials semiconductors inorgànics, no obstant, en els últims anys s'ha apostat per l'ús d'altres materials abundants, no tòxics i sostenibles, com ara el grafé. En aquest context, en la present tesi doctoral es descriurà la preparació de nous fotocatalitzadors basats en grafé i la seua aplicació en la producció de combustibles solars. En concret, es descriurà la preparació de nanopartícules metàl·liques suportades sobre làmines de grafé, ja siga en forma de pel·lícula nanomètrica o pols, i s'estudiarà la seua aplicació en la producció d'hidrogen a partir d'aigua o en la metanació de CO₂.

Abstract

Over the last decades there has been a gradual increase in the global energy demand. This increase in the energetic demands involves the massive consumption of fossil fuels, mainly petroleum and coal, and the emission to the atmosphere of huge amounts of carbon dioxide (CO₂). The atmospheric CO₂, among other gases, has been related with the “greenhouse effect” phenomenon which is responsible of the global warming. In order to avoid the dramatic consequences of this phenomenon, fossil fuels should be substituted by other sustainable ones obtained by renewable energies and whose ecological print is neutral with respect to the CO₂ emissions. In this way, the photocatalytic production of fuels has been proposed as a promising alternative during the last decade. This approach is inspired by natural photosynthesis, in which CO₂ is used to obtain valuable chemicals by employing solar light as a source of energy. Traditionally, inorganic semiconductor-based photocatalysts have been employed, however, in the last years there is an increasing interest in the use of other abundant, non-toxic and sustainable materials, such as graphene. In this context, the present doctoral thesis will describe the preparation of new photocatalysts based on graphene and their application in the production of solar fuels. More precisely, the thesis will describe the preparation of metallic nanoparticles supported on graphene layers, either on thin films or powder, and it will study their application in the production of hydrogen from water or in the CO₂ methanation.

Lista de publicaciones

De la presente tesis doctoral forman parte las siguientes publicaciones:

Capítulo 3

- Oriented 2.0.0 Cu₂O nanoplatelets supported on few-layers graphene as efficient visible light photocatalyst for overall water splitting.

Mateo, D., Esteve-Adell, I., Albero, J., Primo, A., García, H.

Publicado en: *Applied Catalysis B: Environmental* 201 (2017): 582-590.

Capítulo 4

- 111 oriented gold nanoplatelets on multilayer graphene as visible light photocatalyst for overall water splitting.

Mateo, D., Esteve-Adell, I., Albero, J., Royo, J.F.S., Primo, A., García, H.

Publicado en: *Nature communications* 7 (2016): 11819.

Capítulo 5

- N-doped defective graphene decorated by strontium titanate as efficient photocatalyst for overall water splitting.

Mateo, D., Albero, J., García, H.

Enviado a: *Applied Catalysis B: Environmental*

Capítulo 6

- Photoassisted methanation using Cu₂O nanoparticles supported on graphene as a photocatalyst.

Mateo, D., Albero, J., García, H.

Publicado en: *Energy and Environmental Science* 10 (2017): 2392-2400.

- The mechanism of photocatalytic CO₂ reduction by graphene-supported Cu₂O probed by sacrificial electron donors.

Mateo, D., Asiri A.M., Albero, J., García, H.

Publicado en: *Photochemical & Photobiological Sciences* 17 (2018): 829-834

Capítulo 7

- Graphene supported NiO/Ni nanoparticles as efficient photocatalyst for gas phase CO₂ reduction with hydrogen.

Mateo, D., Albero, J., García, H.

Publicado en: *Applied Catalysis B: Environmental* 224 (2018): 563-571.

Otras publicaciones:

- **Structure–activity relationship in Ti phosphate-derived photocatalysts for H₂ evolution.**

Mateo, D., Gonell, F., Albero, J., Corma, A., García, H.

Publicado en: *Journal of Energy Chemistry* 26 (2017): 295-301

- **Gas-Phase Photochemical Overall H₂S Splitting by UV Light Irradiation.**

García Baldoví, H., Albero, J., Ferrer, B., Mateo, D., Álvaro, M., García, H.

Publicado en: *ChemSusChem* 10 (2017): 1996-2000.

- **Synergism of Au and Ru Nanoparticles in Low-Temperature Photoassisted CO₂ Methanation.**

Mateo, D., De Masi, D., Albero, J., Lacroix, L. M., Fazzini, P. F., Chaudret, B., García, H.

Publicado en: *Chemistry-A European Journal* 24 (2018): 18436-18443

Publicaciones en revisión:

- ***De novo* synthesis of mesoporous photoactive titanium(IV)-organic frameworks with MIL-100 topology.**

Castells-Gil, J., Padial, N.M., Almora-Barrios, N., da Silva, I., Mateo, D., Albero, J., García, H., Martí-Gastaldo, C.

Enviado a: *Chemical Science*

Publicaciones enviadas:

- **Graphene based materials as efficient photocatalysts for water splitting.**

Albero, J., **Mateo, D.**, García, H.

Enviado a: *Molecules*

Publicaciones en preparación:

- **Long-term photostability in Metal Organic Frameworks.**

Mateo, D., Santiago-Portillo, A., Albero, J., Navalón, S., Álvaro, M., García, H.

- **Carbon Nitride – Nickel Oxide composites for low temperature, gas phase CO₂ methanation.**

Barrio, J., **Mateo, D.**, Albero, J., García, H., Shalom, M.

- **RuO₂ nanoparticles supported on titanium perovskite as efficient UV-Vis photocatalyst for photoassisted CO₂ reduction by hydrogen.**

Mateo, D., Albero, J., García, H.