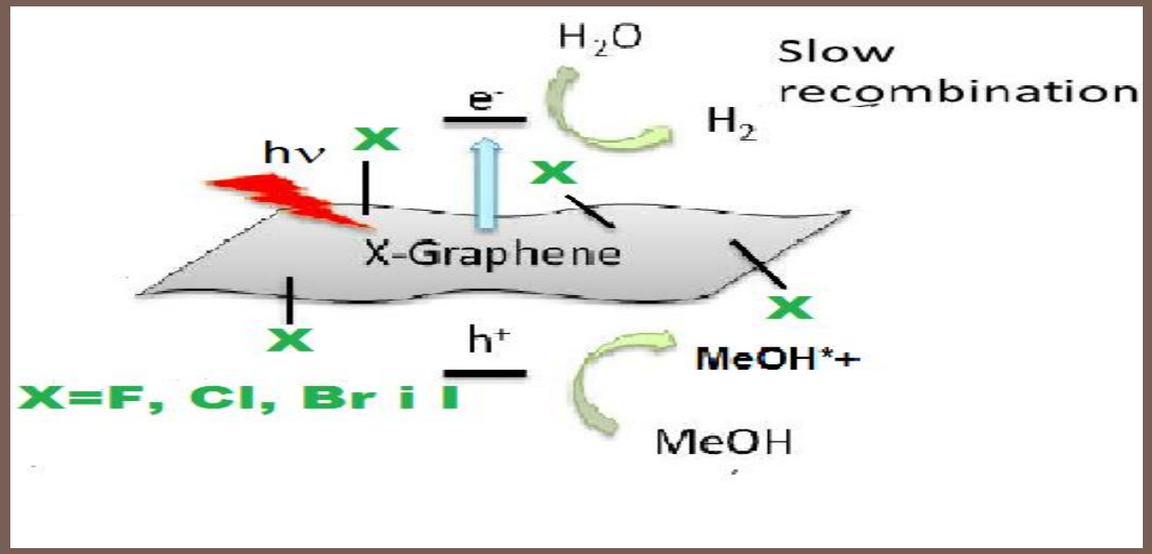
TESINA DE MASTER

GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO A PARTIR DE MEZCLAS AGUA/METANOL USANDO COMO SENSIBILIZADOR GRAFENOS HALOGENADOS.



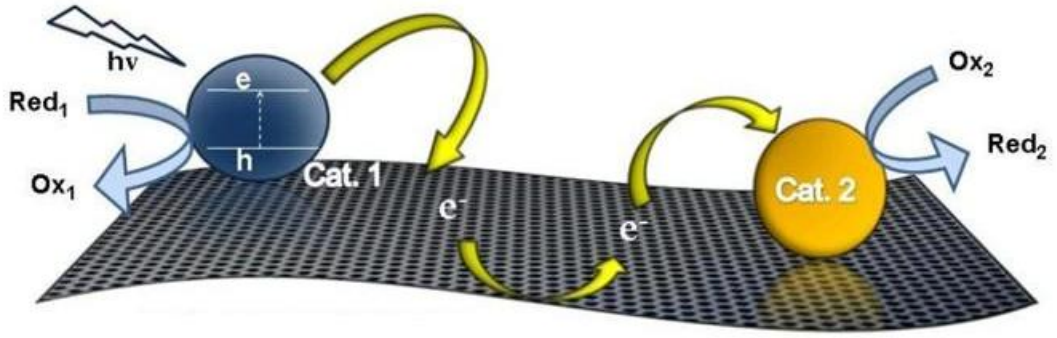
AUTOR: HERMENEGILDO GARCÍA BALDOVÍ

DIRECTORAS: MERCEDES ÁLVARO RODRÍGUEZ
SARA IBORRA CHORNET

VALENCIA,10 DE JULIO DE 2013

TRABAJO DE TESINA DE MASTER.

GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO A PARTIR DE MEZCLAS AGUA/METANOL USANDO COMO SENSIBILIZADOR GRAFENOS HALOGENADOS.



Hermenegildo García Baldoví.

INDICE.

1. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO DE TESINA DE MASTER.
ANTECEDENTES DEL PRESENTE TRABAJO.....4
1.1 Situación energética mundial.....4
1.2 La demanda energética alternativa.....6

2.- ECONOMIA DEL HIDRÓGENO.....8
2.1 Ventajas del Hidrógeno frente a los hidrocarburos.....8
2.2 Desventajas del Hidrógeno frente a los hidrocarburos.....9

2.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO 11
2.3.1.- Métodos clásicos.....11
2.3.2.- Electrolisis del agua.....13
2.3.3.-Recursos energéticos renovables: Ruptura Fotacatalítica del agua.....14
2.4.-ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.....15
2.4.1. Métodos Tradicionales.....16
2.4.2 Otros métodos de almacenamiento en desarrollo.....19
2.5.- EL USO DEL HIDRÓGENO COMO ENERGÍA LIMPIA. Principio de funcionamiento de las celdas de generación de hidrógeno.....21

3.- INTRODUCCIÓN AL GRAFENO COMO MATERIAL semiconductor (la tecnología del grafeno).....23

3.1-Propiedades.....24

3.2.- Justificación tecnológica, económica y medioambiental.....25

3.3- Usos del Grafeno.....25
3.4-OXIDO DE GRAFENO.....31

4.-REFERENCIAS.....33

5.- LA GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO A PARTIR DE MEZCLAS AGUA/METANOL USANDO COMO SENSIBILIZADOR GRAFENOS HALOGENADOS.....35
5.1- Introducción.....36

5.2- OBJETIVOS DEL PROYECTO.....38
5.3- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....40
5.3.1-La preparación y caracterización de los materiales utilizados como catalizadores.....40
5.3.2- Actividad fotocatalítica de los materiales (X)G para la generación de H_2.....47
5.3.3- Técnicas de resolución temporal para la detección de los estados de separación de cargas.....52
5.4 -CONCLUSIONES.....57

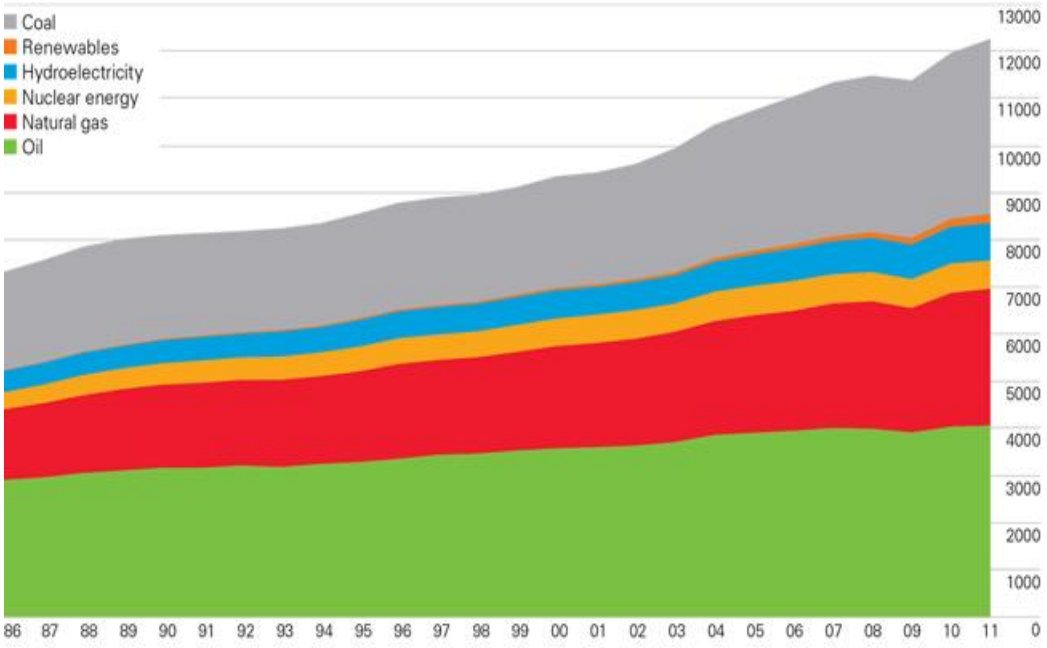
6.-ALCANCE DEL TRABAJO Y FUTURAS APLICACIONES.....58
7- BIBLIOGRAFÍA.....58
8- RESUMEN DEL TRABAJO.....58

1. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO DE TESINA DE MASTER.

ANTECEDENTES DEL PRESENTE TRABAJO

1.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA MUNDIAL

La sociedad actual está basada en la necesidad de una disponibilidad abundante de energía. El desarrollo actual de las sociedades más avanzadas no se puede entender sin el desarrollo de combustibles fósiles y la petroquímica.

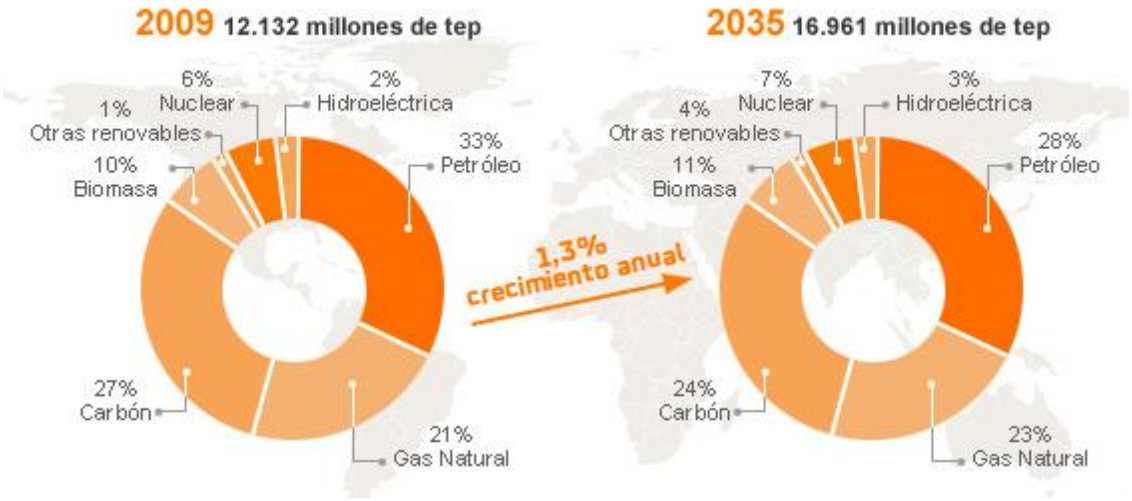


Grafica 1.- *BP Statistical Review of World Energy 2012* ***© BP 2012.*** *Consumo mundial en millones de toneladas equivalentes de petróleo.*

El consumo mundial de energía primaria creció un 2,5% en el 2011, menos de la mitad de de la tasa de crecimiento

experimentada en el 2010, pero cerca de la media histórica. El crecimiento se desaceleró en todas las regiones y para todos los combustibles. El petróleo sigue siendo el combustible mas importante en el mundo, y representa el 33,1% del consumo mundial de energía, pero esta cifra es la parte más baja de la historia siendo la cuota de mercado del carbón del 30,3%, la más alta desde 1969.

En el gráfico siguiente se muestran los valores de la demanda energética mundial, así como la proyección de necesidades energéticas para el año 2035. Como puede observarse la demanda de energía mundial aumentará hasta aproximadamente los 16.961 millones de tep (toneladas equivalentes de petróleo) con un incremento anual aproximado del 1,3%.



Gráfica 2. Perspectivas de crecimiento de la demanda mundial de energía primaria
Fuente: World Energy Outlook 2012, Agencia internacional de la Energía (AIE)

La combustión masiva de combustibles fósiles ha originado diferentes desajustes tanto económicos como medioambientales.

Por un lado la localización de las reservas de crudo y gas natural en determinadas áreas geográficas, y la falta de coincidencia con la localización de los principales consumidores, ha originado dependencias de gran trascendencia en el mundo actual.

El empleo de combustibles fósiles como fuente de energía primaria no es una actividad sostenible debido, no sólo al efecto invernadero de los gases de combustión y el Smog fotoquímico, sino también al hecho de que, por tratarse de una fuente de energía no renovable las reservas explotables de la misma se agotarán en un futuro próximo.

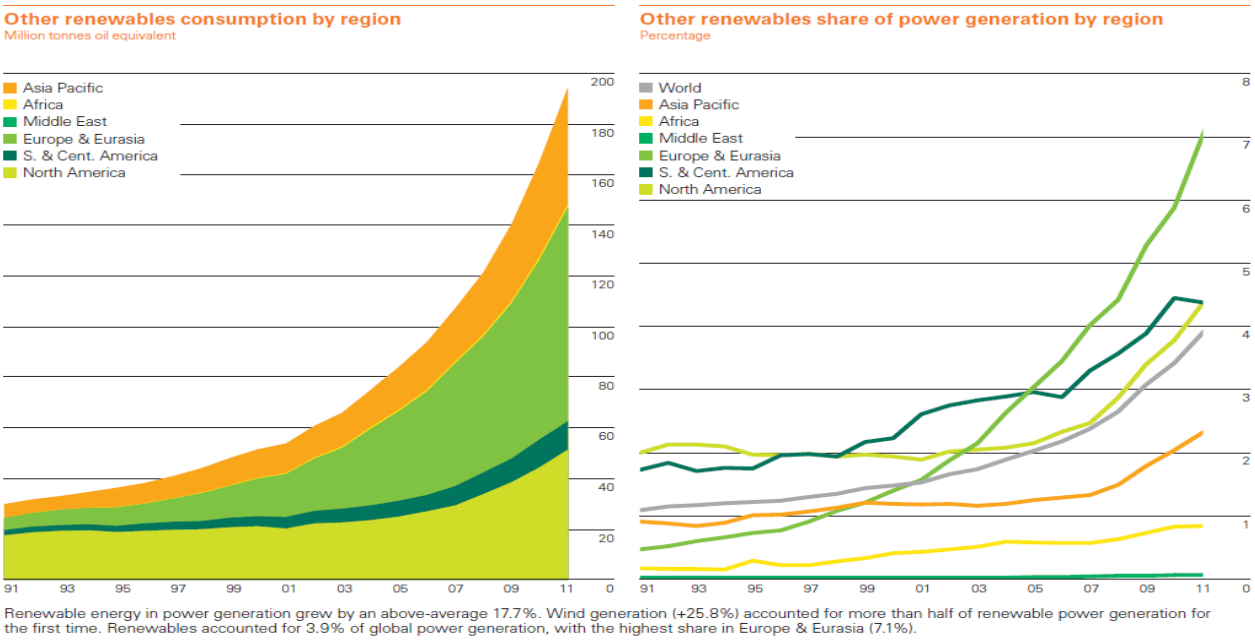
1.2.- LA DEMANDA ENERGÉTICA ALTERNATIVA

Entre las fuentes primarias de energía alternativas a los combustibles fósiles aquellas que se basan directamente en el aprovechamiento de la energía solar están llamadas a desempeñar un papel importante en un futuro próximo. La cantidad de energía proveniente del sol que alcanza la superficie terrestre es enorme (3·1024 J/año), de forma que se estima que el aprovechamiento de alrededor del 1% de esta energía sería suficiente para satisfacer las demandas totales de energía.

El sol es el origen directo o indirecto de todas las fuentes de energías renovables, desde la solar o la eólica a la mareomotriz. La energía que recibimos en la tierra procedente del sol es de aproximadamente 1350 W/m2, aunque varía en función de las coordenadas terrestres. Su aprovechamiento directo se lleva a cabo mediante su transformación en energía química, térmica y fotovoltaica.

El consumo de energía renovable.

El consumo de energía renovable creció un 17,7% en 2011, y suministra el 3,9% de la electricidad del mundo. La capacidad de generación de energía solar creció casi diez veces en los últimos cinco años.



Gráfica 3. ***BP Statistical Review of World Energy June 2012 bp.com/statisticalreview***

El presente trabajo se enmarca dentro de la estrategia seguida para el aprovechamiento de la energía solar como fuente primaria de energía y se basa en el desarrollo de fotocatalizadores-semiconductores, basados en óxido de grafeno modificado con halógenos para llevar a cabo la generación de hidrógeno a partir del agua.

2.- ECONOMIA DEL HIDRÓGENO.

Así, el término economía del hidrógeno responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar una parte importante de las necesidades energéticas de la sociedad. Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de otras fuentes primarias como las renovables. Igualmente se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, puesto que el único residuo generado por una pila de combustible de hidrógeno es agua.

2.1 VENTAJAS DEL HIDRÓGENO FRENTE A LOS HIDROCARBUROS.-

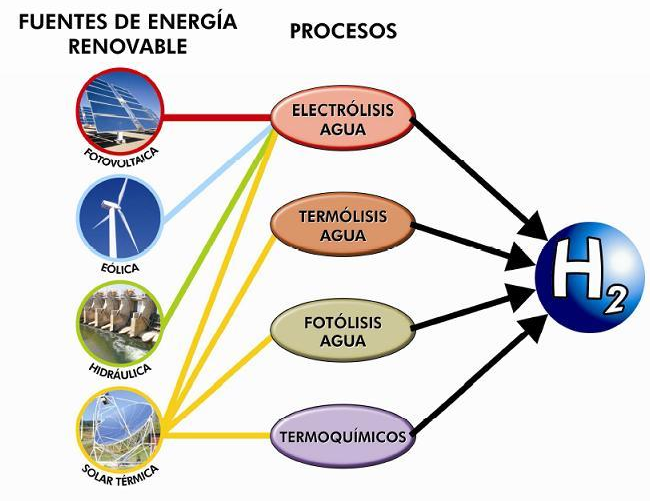
-Es una energía limpia.

-Posee una elevada energía química (142 MJ/Kg frente a 47 MJ/Kg de HC)

-Su precursor el H_2O, es muy abundante.

De forma sostenible se puede generar a partir de:

Energías renovables.-Energía solar



Esquema 1.- Procesos de aprovechamiento de energías renovables para generar hidrógeno.

2.2 DESVENTAJAS DEL HIDRÓGENO FRENTE A LOS HIDROCARBUROS.-

Es un gas a temperatura ambiente.

Presenta problemas de almacenamiento ya que debido a su baja densidad se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética. Actualmente se investiga en el desarrollo de tanques de alta presión rellenos de materiales adsorbentes y porosos que permiten almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos.

Presenta problemas de seguridad ya que es altamente inflamable y ante una colisión, el peligro de explosión e incendio es muy elevado.

El precio actual de las celdas de combustible es alto ya la tecnología desarrollada que requiere del uso de electrodos con catalizadores de metales nobles tipo paladio y platino con los correspondientes problemas de envenenamiento por parte del CO.

Esquema 2.-Ciclo sostenible del hidrógeno como combustible.

Si bien es cierto que el agua es un precursor muy abundante, su producción conlleva un gasto energético muy alto, que se recupera en su combustión.

LA REACCIÓN DEL H_2 CON EL OXÍGENO ATMOSFÉRICO DA LUGAR

$H_2 + 1/2\ O_2 \leftrightarrow H_2O + 142$ MJ/Kg

La economía del hidrógeno como red está compuesta por tres etapas funcionales, producción, almacenamiento y uso, y existen medios técnicos para lograr estos tres propósitos, En estos momentos, el problema global no está resuelto, especialmente desde el punto de vista económico ya que el método más barato para obtener hidrógeno, por medio del reformado catalítico de gas natural con vapor, es más costoso que la gasolina (Ogden 2002: 69). Si además adicionamos el coste del resto de etapas, el precio de consumo se dispara.

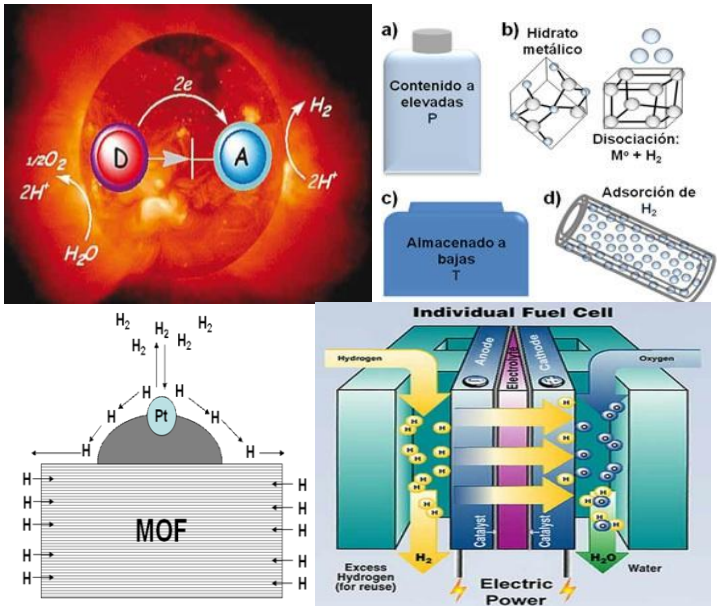


Fig.1.- Etapas funcionales de la economía del hidrógeno.

2. 3.-PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

2.3.1.- Métodos clásicos.

En la actualidad, aproximadamente el 96% de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles. Todos estos métodos pasan por la obtención de gas de síntesis mediante alguno de los siguientes procesos, cuyas reacciones principales se describen a continuación:

- **Reformado con vapor de gas natural o naftas ligeras:**

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$
$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$
$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$$

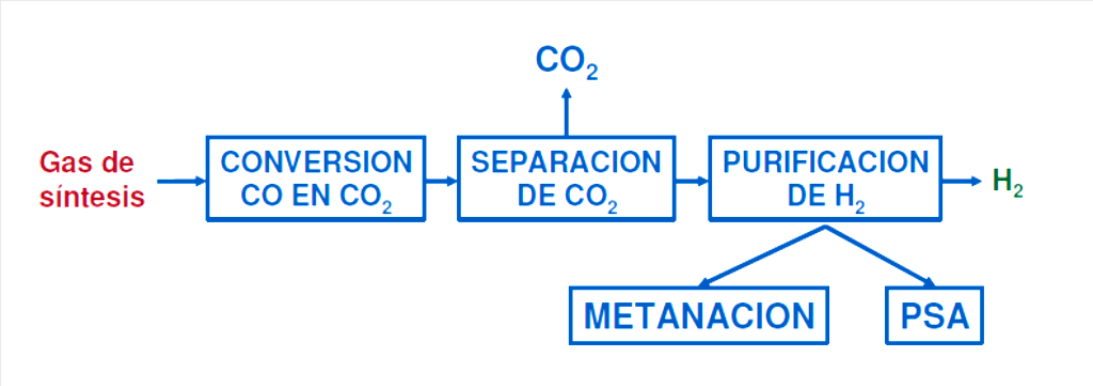
- **Oxidación de fracciones petrolíferas pesadas y (gasificación) carbón:**

$$C_nH_m + \frac{2n+m}{4}O_2 \rightarrow nCO + \frac{m}{2}H_2O \qquad C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \frac{2n+m}{2}H_2$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad C + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \qquad C + CO_2 \leftrightarrows 2CO$$

$$C + H_2O \leftrightarrows CO + H_2 \qquad C + 2H_2 \leftrightarrows CH_4 \qquad CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2$$

El gas de síntesis consiste en mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono (productos principales), dióxido de carbono, vapor de agua añadido en exceso y otros productos formados en reacciones secundarias. La proporción entre los distintos componentes depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de obtención. Es necesario eliminar los componentes restantes hasta conseguir el hidrógeno de suficiente pureza para las posteriores aplicaciones, que pueden ser tan exigentes como algunas celdas de combustible que requieren valores muy altos. En la Figura xx se muestra un diagrama de bloques donde se resumen las etapas habituales del proceso global de purificación. Por oxidación selectiva de CO, y en la última de ellas se recogen las dos operaciones de purificación por metanación, ó por adsorción por cambio de presión (PSA).



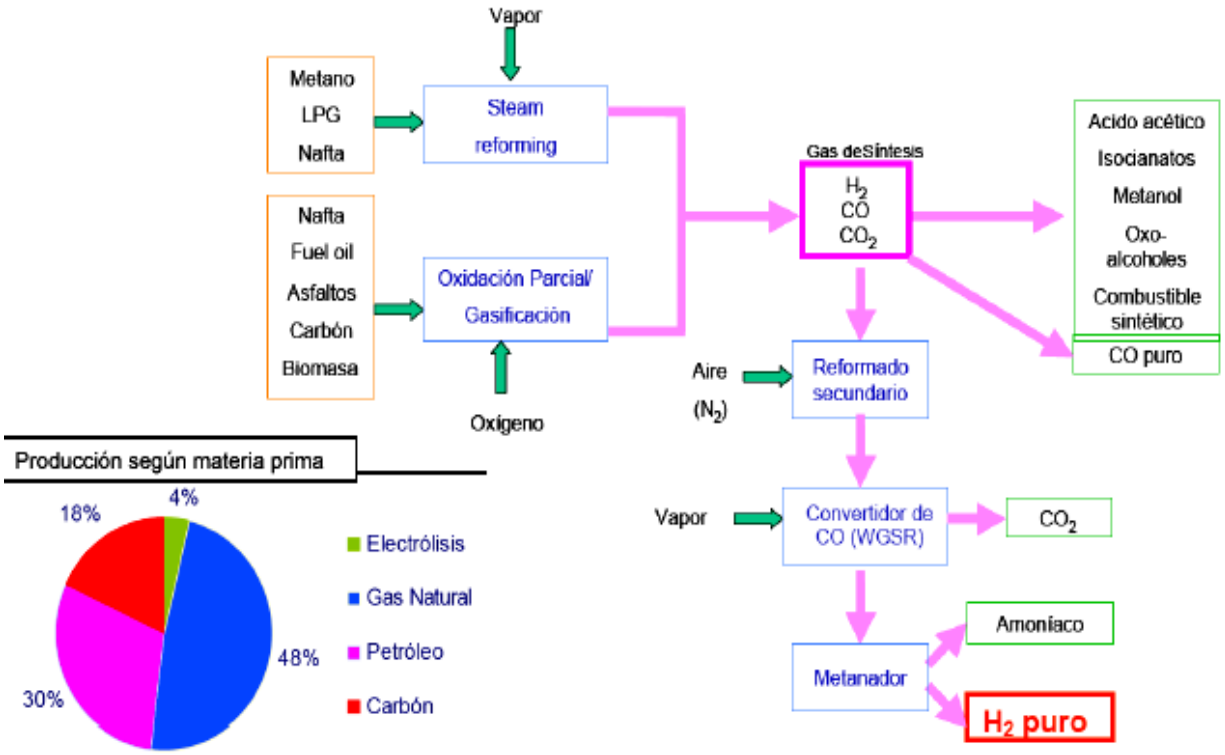
Esquema 3.- Etapas del proceso de obtención y purificación del Hidrógeno.

- **Gasificación de biomasa con posterior conversión.**

En la misma línea de independizar la obtención del hidrógeno de las materias primas fósiles, la biomasa, al ser renovable, es una de las fuentes más prometedoras. Los estudios más avanzados se basan en su gasificación combinada con conversión basada en la reacción de desplazamiento de monóxido de carbono ($CO + H_2O$ _ $CO_2 + H_2$).

2.3.2 .- ELECTROLISIS DEL AGUA.

Un proceso alternativo que actualmente supone el 4% de la producción mundial de hidrógeno es mediante electrolisis del agua. Se prevé un aumento importante de esta vía, ya que actualmente se pretende que el hidrógeno sustituya a los combustibles fósiles como fuente de energía, y por tanto es fundamental desligar completamente la producción de hidrógeno de este tipo de materias primas y buscar alternativas para su producción eficientes y competitivas desde el punto de vista económico.



Esquema 4.- Resumen de las tecnologías actuales de producción de hidrógeno.

2.3.3.- RECURSOS ENERGÉTICOS RENOVABLES: RUPTURA FOTACATALÍTICA DEL AGUA.

En este contexto, si bien es cierto que existe un interés creciente en aprovechar las energías renovables excedentes en transformarlas en energías química mediante la electrolisis del

agua, la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir del agua usando la luz solar constituye uno de los campos de investigación más prometedores.

De todas las fuentes de energía primarias renovables, en aquellas basadas en la fotólisis del agua utilizando luz solar como fuente de energía, podemos centrar el tema de este trabajo de tesina de máster.

2.4.-.-ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO.

Para conseguir que se generalice el uso del hidrógeno como vector energético, se debe lograr su transporte y almacenamiento de forma económica. Esto supone un considerable cambio con respecto al transporte y almacenamiento de los combustibles fósiles convencionales, debido a la baja densidad energética de este gas.

En la actualidad existen distintas formas de almacenar hidrógeno, tanto para aplicaciones estacionarias como para el sector del transporte (en forma gaseosa, líquida, combinado químicamente o adsorbido en sólidos porosos), dependiendo su elección de diferentes factores como el proceso final en el que se vaya a emplear, la densidad energética requerida, la cantidad a almacenar y la duración del almacenamiento, la existencia de otras posibles formas de energía disponibles, los costes y necesidades de mantenimiento de la instalación, y los costes de operación *(S.Dunn, 2002)*.8

En el caso del empleo de hidrógeno como combustible para el transporte, uno de los principales problemas a resolver es la falta de los medios adecuados para su almacenamiento en el propio

vehículo, cumpliendo los requisitos de seguridad, costes, y las características de suministro requeridas. El Departamento de Energía de Estados Unidos establece como objetivos a conseguir en el almacenamiento de hidrógeno al menos una eficiencia en peso (relación entre el hidrógeno almacenado y el peso del sistema de retención) del 6%, o expresado en densidad, 60 kg·m-3 ya que un vehículo con una pila de combustible de hidrógeno necesitaría más de 3 kg de hidrógeno para una autonomía de unos 500 km *(S. Hynek y col., 1997; H. Cheng y col., 2001)*.

2.4.1.-MÉTODOS TRADICIONALES

_ *Almacenamiento en forma gaseosa*

Dado que el hidrógeno es producido en forma gaseosa y sus aplicaciones suelen requerir que se encuentre en este estado la vía más simple podría ser su almacenamiento a alta presión *(L. Zhou, 2004)*. Este tipo de almacenamiento (presiones superiores a 20 MPa) requiere que los depósitos sean pesados y voluminosos, además de plantear cuestiones de seguridad tanto en los vehículos como en los depósitos de almacenamiento, distribución y carga de hidrógeno.

Fig. 2. almacenamiento de Hidrógeno a alta presión.

Cuando se compara esta alternativa frente al empleo de otros combustibles, el almacenamiento de hidrógeno gaseoso en recipientes a presión no resulta competitivo debido a su baja densidad y al elevado coste de los recipientes a presión y del propio proceso de compresión del hidrógeno *(A. Züttel, 2003)*.

_ *Almacenamiento en forma líquida*

La opción del almacenamiento de hidrógeno en estado líquido en recipientes criogénicos requiere alcanzar temperaturas de almacenamiento muy bajas (21,2 K), haciendo inevitable su pérdida por volatilización incluso empleando las mejores técnicas de aislamiento. Además, el alto consumo energético asociado al enfriamiento, aproximadamente el 30% de la energía almacenada, hace que esta opción resulte inviable en la práctica, desde el punto de vista económico, salvo en aquellas aplicaciones donde el coste de hidrógeno no sea un factor crítico y éste sea consumido en cortos periodos de tiempo (por ejemplo, en aplicaciones aeroespaciales) *(L. Zhou, 2004; A. Züttel, 2004)*.

_ *Combinación química (hidruros metálicos)*

Numerosos metales de transición, y sus aleaciones, pueden ser utilizados para almacenar hidrógeno en forma de hidruros metálicos. Estos hidruros se forman por reacción con hidrógeno, siendo éste absorbido en la estructura metálica, y pudiendo ser desorbido gracias a pequeñas variaciones de presión *(E. Fakioglu y col., 2004)*. Además de la dificultad que supone el intentar reducir la temperatura y presión de desorción de los hidruros con mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno, esta alternativa presenta un serio problema relacionado con el elevado peso del

sistema de almacenamiento como consecuencia de los bajos niveles de retención de hidrógeno que se consiguen (<2% a temperaturas inferiores a 423 K) *(M. Conte y col., 2004)*.

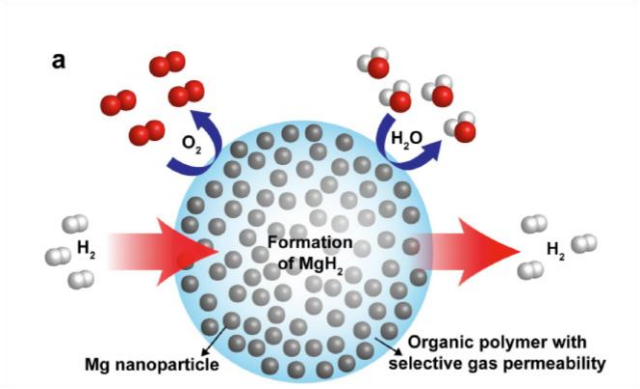


Fig.3.- *Adsorción en sólidos porosos.*

Recientemente, se ha planteado la posibilidad de llevar a cabo el almacenamiento de hidrógeno mediante adsorción en un sólido poroso, lo que presentaría la ventaja de ser una forma más segura y sencilla de manejar el hidrógeno, reduciéndose drásticamente la presión necesaria para su almacenamiento.

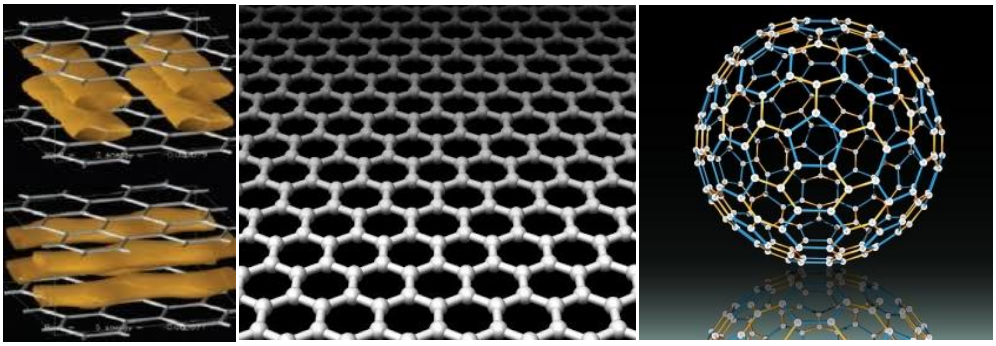


Fig.4.- *Adsorción en sólidos porosos (nanoestructuras de carbono).*

En este sentido, los primeros trabajos publicados basados en nanoestructuras de carbono mostraban almacenamientos excepcionales de hasta el 60% en peso. Desde entonces y hasta el momento, se está dedicando un gran esfuerzo al estudio de

nanoestructuras de carbono con elevada superficie específica (fibras, nanotubos y carbones activos) concluyendo que la cantidad de hidrógeno adsorbida a baja temperatura (77 K) es proporcional a la superficie específica BET de la nanoestructura de carbono, independientemente de la estructura geométrica del carbón, con valores máximos muy inferiores a los anteriormente indicados. También se concluye que la cantidad de hidrógeno fisisorbido a temperatura ambiente y presiones de hasta 35 MPa es inferior al 0,1% en peso para cualquiera de las nanoestructuras estudiadas, lo que cuestiona su potencial utilidad para esta aplicación *(M. Conte y col., 2004; M. Ritschel y col., 2002; G.G. Tibbetts y col., 2001)*. 10

2.4.2.-OTROS MÉTODOS DE ALMACENAMIENTO EN DESARROLLO

En esta línea, se están desarrollando dos familias de nuevos materiales con potenciales aplicaciones en procesos de separación y almacenamiento de hidrógeno: estructuras organometálicas porosas isoreticulares (IRMOFs) y materiales organosilíceos periódicos mesoestructurados (PMOs).

Los resultados conseguidos con los MOFs fue publicado en la revista Physical Review Letters, donde se sugiere que se pueden diseñar materiales MOF mediante ingeniería para que optimicen tanto el almacenamiento como la liberación de hidrógeno en vehículos bajo condiciones normales de operatividad. El estudio sugiere también que los MOF podrían emplearse como plantilla para el entrelazado de nano-jaulas de hidrógeno, creando materiales con propiedades inusuales gracias a un fenómeno conocido como confinamiento cuántico.

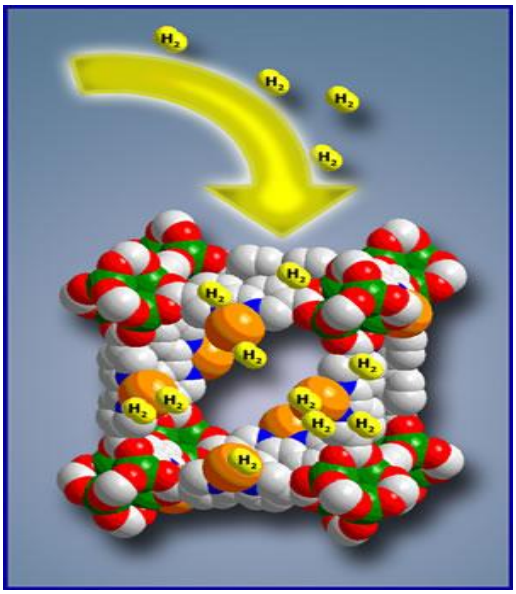


Fig.5.- *Adsorción en sólidos porosos en* estructuras organometálicas porosas isoreticulares (IRMOFs).

También se trabaja en la predicción de las propiedades relacionadas con el almacenamiento de hidrógeno de estos materiales mediante estudios de simulación molecular y su verificación mediante la obtención de los datos experimentales correspondientes a la cinética y el equilibrio de adsorción de hidrógeno.

La nueva estrategia para almacenar hidrógeno basada en andamiajes a nanoescala fabricados con celdas de zinc, podría dar como resultado una propuesta viable de almacenamiento de hidrógeno, lo cual en última instancia, ayudaría a que los vehículos del futuro abandonasen los combustibles fósiles.

2.5.- EL USO DEL HIDRÓGENO COMO ENERGÍA LIMPIA. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LAS CELDAS DE GENERACIÓN DE HIDRÓGENO.

Las pilas de combustible son sistemas electroquímicos en los que la energía de una reacción química se convierte directamente en electricidad.

Una pila de combustible está constituida por un ánodo en el que se inyecta el combustible , y un cátodo en el que se introduce un oxidante (aire u oxígeno). Los dos electrodos de una pila de combustible están separados por un electrolito conductor de iones. Los reactivos se transforman electroquímicamente de acuerdo con las semirreacciones:

Ánodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

Cátodo: $½\ O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

Resultando: $H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O$ + energía eléctrica ($\Delta E^º = 1{,}23$ V)

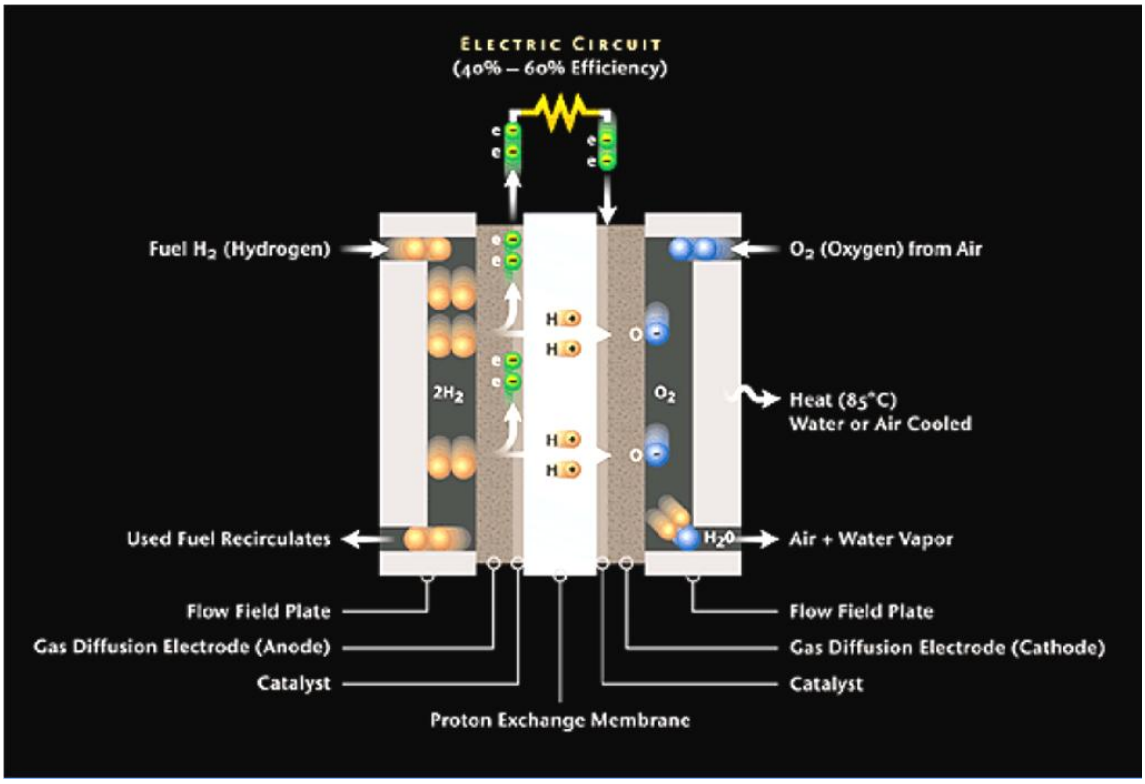


Fig. 6.- Diseño de una pila de hidrógeno.

Se genera una corriente eléctrica entre ambos electrodos que se prolonga mientras tenga lugar el suministro de reactivos y dando como resultado la producción de agua.

3.- INTRODUCCIÓN AL GRAFENO COMO MATERIAL SEMICONDUCTOR (LA TECNOLOGÍA DEL GRAFENO).

El grafeno es una estructura laminar plana, de un átomo de espesor, compuesta por átomos de carbono densamente empaquetados en una red cristalina en forma de panel de abeja mediante enlaces covalentes que se formarían a partir de la superposición de los híbridos sp^2 de los carbonos enlazados.

El nombre proviene de GRAFITO + ENO. En realidad, la estructura del grafito puede considerarse como una pila de un gran número de láminas de grafeno superpuestas. Los enlaces entre las distintas capas de grafeno apiladas se deben a fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales π de los átomos de carbono.

En el grafeno (2D-bidimensional), la longitud de los enlaces de carbono-carbono es de aproximadamente 1,42Å. Es el componente estructural básico de todos los demás elementos grafíticos incluyendo el grafito (3D-tridimensional), los nanotubos de carbono (1D-monodimensional) y los fulerenos (0D-cero dimensional). Esta estructura también se puede considerar como una molécula aromática extremadamente extensa en las dos direcciones del espacio, es decir, sería el caso límite de una familia de moléculas planas de hidrocarburos aromáticos policíclicos llamada grafenos.

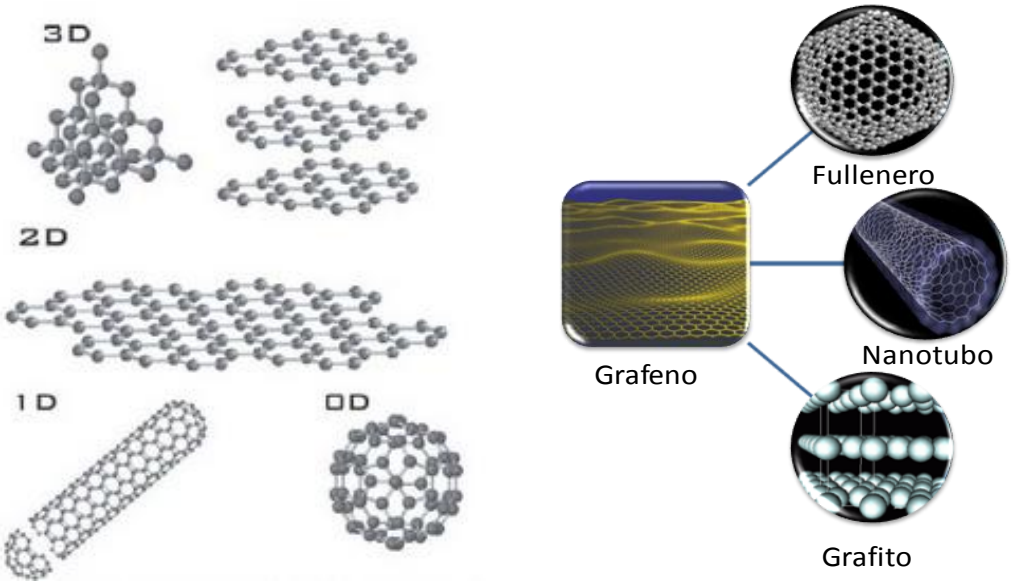


Fig.7.- Formas alotrópicas del carbono: Diamante y grafito (3D); grafeno (2D); nanotubos (1D); fulerenos (0D)
Rodríguez C., Vasilievna O. Propiedades y aplicaciones del grafeno. Ingenierías vol. XI, No. 38.

3.1-PROPIEDADES.

- Entre las propiedades más destacadas de este material se incluyen:

- Alta conductividad eléctrica y térmica
- Alta elasticidad y dureza
- Semiconductor.
- Resistencia mecánica (200 veces mayor que el acero)
- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades
- Soporta la radiación ionizante
- Se calienta menos al conducir electrones
- Prácticamente transparente y muy denso
- Consume menos electricidad para una misma tarea que el silicio.

3.2.- JUSTIFICACIÓN TECNOLÓGICA, ECONÓMICA Y MEDIOAMBIENTAL.

A día de hoy el grafeno es un material que promete grandes avances tecnológicos gracias a sus propiedades, tales como estabilidad a temperatura ambiente, transparencia, resistencia y dureza. Dichas propiedades planean ser aprovechadas por diferentes industrias, tales como, las de energías renovables, las computacionales, las electrónicas e incluso la biomédica. Pero el principal atractivo de este nuevo material es la capacidad de conducción de electricidad que posee (superior a cualquier metal) debido a que los electrones pueden viajar entre los átomos sin dispersarse.

3.3- USOS DEL GRAFENO.

Como ya hemos comentado anteriormente, dadas sus numerosas propiedades, los ámbitos de aplicación del grafeno son prácticamente ilimitados y ya hay una multitud de empresas que están investigando sus posibilidades. ¿Qué significa esto? Que en pocos años podremos ver en el mercado gran cantidad de dispositivos compuestos total o parcialmente de grafeno.

Ahora bien, se puede realizar una estimación de cuáles serían los principales campos en los que este material podría aplicarse. Y, en todos ellos, sería revolucionario.

Entre los campos de aplicación cabe destacar:

Electrónica:

Podría emplearse en la fabricación de microchips o de transistores, ambos elementos imprescindibles en prácticamente todos los dispositivos electrónicos. Existen diversas empresas que ya están desarrollando tintas conductoras, que es un tipo de tinta que conduce la electricidad y que se emplea para imprimir circuitos, a partir de grafeno. Además, por sus especiales características los componentes electrónicos de este material permitirán el desarrollo de dispositivos flexibles que podrán enrollarse o plegarse según las necesidades.

Informática:

El uso del grafeno permitirá el desarrollo de ordenadores mucho más rápidos y con un menor consumo eléctrico que los actuales de silicio. Además, se estima que un disco duro de este compuesto, del mismo tamaño que uno de los empleados actualmente, podría almacenar hasta mil veces más información.

Telefonía móvil:

Con el grafeno se crearía una nueva generación de dispositivos adaptados a la fisionomía del ser humano, sin formas ni colores preestablecidos, con pantallas flexibles, plegables y táctiles. Además, diversos estudios recientes han comprobado cómo nanocircuitos de grafeno podrían mejorar de manera significativa la velocidad y calidad de las comunicaciones inalámbricas. Realmente, este tipo de productos suena casi a ciencia ficción, pues medirían mil millones de veces menos que un metro.

Sector energético:

Los investigadores ven una amplia variedad de aplicaciones para el papel del grafeno y del óxido de grafeno, incluyendo su uso en membranas con permeabilidad controlada, y para las baterías o ultracondensadores destinados a usos en el ámbito energético. Estos dispositivos de almacenamiento de energía podrían ayudar al almacenar brotes repentinos de energía, por tanto, supondría una ayuda para aprovechar el irregular suministro por parte de las fuentes "verdes". Esto revolucionará el concepto de energía renovable y la elevará a unas cotas de eficiencia nunca vistas.

Como vemos, la promesa de una nueva era basada en el carbono (y no en el silicio) se acerca a marchas forzadas. En un plazo medio, nos podemos ver inundados de dispositivos, mecanismos y tecnologías basadas en el grafeno, con unos rendimientos varios órdenes de magnitud por encima de lo que estamos acostumbrados ahora.

Aplicación en celdas fotovoltaicas

Los electrones interaccionan con el panal del grafeno y se pueden mover por las celdas hexagonales, a una velocidad de tan solo cuatrocientas veces inferior a la velocidad de la luz, muy superior a la de los electrones de un conductor ordinario, lo que es suficiente para que exhiban comportamientos relativistas. Además, los electrones mantienen esta velocidad incluso a muy bajas temperaturas comportándose como si no tuviesen mapa en reposo. Por ello, para estudiar la física de estos electrones es necesario utilizar la ecuación de Dirac para fermiones sin masa.

El paso de los electrones (electricidad) por el grafeno origina un efecto Hall cuántico que es imprescindible para su comportamiento como semiconductor. Pero mientras que otros

semiconductores sólo presentan este efecto a temperaturas muy bajas, el grafeno lo mantiene bien incluso a temperatura ambiente, lo que le convierte en un excelente semiconductor y su conductividad eléctrica no decae por debajo de un valor mínimo, incluso cuando no hay electrones libres en el grafeno.

Industria del blindaje

La extrema dureza del grafeno, unida a su capacidad de moldearse y a su ligereza, lo hace un compuesto ideal para ser empleado en esta industria. Chalecos antibalas, cascos y multitud de elementos de protección que se emplean por diversos profesionales pasarán a ser mucho más ligeros y seguros.

Industria del motor y los combustibles

Su aplicación en el chasis de los vehículos los haría mucho más resistentes, por lo que el número de muertes en accidente de circulación anuales se podría reducir drásticamente.

Por otra parte, desde el punto de vista energético, los coches híbridos se convertirán en una alternativa real en vez de ser relegados a una representación minoritaria. Baterías de larga duración, con tiempos de carga mínimos facilitarán que los conductores más reacios a estos vehículos cambien de opinión.

Hará de ambos más ecológicos y eficientes. Se busca el desarrollo de un aditivo basado en el grafeno que mejore el rendimiento de los aviones militares en cuanto a consumo y rendimiento.

Industria alimentaria

Posibilitará la creación de envases para alimentos más seguros o recubrimientos para los muebles del hogar que impidan el desarrollo de bacterias en su superficie.

Tratamiento de aguas

Debido a su peculiar estructura de alta densidad permeable al agua, se estudia su posible uso para la desalinización del agua. Algunos datos obtenidos a partir de estos proyectos predicen que se podrá realizar esta tarea en un tiempo muy inferior y con un coste mucho más reducido.

El Grafeno en Medicina y Biomedicina.

Recientes investigaciones determinan que el grafeno podrá emplearse para mejorar los tratamientos contra el cáncer. El tratamiento de esta enfermedad tiene como objetivo, de manera general, la destrucción de las células enfermas intentando afectar lo menos posibles a las células sanas.

La búsqueda incesante de un método que permita dirigir el tratamiento contra una zona concreta del organismo sin afectar a las demás podría encontrar respuesta en el grafeno, ya que diversos estudios han puesto de manifiesto que combinando este material con diversos fármacos es posible aumentar la carga de medicación que llega a las células cancerígenas, incrementando las posibilidades de éxito del tratamiento.

Por otro lado, es posible crear moléculas con una elevada afinidad por las células cancerígenas en las que el grafeno forma parte de sus componentes. Una vez administradas, mediante un proceso de fototerapia térmica, que consiste en someter al cuerpo a una

determinada longitud de onda que sea inocua para las células sanas, pero que afecte al grafeno, de modo que solo las células cancerígenas previamente marcadas sufrirán un proceso de destrucción celular.

Otra de sus aplicaciones en el ámbito de la biomedicina podría ser la creación de implantes neuronales que sustituyan a los tejidos orgánicos dañados.

Las células nerviosas funcionan básicamente por medio de una corriente eléctrica. Las propiedades del grafeno lo hacen un candidato idóneo para la creación de este tipo de implantes, pudiendo ser un reemplazo para circuitos nerviosos lesionados o incluso creando implantes de retina que contribuyan a devolver la vista a los pacientes que la han perdido.

Pero su uso no solo se limita a la regeneración del tejido nervioso, sino que ya se especula con la posibilidad de crear implantes musculares y de huesos a partir de este material, cuyas propiedades superan las de los materiales actuales. De hecho, ya se habla incluso de la creación de implantes que realicen chequeos periódicos del estado del ADN y del organismo en general.

Por sus propiedades antimicrobianas, científicos chinos decidieron hace unos meses desarrollar una forma de grafeno en forma de hoja de papel qué tiene sus aplicaciones en el ámbito sanitario como, por ejemplo, recubrimiento para vendajes y apósitos, facilitando la cura de heridas disminuyendo la posibilidad de que se produzcan infecciones.

Para el desarrollo de la ciencia:

La alta reactividad del grafeno con otros elementos químicos distintos del carbono es una de las características que más atrae la atención en el campo de la investigación. Ya se han descubierto algunos derivados del grafeno, como es el caso del grafano, que mediante la adición de hidrógeno en su estructura molecular da como resultado un nuevo material aislante.

En resumen, pese a que el grafeno aún se encuentra en fase de estudio y no se conocen todas las oportunidades que ofrece, se prevé que las posibilidades de su utilización afectarán a prácticamente todos los campos conocidos sustituyendo a gran parte de los materiales empleados hoy en día.

En este punto se enmarca el tema de mi trabajo de tesina de master, en el que funcionalizando el grafeno parcialmente es posible controlar su conductividad y de paso su comportamiento como material fotocatalizador.

3.4-OXIDO DE GRAFENO.

El óxido de grafeno (GO) generalmente se sintetiza a través de la oxidación del grafito utilizando oxidantes como el ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico y el permanganato de potasio según el método Hummers. En comparación con el grafito, el GO se encuentra fuertemente oxigenado ya que lleva grupos hidroxilo y epoxi sobre el carbono hibridado sp^3 en el plano basal, además de grupos carbonilo y carboxilo situados en los bordes de la lámina sobre carbonos hibridados sp^2. Por ello, el GO es altamente hidrófilo y se exfolia fácilmente en el agua, produciendo una

dispersión estable que consiste principalmente en láminas sueltas (capas de óxido de grafeno).

Es importante saber que aunque el óxido de grafito y el óxido de grafeno comparten propiedades químicas, sus estructuras son diferentes. El óxido de grafeno es un material monocapa producido por la exfoliación del grafito. Una suspensión coloidal suficientemente diluida de óxido de grafeno preparada por sonicación es clara, homogénea y estable de forma indefinida. Mediante el uso de un AFM (microscopio de fuerza atómica) es posible revelar la presencia de láminas con un espesor uniforme de 1nm al aplicar un tratamiento térmico de ultrasonidos en una disolución de 1mg/ml de agua, mientras que en el grafito la capa tiene un espesor de 0,34mm. Un grado similar de exfoliación se obtiene al utilizar N, N-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), N-metil-2- pirrolidona (NMP) y etilenglicol.

Que el óxido de grafeno tenga un espesor mayor se debe al desplazamiento de los átomos de carbono hibridados sp^3 ligeramente por encima y por debajo del plano de grafeno original y la presencia de átomos de oxígeno unidos covalentemente.

Se demostró también que las cargas superficiales en el óxido de grafeno son muy negativas cuando se dispersa en agua debido a la ionización del ácido carboxílico y de los grupos hidroxilo fenólicos. Por lo tanto, la formación estable de coloides no se debe únicamente al carácter hidrófilo sino también a la repulsión electrostática.

La estructura química del óxido de grafeno está compuesta principalmente por grupos hidroxilo y epoxi pero también por pequeñas cantidades de grupos lactol, éster, ácido y carbonilo de cetona. Estos grupos funcionales son los que le proporcionan sitios reactivos para llevar a cabo una gran variedad de reacciones de

modificación de superficie, obteniendo así el óxido de grafeno funcionalizado y materiales basados en grafeno.

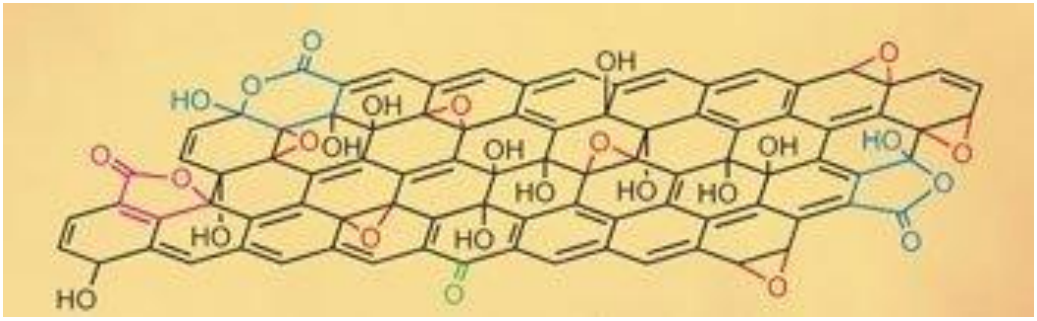


Fig. 8. Esquema de oxido de grafeno.

4.-REFERENCIAS.

- R. Bocci. Workshop Environment and sustainable development: technical scientific fundamentals for a hydrogen-based economy. Sesto Fiorentino (2003)
- BP (2012) BP Statistical Review of World Energy 2012, BP p.l.c., London
H. Cheng, Q. Yang, y C. Liu. Carbon, 39 (2012), 1447-1454
- Comisión Europea (2003) Hydrogen energy and fuel cells. A vision of our future. Informe EUR 20719 EN, European Commission, Directorate-General for Research, Directorate J – Energy, Bruselas
- http://europa.eu.int/comm/research/energy/pdf/hydrogen-report_en.pdf
M. Conte, P.P. Prosini y S. Passerini. Materials Science and Engineering B, 108 (2004) 2-8
- DOE (2004) DOE Hydrogen Program; FY 2004 Annual Progress Report. U.S.
- Department of Energy; Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Washington
- S. Dunn. International Journal of Hydrogen Energy, 27 (2002) 235-264 11
- E. Fakioglu, Y. Yürüm y T.N. Veziroglu. International Journal of Hydrogen Energy, 29 (2004) 1371-1376
- R. J. Friedland y A. J. Speranza. Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review (2002).
- M. L. Ghirardi, S. Kosourov y M. Seibert. Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review (2001)
- M. L. Ghirardi, S. Kosourov, A. Tsygankov, A. Rubin y M. Seibert. Proceedings of the 2002 DOE Hydrogen Program Review (2002)
- S. Hynek, W. Fuller, y J. Bentley. International Journal of Hydrogen Energy, 22 (1997), 601-610.

- P. A. Lehman, C. E. Chamberlin, G. Pauletto, y M. A. Rocheleau. Proceedings del 10th World Hydrogen Energy Conference. Cocoa Beach, Florida (1994)
- A. Melis, L. Zhang, M. Forestier, M. L. Ghirardi, M. Seibert. Proceedings of the 1999 U.S DOE Hydrogen Program Review (1999).
- J. Pyle, R. Healy, Cortez R. Home Power 39, 32-38, (1994).
- M. Ritschel, M. Uhlemann, O. Gutfleisch, A. Leonhardt, A. Graff, C. Täschner y J. Fink. Applied Physics Letters, 80 (2002) 2985-2987
- A. Raissi. Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies FY 2003 Progress Report (2003)
- K. Schultz. Stanford Global Climate and Energy Project (2003).
- G.G. Tibbetts, G.P. Meisner y C.H. Olk. Carbon, 39 (2001) 2291-2301
- L. Zhou. Renewable and Sustainaible Energy Reviews, 9 (2005) 395-40812
- A. Züttel. MaterialsToday, September (2003) 24-33
A. Züttel. Naturwissenschaften, 91 (2004) 157-172
-. Rowsell, J.L.; Yagi, O.M. Strategie für die Wasserstoffspeicherung in metall-organischen Gerüstmaterialien. *Angew. Chem.* **2005,** *117*, 4748-4758.
-.Latroche, M.; Surblé, S.; Serre, C.; Mellot-Darznieks, C.; Llewellyn, P.L.; Lee, J.-H.; Chang, J.-S.; Jhung, S.H.; Férey, G. Hydrogen storage in the giant-pore metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8407-8411.
-. Müller, U.; Schubert, F.; Teich, F.; Pütter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J. Metal-organic frameworks - prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626-636.
-. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-I. Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- Graphene-based semiconductor photocatalysts Quanjun Xiang,[a] Jiaguo Yu*[a] and Mietek Jaroniec*[b] Chem.Soc.Rev.,2012 41,782-796.
-- R. Dreyer D., Park S., W. Bielawski C., S. Ruoff R. The chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews. Volumen 39(2010): 228-240
- C. Compton O., T. Nguyen S. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. Small nano-micro. Volumen 6(2010): 711-723
- C. Rodríguez Gonzalez, O.Vasilievna. Propiedades y aplicaciones del grafeno. Ingenierías, Vol. 11(2008), Nº. 38.

5.- LA GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO A PARTIR DE MEZCLAS AGUA/METANOL USANDO COMO SENSIBILIZADOR GRAFENOS HALOGENADOS.

5.1- INTRODUCCIÓN.

Como ya hemos indicado en los antecedentes, el grafeno está constituido por monocapas (2D) de carbonos sp^2 con estructura hexagonal. Estas monocapas apiladas dan lugar al grafito[1,2].

Actualmente existe gran interés en explotar las posibilidades que ofrecen los materiales de grafeno funcionalizados, cuyos derivados presentan propiedades que pueden ser modificadas con respecto a las presentadas por la matriz de grafeno[3-23]. En este sentido muchas de las estrategias para obtener los derivados del grafeno parten de suspensiones acuosas de óxido de grafeno, obtenido a su vez por una fuerte oxidación de las escamas de grafito seguidas por exfoliación del oxido de grafito resultante[24-26].

Desde el punto de vista químico, el oxido de grafeno puede ser considerado como una capa 2D de átomos de carbono que

presentan distintas funcionalidades de oxígeno tales como grupos alcoholes, fenoles, epóxidos y ácidos carboxílicos.[27-28]

Estas funcionalidades ofrecen una forma sencilla de obtener otros derivados por sustitución de los grupos OH, ó por apertura de los epóxidos.

Generalmente esta funcionalización de GO se acompaña de la reconstitución parcial de la aromaticidad característica de las hojas de grafeno, originando un grafeno imperfecto denominado "Grafeno reconstituido" (**rG**). [24,26,29,30]

En el presente trabajo hemos aplicado esta estrategia de funcionalización para obtener (X)G un material halogenado con el fin de evaluar sus propiedades como fotocatalizadores para la generación de hidrógeno a partir del agua.

Los cálculos teóricos predicen la posibilidad de abrir la banda cero del grafeno por halogenación, y por tanto modificar eficazmente las propiedades electrónicas del G.[31,32] Esta variación de la energía de la banda por la sustitución por halógeno puede ser reflejada en una mayor actividad fotocatalítica de la serie (X)G siendo X: F, Cl, Br ó I) para la generación de H_2[33-36] a partir del agua en presencia de metanol como reactivo de sacrificio. Los resultados de la actividad fotocatalítica han sido racionalizados y completados por estudios de laser flash fotólisis que conducen a la detección espectroscópica del estado de separación de cargas intermedio del (X) G. El objetivo de este estudio es mostrar la fácil transformación del óxido de grafeno para dar lugar a derivados con una mayor eficiencia fotocatalítica.

5.2- OBJETIVOS DEL PROYECTO.

Como ya se ha comentado en los antecedentes, actualmente se está apostando por el desarrollo de nuevas alternativas a las energías tradicionales cuya utilización depende de las reservas de hidrocarburos disponibles y de la contaminación medioambiental asociada a su empleo, y en el caso de la energía nuclear, de las condiciones de seguridad y de gestión y almacenaje de los residuos radioactivos.

En este contexto, el desarrollo de energías alternativas limpias y sostenibles ha sido uno de los objetivos de los gobiernos. Entre todas ellas, el uso de hidrógeno como combustible se plantea como de la de mayor futuro siempre que proceda de un recurso renovable y limpio.

Por ello, el presente trabajo tiene como objetivo el estudio de nuevos fotocatalizadores y materiales eficientes para la generación de hidrógeno. Como innovación, se pretende la funcionalización de oxido de grafeno obtenido por oxidación y exfoliación de grafito, con halógenos para obtener un fotocatalizador que mejore el comportamiento de los ya existentes, en la zona del espectro de luz visible.

Los objetivos del presente trabajo se han desarrollado en dos fases:

a.- Obtención de nuevos fotocatalizadores y materiales adecuados con base grafeno para la generación de hidrógeno a partir del agua utilizando luz visible como fuente de energía.

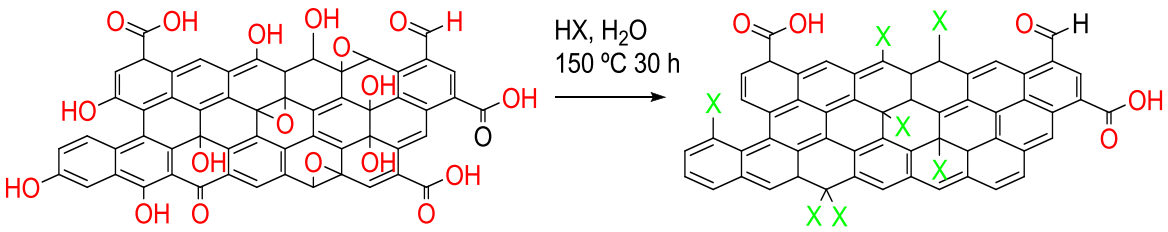
b.- Estudio de la eficiencia de los fotocatalizadores preparados en la producción de hidrógeno.

5.3- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Fase a.- Obtención de nuevos fotocatalizadores y materiales adecuados con base grafeno. Técnicas utilizadas en la preparación y caracterización de los mismos.

5.3.1-LA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS COMO CATALIZADORES.

La síntesis de grafeno reconstituido halogenado (X) G se realizó por calentamiento en autoclave de una suspensión acuosa de oxido de grafeno con la correspondiente disolución acuosa de los ácidos (HF, HCl, HBr and HI)[37]. El proceso y las transformaciones químicas se indican en el esquema 5.



Esquema 5. -Procedimiento de preparación de los materiales (X)G

(Este método de halogenación que ha resultado ser más conveniente, que el llevado a cabo sometiendo en autoclave al GO a 1000ºC durante 12 minutos en presencia del correspondiente halógeno[38] a la presión de 1 atm).
Como referencia se preparó otra muestra de GO con el mismo tratamiento térmico que la anterior pero en ausencia de ácidos.

Las muestras resultantes han sido caracterizadas mediante técnicas de análisis de combustión química, termogravimetría (TG), y mediante espectroscopía de Raman y espectroscopía XP.
La composición química de las muestras preparadas está representada en la tabla 1.

Tabla 1: Análisis de combustion de las muestras elegidas:

	C %	H %	X[a] %
GO	43.50	1.80	-
rG	66.60	0.86	-
(F)G	57.94	0.86	4.38
(Cl)G	65.73	1.21	2.28
(Br)G	68.56	0.68	5.36
(I)G	71.14	0.29	4.33

a) La correlación entre C1s y análisis térmico de combustion ha sido determinada por XPS.

Los perfiles de TG son similares para todas las muestras (Fig 9) y exhiben una pequeña pérdida de peso a temperaturas de 150ºC aproximadamente, que son atribuibles a la desorción de agua y de otras posibles moléculas de compuestos volatiles que estan presentes en la superficie de las muestras de (X)G. Tras un Nuevo aumento de la temperatura comienza la descomposición/combustion de hojas de grafeno en el rango comprendido entre 380 a 600 ºC[38-40]. La pérdida de peso en esta zona representa el mayor porcentaje de la curva de TG. El peso residual despues del calentamiento de las muestras a 800ºC en presencia de aire, varia desde el 0,5 al 3% para (I)G y (F)G, respectivamente y pueden corresponder presumiblemente a sales de haluros no volatiles presentes en las muestras. Cabe mencionar que controles similares de muestras grafeno reconstituido (rG) sometidas al mismo tratamiento en autoclave pero en ausencia de ácidos de haluros, exhiben un peso residual del 0,5% a 800ºC,

indicando que las impurezas presentes en la matriz de GO, no son las responsables de la pérdida de esta masa residual a 800ºC. Es possible por tanto que la naturaleza mas probable de este material corresponda con haluros metálicos formados durante el tratamiento del GO con HX y posterior neutralización con NaOH.

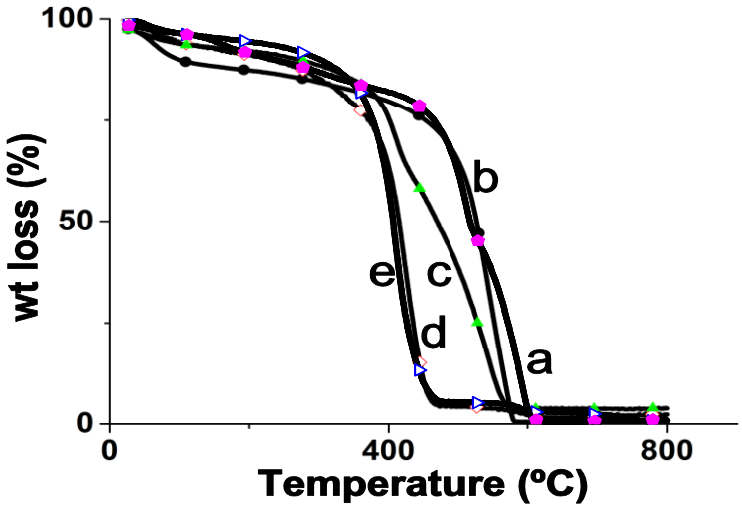


Fig.9. Selección de perfiles de TG bajo atmósfera inerte de los compuestos rG (●), (F)G (●), (Cl)G (▲), (▲), (■)

La presencia de halógeno en las muestras de (X)G no tiene ninguna influencia en los espectros Raman de la serie de sólidos (ver figura 10). Este hecho sin embargo no es sorprendente considerando que la espectroscopia Raman informa principalmente del esqueleto de carbonos de los materiales grafénicos, y es bastante insensible a otras funcionalidades.

Los espectros Raman estan dominados por las bandas G y D que aparecen a 1610 y 1360 cm^{-1} respectivamente. Estos dos picos, junto con la banda del armónico 2D, son características del rG.

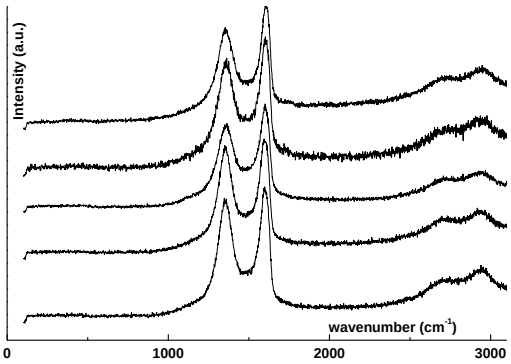


Fig.10.-. De arriba a abajo espectro Raman de las muestras Gg, (F)G, (Cl)G, (Br)G y (I)G

También la espectroscopia IR es una técnica adecuada para determiner los grupos funcionales en GO y sus derivados.

Se ha visto que el tratamiento de halogenación causa una dramatica influencia en el espectro de IR del grafeno, que en general disminuye considerablemente su intensidad, resultando un espectro de IR típico de rG con picos de intensidad mucho menor que los presentes en la matriz GO.

Estos cambios tan remarcables en el espectro de IR consisten basicamente en la desaparición de las bandas correspondientes tanto a los grupos OH como a los grupos carboxílicos (1725 cm-1). Además la banda atribuible a los dobles enlaces C=C que aparecen a 1622 cm-1 en el GO, tambien disminuye en intensidad y se desplaza a longitudes de onda mas cortas, lo cual es compatible con la parcial reconstitución de la estructura de grafeno.(ver figura 11).

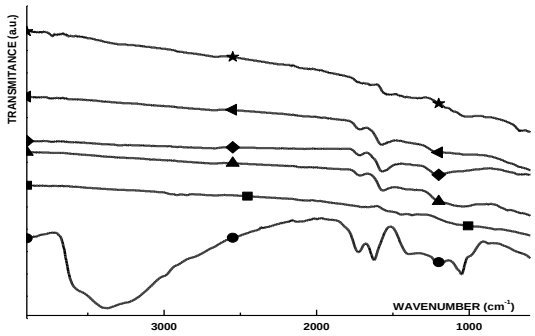


Fig.11.-De arriba a abajo espectros de IR de (X)G de las muestras (I) G, (Br)G, (Cl)G, (F)G y el GO de partida.

Las bandas de vibración correspondientes a los enlaces C-X en compuestos aromáticos se esperan en la región entre 1250 y 1000 cm^{-1} aproximadamente, decreciendo los valores del número de ondas a los que aparece la señal a medida que lo hace el número atomico del halógeno. Sin embargo, todas las muestras exhiben una banda amplia en esta region, y la tendencia a la disminución en el nº de ondas a la vez que lo hace el peso del halógeno, podrían no haber sido registradas. Por lo tanto, la evidencia espectroscópica del enlace C-X no se pudo obtener mediante espectroscopia IR lo cual indica la reconstitución de las laminas de grafeno.

La evidencia de la presencia de halógenos en las muestras de (X)G podría obtenerse por técnicas aplicadas generalmente en química de superficies tales como la de Microanálisis por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) en Microscopía Electrónica de Barrido y XPS.

De hecho, TEM y SEM muestran la morfología esperada para los materials de G con la presencia de pliegues y arrugas. (Fig 12), y SEM detecta la presencia del correspondiente halógeno.[41]

Por otra parte, la determinación cuantitativa del porcentaje de halógeno puede ser estimado a partir de los análisis por EDX de las diversas imágenes representativas de la muestra.

En la mayoria de los casos, la dispersion del contenido de

halógeno medido en diferentes imágenes EDX correspondientes a diversas regiones de la muestra era baja, a lo sumo un 3% en peso.

Por otra parte, el contenido promedio de halógeno era bastante reproducible de acuerdo con el EDX de varias preparaciones de la misma muestra, para todas las series, excepto para las de (F)G que presentan mayor dispersion de los valores de porcentajes en peso.

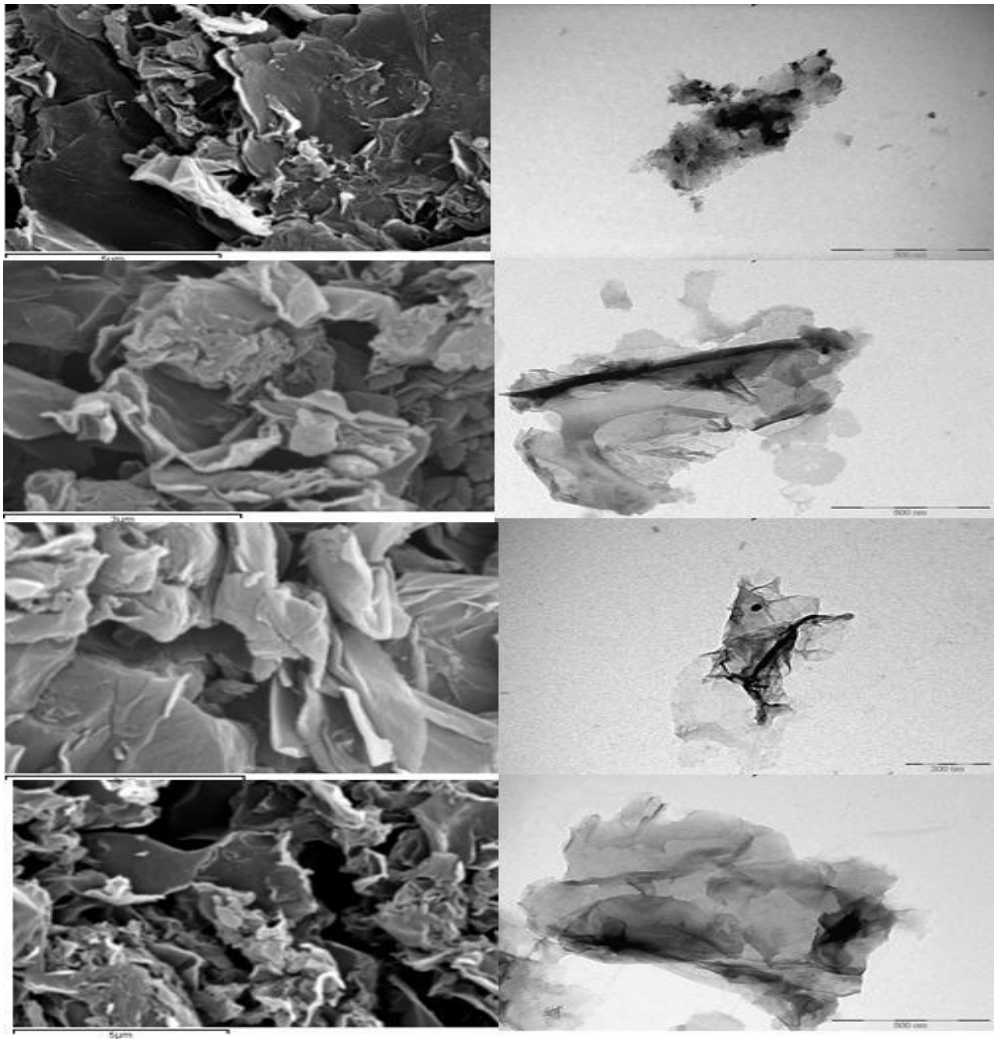


Fig. 12.- Imágenes de SEM (izquierda.) y TEM (derecha). Seleccionadas de arriba a abajo: **(F)G**, **(Cl)G**, **(Br)G**, **(I)G**.

Los análisis de XPS de las muestras estan de acuerdo con los datos[37] reportados en el párrafo anterior. La observación de los espectros de XPS indica la presencia del correspondiente halógeno con porcentaje atómicos que varian del 2 al 5% en peso, para todos los casos.(ver figura 5)

La deconvolución del pico correspondiente al C1s realizada adecuadamente, exhibe una banda de energía a 248,5 eV, y coincide con los valores reportados para los átomos de carbono en el rG [42,43]. La intensidad de la señal aumenta en el orden **(F)G<(Cl)G<(Br)G<(I)G.**

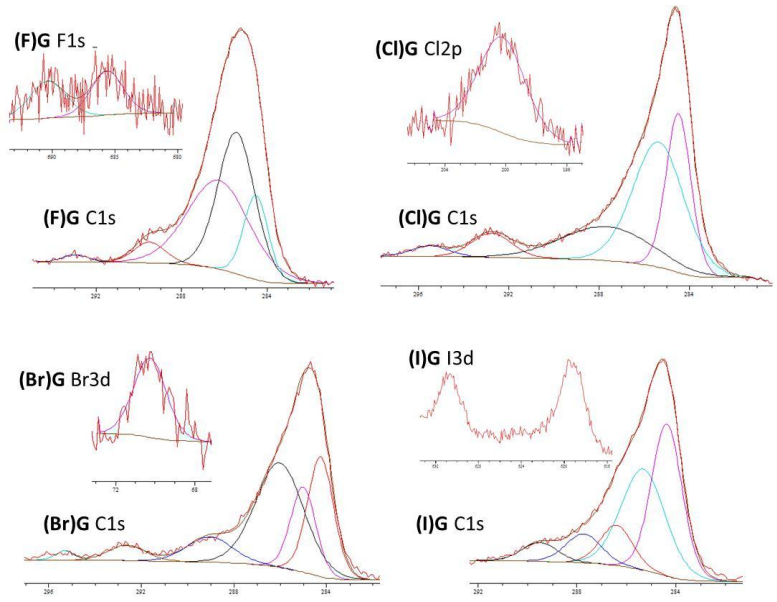


Figura 13.- Bandas correspondientes a los C1s y a X registradas en los espectros de XP para las muestras de (F) G, (Cl) G, (Br) G, (I) G.

Este orden se ajusta a los valores medidos por análisis elemental.

Varios componentes que aparecen a nergías de enlace mayores, pueden ser atribuibles a la población residual de átomos de carbono enlazados a oxígeno, presentes incluso como grupos

carboxílicos periféricos, ó a los defectos, como consecuencia de una reconstitución imperfecta de las laminas de grafeno.
Mediante esta técnica[38,44] tambien se detecta la baja proporción de carbonos conectados a los halógenos cuyos valores característicos aparecen en el rango de 286-289 eV. La presencia de los átomos de halógeno tambien se puede deducir por la observación del pico correspondiente al X.

En la figura 13 se representan los espectros XP representativas de las muestras, para ilustrar estos puntos.

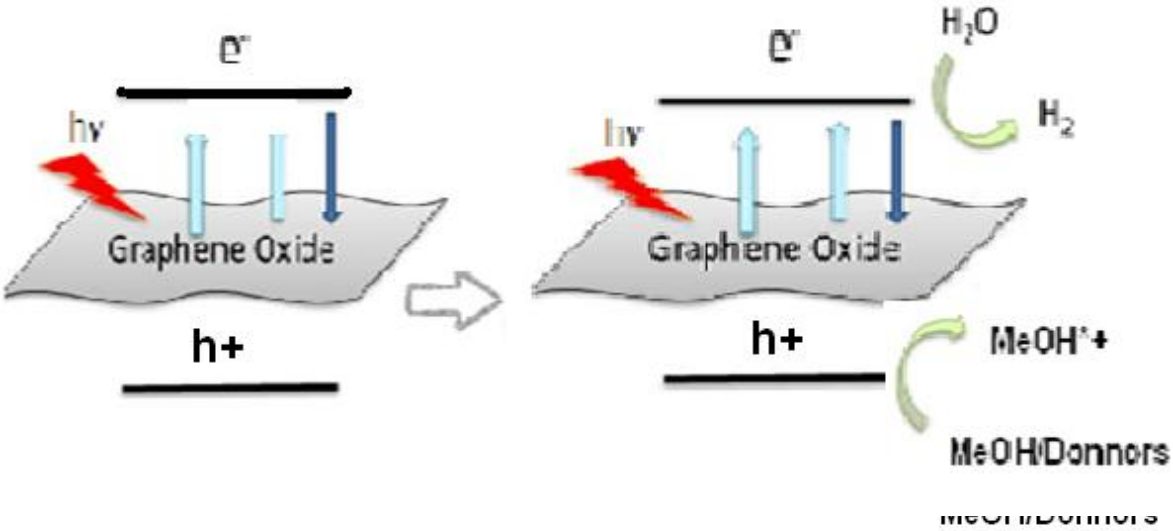
b.- Estudio de la eficiencia de los fotocatalizadores preparados en la producción de hidrógeno.

5.3.2- ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES (X)G PARA LA GENERACIÓN DE H_2

Como ya hemos comentado en la introducción, otro de los objetivos del presente trabajo es determinar la influencia de la naturaleza del halógeno en la actividad fotocatalítica del material (X)G resultante para la generación de H_2, y compararla con la obtenida utilizando GO como fotocatalizador.
Mientras que el grafeno puede comportarse como un material conductor, el GO es un semiconductor con una marcada separación (banda prohibida) entre la banda [29] de Valencia y la de conducción. Dependiendo del grado de oxidación la banda prohibida adquiere distintos valores y esta característica determina la eficacia de este material como fotocatalizador[36,45,46]. Tras absorber luz, la mayoría

de los materiales semiconductores sufren un proceso de separación de cargas, con la migración de un electron desde la capa de valencia a la capa de conduccción, generando un hueco positivo en la banda de valencia, y un electron movil en la de conducción que puede efectuar la reducción del H^+ del agua a hidrógeno[33-36]. El proceso resulta particularmente eficaz cuando en el medio se encuentran dadores de electrones (reactivo de sacrificio), que desactivan el hueco generado, recuperando el estado inicial del semiconductor. El esquema 2 resume los procesos provocados por la absorción de luz.

c



Schema 6.- Producción de hidrógeno por reducción fotocatalítica del agua utilizando GO como semiconductor y en presencia de methanol como reactivo de sacrificio dador de electrones

Hemos considerado que los halógenos incorporados al G ejercen un efecto inductivo sobre los átomos de carbono que podrían modificar la energía de las bandas de conducción y de valencia haciéndolos más adecuados para el proceso catalítico. Además, la halogenación de GO causa de forma inevitable la recuperación de las láminas de grafeno, y por lo tanto la estructura original de las bandas del GO se

ven afectadas considerablemente por el porcentaje de la reconstitución (Csp^3) más allá de la presencia de halógenos.

Los estudios fotocatalíticos fueron realizados irradiando con luz monocromática UV de 355nm y potencia de lámpara de 30mJ, suspensiones de la correspondiente muestra de (X)G en una mezcla de agua/methanol en proporción 70:30 bajo atmósfera inerte.

Fig. 14.-Imagen del sistema utilizado para la irradiación de las muestras con el laser.

La figura 15 muestra la cantidad de H_2 generado expresado en micromoles por gramo de catalizador, para todas las muestras estudiadas. Se ha incluido como test de control, el comportamiento de una muestra de rG obtenida a partir de GO sometido a un tratamiento similar al de las muestras de (X)G, pero en ausencia de HX por lo que no contenían nada de halógeno. En nuestro studio tambien hemos incluido un ensayo utilizando TiO_2 P25 como fotocatalizador. La muestra de rG presenta la mas baja actividad fotocatalítica de las ensayadas debido al mayor comportamiento metálico de las laminas de G reconstituidas.

Basándonos en el volumen total de hidrógeno desprendido al cabo de dos horas de iniciarse la reacción, la actividad fotocatalítica de los materials estudiados sigue el siguiente orden creciente. **rG**<≈

(Br)G < TiO_2 P25 < (I)G < (F)G < (Cl)G.

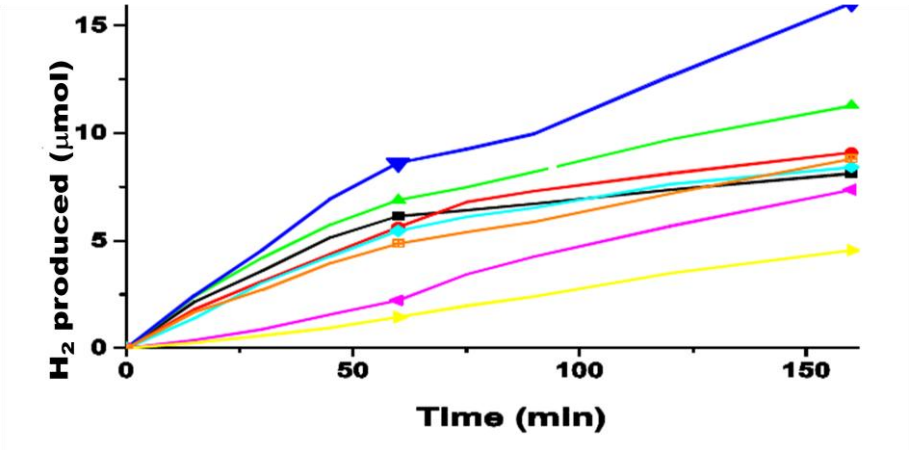


Fig. 15.- Generación fotocatalítica de hidrógeno utilizando (X)G como fotocatalizador. De arriba abajo se representan los resultados obtenidos par alas muestras: (Cl)G (◀), (F)G (▲), (I)G (●), (r)G (◆), (Br)G (■), GO' (◀),GO de partida (▶) and TiO_2 P25 (■).

El rendimiento cuántico aparente para la generación de hidrógeno, teniendo en cuenta todos los fotones emitidos por el laser, fué de 0,33% para la muestra (Cl)G, que resultó ser la mas activa. Sin embargo, el rendimiento cuántico real debería ser mayor, ya que para su cálculo, solo se han considerado los fotones absorbidos, y no los emitidos por el laser. Para obtener este dato se ha utilizado la expression:

El cálculo de las velocidades iniciales de reacción para estas muestras se presenta en la La tabla 2.

Tabla 2. Velocidad inicial de formación de hidrogeno .[47] GO* se refiere a una muestra de GO liofilizado y utilizada como referencia.
.

	GO	GO'	P25	rG	(I)G	(Br)G	(F)G	(Cl)G
r_0 (µmol/min)	0.02	0.04	0,08	0.09	0.09	0.10	0.11	0.14

Los estudios de estabilidad de los fotocatalizadores se llevaron a cabo añadiendo al sobrenadante de las muestras, Ag^+ (para las muestras de **(Cl)G**, **(Br)G** e **(I)G**) ó Ca^{2+} (para **(F)G**), no detectándose la formación de precipitado alguno, lo cual indica que la concentración de halogenuro en la disolución está por debajo de los límites de detección para estas sales tan poco solubles.
Sin embargo, despues de la irradiación se observó la formación de pequeñas cantidades de un precipitado negro , lo cual indica que en las condiciones de irradiación, el **(X)G** sufre un cierto grado de degradación.
Los datos fotocatalíticos indican claramente que la halogenación del G ejerce una influencia sobre la actividad de estos materiales como fotocatalizadores. La electronegatividad del X unido covalentemente al grafeno podría alterar la posición de la energía de las bandas de conducción y de Valencia, presumiblemente aumentando el potencial de reducción de la banda de conducción y favoreciendo con ello la reducción del agua a hidrógeno molecular. Se observa que la actividad fotocatalítica se ve incrementada por un factor de 7 desde el **GO** al **(Cl)G**. Además podría ser que el tratamiento con HX conduzca a la parcial reconstitución de las laminas de grafeno. La presencia de este G junto con **(X)**G puede producer una sinergia que impulse la actividad fotocatalítica del

material, similar al observado para la combinación de metal con semiconductors e incluso para la combinación de grafeno con TiO_2.[48, 49]

5.3.3- Técnicas de resolución temporal para la detección de los estados de separación de cargas.

El estudio de la actividad fotocatalítica de las muestras del compuesto halogenado **(X)G** se ha completado con los estudios de fotólisis de destello laser de suspensiones acuosas de **(X)G,** con el objeto de detectar estados intermedios atribuibles a estados de separación de carga[35].

Como se indica en la figura 7, los studios de fotólisis de destello laser de soluciones acuosas de **(X)G,** bajo purga de **Ar** y utilizando un laser de pulsos de 355nm, permiten la detección en todos los casos de un estado transitorio cuya señal decae en la escala de los μ s.

Estos perfiles temporales exhiben una disminución rápida a tiempos inferiors al μs y posterior crecimiento en los primeros 5μs para terminar con un decaimiento lento.

La tabla 3 presenta algunas constantes de velocidad y los regímenes de crecimiento y decaimiento de la señal que deben de ser determinados con un equipo laser en la escala de los ns.

	τ **(µs)** decay	τ **(µs)** grouth
(F)G	38	1.21
(Cl)G	48	2.99
(Br)G	12	nd
(I)G	72	nd

Tabla 3. Constantes de velocidad del crecimiento y decaimiento de la señal correspondiente a la especie transitoria recogida tras excitación con laser de 355nm de una disolución acuosa de (X)G en atmósfera de Ar.

Nosotros interpretamos estas cinéticas, como una muestra de que los procesos de separacion y recombinación e^-/h^+ [8,29,45] tienen lugar en varias etapas, una rápida inicial (separacion y recombinacion de cargas en la lamina de "grafeno reconstituido"), seguida de un posterior crecimiento de la señal que podría corresponder a una migración de la carga, y una recombinación de cargas a tiempos largos con otras species .

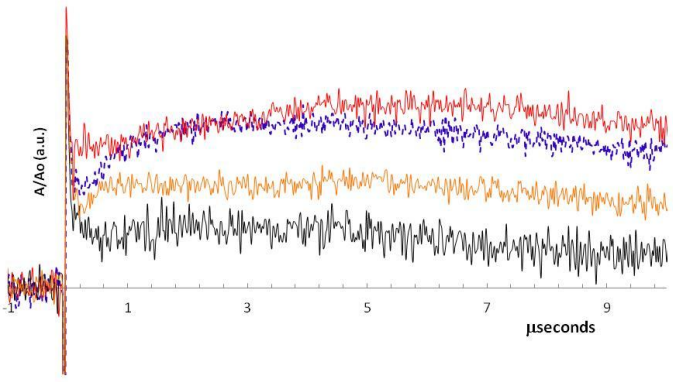


Figura 15.- Desactivaciones de la señal de (X)G registradas a 745nm tras excitación con laser (pulsos de 7ns , 30mJXpulso^{-1} .). De arriba a abajo: : **(F)G** (rojo), **(Cl)G** (azul), **(Br)G** (naranja) y **(I)G** (negro)

Los espectros transitorios de todas las muestras presentan algunas diferencias de menor importancia dependiendo de la naturaleza del halógeno, pero en general son coincidentes para todos los casos, y se caracterizan por presentar una absorción continua a lo largo de todo el rango espectral.

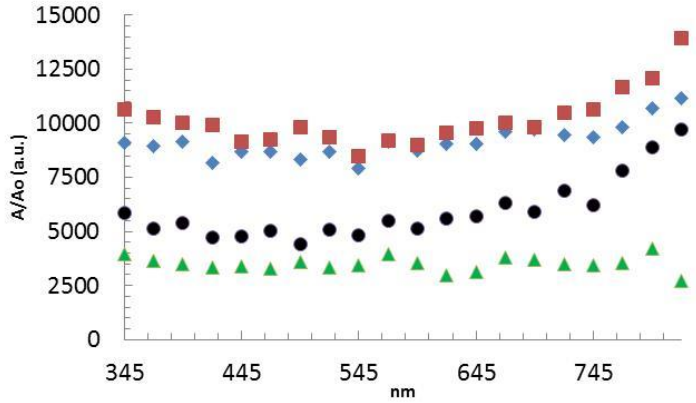


Fig. 16.-. Espectro de las species transitorias recogidas después de los 5 ⍰s de iniciar la excitación con un laser de 355 nm, en atmósfera de Ar de disoluciones acuosas de las correspondientes muestras de (X)G : (F)G (◆), (Cl)G (■), (Br)G (▲) y (I)G (●).

La figura 8 muestra los espectros de absorción de los estados intermedios registrados. Es interesante observar que la intensidad de la señal registrada para el mismo tiempo, está de acuerdo en general con la secuencia de la actividad fotocatalítica de las muestras indicada en la figura 6. (**(Br)G** < **(I)G** < **(F)G** < **(Cl)G**).

Este comportamiento se debe al hecho de que la separación de carga es un paso elemental clave en el proceso de generación de hidrógeno, pero otros parámetros tales como los tiempos de vida, la movilidad de carga y de transferencia de electrones al H^+, tambien debe desempeñar un papel en la formación de hidrógeno final.

Para cada una de las muestras (X)G, el perfil temporal de cada señal es tambien bastante coincidente para todas las longitudes de onda recogidas, lo que indica que dichas señales corresponden a

especies individuales ó especies que desaparecen por recombinación.

En orden a proporcionar algunas evidencias mas, que puedan dar datos sobre la naturaleza de la especie transitoria, se han llevado a cabo experimentos de desactivación de especies intermedias, en particular para aquellas muestras que exhiben una alta actividad fotocatalítica, por ejemplo **(F)G** y **(Cl)G.** En este sentido el methanol es un típico electron-dador que produce un significante aumento de la señal y un aumento importante del tiempo de vida de la especie intermedia. (Fig 9).

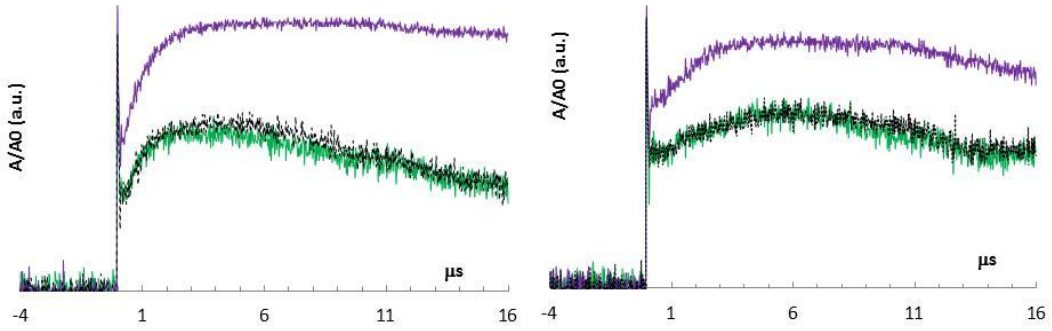
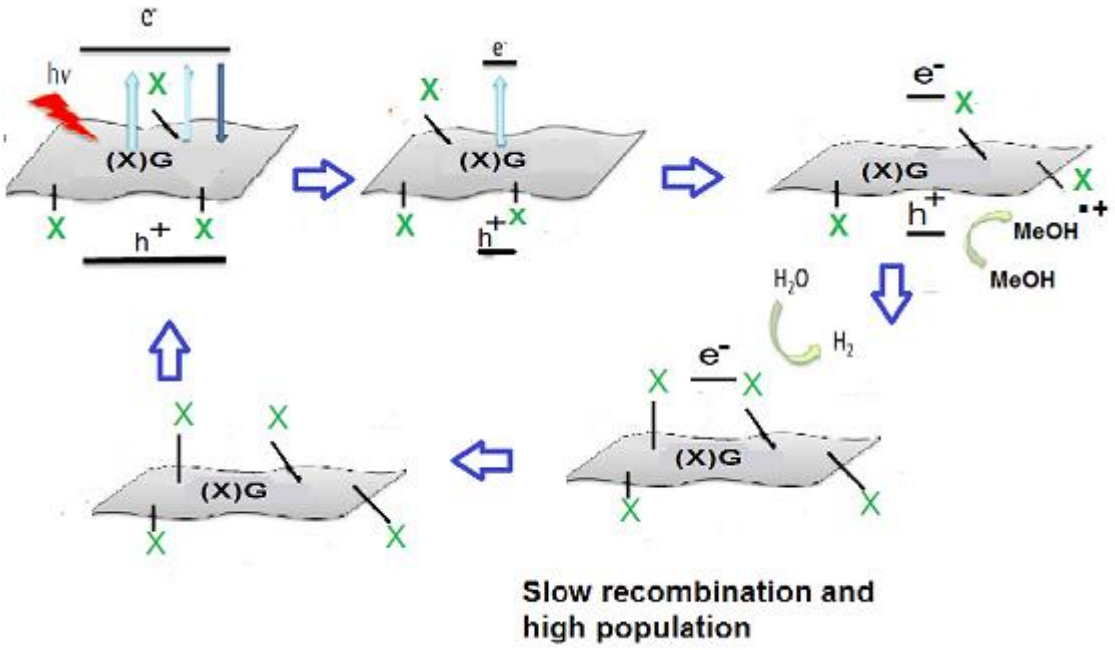


Fig. 17.- Signal decays of (F)G (left) and (Cl)G (right) recorded at 745 nm after 355 nm laser excitation (7 ns width, 30 mJ), Under Ar (•), O_2 (•)and after addition of MeOH (•) as hole quencher.



Esquema 7.- Efecto del methanol en la población y tiempo de vida de los electrones generados por via fotoquímica.

Basándonos en el comportamiento descrito para el GO como semiconductor que al absorber luz sufre una separación de cargas[8,26,45] y la observación de la influencia que el metanol ejerce en el perfil temporal de la señal, cabe pensar que el espectro de la especie transitoria corresponde a la absorción por parte de los electrones fotogenerados, y que están localizados en la banda de conducción del **(X)G**. De acuerdo con esta interpretación, la presencia de methanol incrementará el nº de electrons en la banda de conducción debido a la habilidad donadora de electrones del methanol, y por tanto, de la capacidad de desactivar los huecos electrónicos de la banda de Valencia en el G. Esta desactivación de los huecos produce simultaneamente un aumento del tiempo de vida de los fotoelectrones móviles al frustrar la recombinación $e^-/h^{+\cdot}$ El esquema 3 resume esta propuesta. Apoyando este razonamiento, este ensayo realizado en condiciones aeróbicas permite observar que la presencia de oxígeno desactiva la señal de

la especie transitoria, especialmente visible en presencia de metanol.
Todas las muestras de grafeno halogenadas (X)G, exhiben la misma tendencia, aunque con diferentes valores de las constantes de velocidad, tanto para la zona de crecimiento como de decaimiento de la señal, así como los valores cuantitativos de la mejora de la señal producida por el metanol, y del decaimiento de la misma por parte del oxígeno.

En general, la espectroscopia de resolución temporal, permite racionalizar la actividad fotocatalítica para la generación de hidrógeno en disoluciones agua/methanol, observada para las muestras de **(X)G,** como consecuencia del comportamiento de **(X)G** como semiconductor y los estados de separación de cargas con distintos rendimientos, dependiendo de la muestra.

5. 4 -CONCLUSIONES.

Los datos presentados muestran que es posible incrementar la actividad como semiconductor y fotocatalizador para generar hidrógeno a partir de mezclas metanol/agua del GO mediante modificación química introduciendo átomos de halógeno en su estructura. La reacción de GO con HX en un autoclave, proporciona **(X)G** con un cierto porcentanje de halógeno, cuyo valor afecta a las propiedades del **(X)G** resultante.
Hemos encontrado que el material mas eficiente para la generación de hidrógeno es el que contiene cloro.
Sin embargo son necesarios otros studios dirigidos a aumentar el porcentaje de halógeno en **(X)G,** así como obtener una imagen mas

completa de la influencia de la naturaleza y contenido de estos elementos en la actividad fotocatalítica del grafeno.

6.-ALCANCE DEL TRABAJO Y FUTURAS APLICACIONES

Mediante la utilización de los sistemas fotocatalíticos basados en óxido de grafeno funcionalizado con halógenos se consigue modificar la energía del band-gap y en consecuencia optimizar la actividad fotocatalítica del material adaptado a un mayor rango de longitudes de onda de la energía solar, lo que permite la generación más eficiente de huecos y de electrones móviles.

Así pues, es de esperar que con estos avances se dé un paso adelante en aumentar la eficiencia de la transformación de energía solar en energía química produciendo hidrógeno, y que en un futuro la sociedad pueda prescindir del uso de combustibles derivados del petróleo y disponer de otros renovables y medioambientalmente sostenibles.

La energía térmica generada con las celdas de hidrógeno producido de manera renovable, tendrá la misma aplicabilidad que la generada a partir del petróleo y es de esperar que en un futuro presente costes competitivos esencialmente desde el punto de vista medioambiental.

7.- BIBLIOGRAFÍA.

1. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Reviews of Modern Physics*, 2009, **81**, 109-162.
2. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials*, 2007, **6**, 183-191.
3. A. K. Geim, *Science*, 2009, **324**, 1530-1534.

4. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Nature*, 2006, **442**, 282-286.
5. X. Wang, L. J. Zhi and K. Mullen, *Nano Letters*, 2008, **8**, 323-327.
6. Y. W. Zhu, S. Murali, W. W. Cai, X. S. Li, J. W. Suk, J. R. Potts and R. S. Ruoff, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 3906-3924.
7. X. M. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric and H. J. Dai, *Nano Research*, 2008, **1**, 203-212.
8. G. Eda and M. Chhowalla, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 2392-2415.
9. K. Kusakabe and M. Maruyama, *Physical Review B*, 2003, **67**.
10. X. Huang, Z. Y. Yin, S. X. Wu, X. Y. Qi, Q. Y. He, Q. C. Zhang, Q. Y. Yan, F. Boey and H. Zhang, *Small*, 2011, **7**, 1876-1902.
11. X. Huang, X. Y. Qi, F. Boey and H. Zhang, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 666-686.
12. D. Chen, L. H. Tang and J. H. Li, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 3157-3180.
13. K. M. F. Shahil and A. A. Balandin, *Solid State Communications*, 2012, **152**, 1331-1340.
14. D. L. Nika and A. A. Balandin, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2012, **24**.
15. A. A. Balandin, *Nature Materials*, 2011, **10**, 569-581.
16. G. Katsukis, C. Romero-Nieto, J. Malig, C. Ehli and D. M. Guldi, *Langmuir*, 2012, **28**, 11662-11675.
17. J. Malig, N. Jux and D. M. Guldi, *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46**, 53-64.
18. H. Bai, C. Li and G. Q. Shi, *Advanced Materials*, 2011, **23**, 1089-1115.
19. O. C. Compton and S. T. Nguyen, *Small*, 2010, **6**, 711-723.
20. K. P. Loh, Q. L. Bao, P. K. Ang and J. X. Yang, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 2277-2289.
21. J. Malig, N. Jux, D. Kiessling, J. J. Cid, P. Vazquez, T. Torres and D. M. Guldi, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, **50**, 3561-3565.
22. M. E. Ragoussi, J. Malig, G. Katsukis, B. Butz, E. Spiecker, G. de la Torre, T. Torres and D. M. Guldi, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, **51**, 6421-6425.
23. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam and A. Govindaraj, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, **48**, 7752-7777.
24. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Y. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari and J. N. Coleman, *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**, 563-568.
25. J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso and J. M. D. Tascon, *Langmuir*, 2008, **24**, 10560-10564.
26. H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville and I. A. Aksay, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 8535-8539.

27. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 228-240.
28. W. Gao, L. B. Alemany, L. J. Ci and P. M. Ajayan, *Nature Chemistry*, 2009, **1**, 403-408.
29. G. Eda, G. Fanchini and M. Chhowalla, *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**, 270-274.
30. S. Park and R. S. Ruoff, *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**, 217-224.
31. F. Karlicky, R. Zboril and M. Otyepka, *Journal of Chemical Physics*, 2012, **137**.
32. R. Singh and G. Bester, in *International Conference on Advances in Condensed and Nano Materials*, eds. S. K. Tripathi, K. Dharamvir, R. Kumar and G. S. S. Saini, 2011.
33. S. Min and G. Lu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 13938-13945.
34. Q. Xiang and J. Yu, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4**, 753-759.
35. T.-F. Yeh, J.-M. Syu, C. Cheng, T.-H. Chang and H. Teng, *Advanced Functional Materials*, 2010, **20**, 2255-2262.
36. M. Latorre-Sanchez, C. Lavorato, M. Puche, V. Fornes, R. Molinari and H. Garcia, *Chemistry-a European Journal*, 2012, **18**, 16774-16783.
37. **(F)G** derivative had recently been obtained under stronger conditions in Z. Wang J. Wang, Z. Li, P. Gong, X. Liu, L. Zhang, J. Ren, H. Wang and S. Yang, *Carbon,* 2012, **50**, 5403. The rest of (X)G have not been previously reported.
38. H. L. Poh, P. Simek, Z. Sofer and M. Pumera, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 2655-2662.
39. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules.*, Chapman and Hall Ltd., London, 1975.
40. K. Gopalakrishnan, K. S. Subrahmanyam, P. Kumar, A. Govindaraj and C. N. R. Rao, *Rsc Advances*, 2010, **2**, 1605-1608.
41. Our SEM equipement allows the detection of several elements including all halogen atoms (EDX). However their quantification comparing the intensity of the EDX peaks of carbon and oxygen tend to give results with considerable error due to the presence of these atoms on the system. The combination of EDX with elemental analysis and XPS measurements provides us a complete quantification of the halogen. .
42. C. Q. Sun, Y. Sun, Y. G. Nie, Y. Wang, J. S. Pan, G. Ouyang, L. K. Pan and Z. Sun, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 16464-16467.
43. E. Widenkvist, D. W. Boukhvalov, S. Rubino, S. Akhtar, J. Lu, R. A. Quinlan, M. I. Katsnelson, K. Leifer, H. Grennberg and U. Jansson, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2009, **42**.
44. A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom and C. J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx.
45. Q. J. Xiang, J. G. Yu and M. Jaroniec, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 782-796.
46. T. F. Yeh, J. M. Syu, C. Cheng, T. H. Chang and H. S. Teng, *Advanced Functional Materials*, 2010, **20**, 2255-2262.
47. The performance of GO and liophilized GO (GO*) was also tested in the present study. They exhibit the lowest photocatalytic activity.

48. V. Goyal and A. A. Balandin, *Applied Physics Letters*, 2012, **100**.
49. K. M. F. Shahil and A. A. Balandin, *Nano Letters*, 2012, **12**, 861-867.

8.- RESUMEN DEL TRABAJO:

El óxido de grafeno obtenido por oxidación DE GRAFITO mediante el método de Hummers y posterior exfoliación, es modificado por tratamiento con una disolución acuosa de HX a 150ºc durante 3 horas. Este procedimiento introduce un porcentaje del correspondiente halógeno acompañado de la reconstitución del grafeno.

Las muestras son caracterizadas por técnicas espectroscópicas incluyendo espectroscopía de IR la cual muestra la reconstitución del grafeno, y la espectroscopia de Raman muestra la elevada densidad de defectos en las capas, la microscopía muestra la típica morfología en 2D y las medidas por XPS conducen a la cuantificación y al porcentaje de halógeno en las muestras. El grafeno reconstituido halogenado exhibe tras irradiación a 355nm mayor actividad fotocatalítica que el grafeno para la generación de hidrógeno, resultando ser la más eficiente la muestra clorada. Esto es debido probablemente a la influencia del % y la naturaleza del halógeno presente en la capa de grafeno.

La espectroscopia resuelta en el tiempo permite controlar la señal de decaimiento de la especie transitoria en la escala de los microsegundos, atribuible a los electrones de la banda de conducción del material semiconductor, mediante la desactivación de la señal con Oxígeno y la mejora y prolongación del tiempo de vida de la señal con metanol.