

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

(UPV-CSIC)

*Grafenos como carbocatalizadores  
y soporte de nanopartículas  
metálicas orientadas*

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

**Iván Esteve Adell**

Dirigida por:

**Prof. Hermenegildo García Gómez**

**Dr. Ana Primo Arnau**

Valencia, enero 2018



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



EXCELENCIA  
SEVERO  
OCHOA



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA





D. HERMENEGILDO GARCÍA GÓMEZ, Profesor catedrático de la Universidad Politécnica de Valencia y D<sup>a</sup> ANA PRIMO ARNAU, doctora en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC).

CERTIFICAN, que la presente tesis doctoral, titulada: **“Grafenos como carbocatalizadores y soporte de nanopartículas metálicas orientadas”**, ha sido desarrollada por IVÁN ESTEVE ADELL, 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 Universidad Politécnica de Valencia.

Prof. Hermenegildo García Gómez

Dr. Ana Primo Arnau



## Agradecimientos/Agraïments

Després de quatre anys de tesi, mires enrere i te n'adones de tots aquells moments que has passat, de totes aquelles persones que han format part de la teua vida durant aquest període i que han fet que tot sigues molt més fàcil. Aquest treball no hagués sigut possible sense les persones que m'han acompanyat en aquest viatge. Per això, estes paraules van dedicades a tots vosaltres.

En primer lloc m'agradaria donar les gracies als meus directors de tesi Hermenegildo García i Ana Primo, per haver-me donat l'oportunitat de treballar amb ells, de fer ciència i per haver-me ensenyat tantes coses durant aquests anys. Ha sigut un privilegi per a mi poder compartir aquests anys amb vosaltres. A Herme per transmetrem la passió per la química, el valor del esforç i la constància i per les ensenyances en el camp de la síntesi de materials i catalisi. He pogut aprendre d'una ment privilegiada (excepcional! diria jo), il·luminant sempre el camí. A Ana per escoltar-me cada dia i per la seua comprensió i suport al llarg d'aquests anys. Una lluitadora que m'ha ensenyat a superar obstacles en els moments més difícils.

També vull donar les gràcies a tota la gent de caracterització de l'institut, per la seua eficiència i rapidesa a l'hora de caracteritzar les mostres. A tota la gent d'administració i taller (Rafa, Oscar, Álvaro, David, Paquito, Javier Pérez...), per fer que les coses siguen fàcils i ràpides. I com no, a la gent dels Serveis de Microscopia de la Universitat Politècnica de València, Merche, Ximo, Alicia, i molt especialment a Manolo i Jose Luis, pels seus grans consells i ensenyances sobre microscòpia i les bones estones passades en el microscopi.

A tots els companys de laboratori. Abdessamad, tú fuiste quien me introdujo al ITQ desde que llegué, siempre dispuesto a ayudar y compartir tu sabiduría con los demás. Xisco, per eixes converses en les que passàvem els dies interminables al lab (tu si que eres un mestre!). Sonia, trajiste alegría y orden al laboratorio, siempre atenta, gracias por tu ánimo y ayuda. A la resta de companys que han passat per el laboratori de fotoquímica de materials; Marco, Ferran, Jinbao, Alejandra, gracies per els bons moments.

Als companys de grup del laboratori de Nanotecnologia; Amparo, gracias por enseñarme mucho de lo que sé sobre grafeno, fuiste un gran apoyo cuando empecé la tesis. Diego, per la teua amistat (eres un fenomeno!!). A Pedro i Josep (els

culpables de l'afició al running!), Ester, Rocío, Teresa, Malonda, Marcos, Alejandra i Cristina. A la resta de membres del grup del departament de Química de la UPV; Juan Carlos, Andrea, Herme, Juan Fran, Sergio, Belen, Mercedes i Murthy, per les estones passades als seminaris del divendres.

A la resta de companys de l'ITQ, començant per el meu passadís... Judit, Paula R. Nacho, Maria i Ana (polaca). A Víctor, Javi Navas, Juan, Victoria, Sergio, Javi (Ceuta), Ferran, Miguel (un plaer haberte conocido chaval), gracies per els bons moments cracks! A Cristina Cerdá (compartiendo cartonés para comer), José Miguel, Lina, Karen, Andrea, Borja, Carmen, Pablo, Ivàn S., Ángel (deportista incombustible), Manolo, Pascual, Alberto V., Marvin... També a Chema i Sebas (per eixes partidetes a pàdel), Alejandro, Marta Puche, Ale, Saray, i a totes aquelles persones importants que se m'obliden.

Al *ITQ team*, Álvaro, Rafa, Miguel P., Ángel, Javi da Costa, Sergio, Marcelo, Sergio R., Jinbao, Christian, Pascual... per els partidets, pachangues i per ser fidels al nostre estil de joc, capaços del millor i del pitjor..., però sobretot per les risses!

També vull agrair al professor Emiel Hensen per donar-me l'oportunitat d'anar d'estada a Holanda i a tots els que hem van acollir allí. Al companys de despatx Giulia, Wilbert, Jan i Nicolai. També a Eli, Arno, Sasha, Tobias, Monica, Miao, Marco, Gabriela, als veneçolans Freddy i Douglas i com no, a Francesc i Antonio per haver fet tant be d'amfitrions.

Als companys de carrera, Erik, Javi, Edgar, Cris, Ximo, Carlos, Eder, Maite, Lidia... Per la quantitat d'hores que hem passat a classe, fent treballs, i sobretot per tots els bons moments que hem passat junts i els que ens queden. En ells vaig començar esta aventura de la química.

També vull agrair a tots els meus amics per els grans moments que hem viscut junts i per les festetes que ens hem pegat. Sempre preocupant-vos per mi i *per saber això del grafè per a que val...*

A Maritere, moltes gracies per estar al meu costat en cada moment, per la teu paciència i consells. Sense tu res d'això hagués sigut possible.

A la meua família, a ma mare (una lluitadora) i a mon pare (te'n vas anar massa prompte), gracies per haver-me donat l'educació que he rebut i per recolzar-me en tot moment, i als meus germans per haver estat sempre al meu costat.

En definitiva, moltes gracies! Moltes gracies a tots de tot cor!!

# **Lista de símbolos y abreviaturas**



*Lista de símbolos y abreviaturas*

<b>(N)G</b>	Grafeno dopado con nitrógeno
<b>(B)G</b>	Grafeno dopado con boro
<b>(B,N)G</b>	Grafeno dopado con boro y nitrógeno
<b>(P)G</b>	Grafeno dopado con fósforo
<b>2D</b>	Dos dimensiones
<b>3D</b>	Tres dimensiones
<b>°C</b>	Grados Celsius
$\lambda$	Longitud de onda
$\Omega$	Ohmios
$\text{Å}$	Ångström
<b>AE</b>	Análisis elemental
<b>AFM</b>	Microscopia de fuerza atómica
<b>APR</b>	Reacción de reformado en fase acuosa
<b>B</b>	Boro
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller
<b>BE</b>	Energías de enlace
<b>C</b>	Carbono
<b>CG-EM</b>	Cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas de ionización por impacto electrónico
<b>CG</b>	Cromatografía de gases
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>CVD</b>	Deposición química en fase vapor
<b>d</b>	Espaciado interlaminar
$\delta$	Desplazamiento químico
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido

*Lista de símbolos y abreviaturas*

<b>DRX</b>	Difracción de rayos X en polvo
<b>e<sup>-</sup></b>	Electrón
<b>Ea</b>	Energía de activación
<b>eV</b>	Electrón voltios
<b>EG</b>	Etilenglicol
<b>EBSD</b>	Detector de electrones retrodispersados difractados
<b>FID</b>	Detector de ionización en llama
<b>fl-</b>	Few-layers/pocas capas
<b>EPR</b>	Resonancia paramagnética electrónica
<b>FRX</b>	Fluorescencia de rayos X
<b>FTIR</b>	Espectroscopia infrarrojo de transformada de Fourier
<b>G-Gs</b>	Grafeno/Grafenos
<b>g</b>	Gramos
<b>h</b>	Hora
<b>h<sup>+</sup></b>	Huecos/Protones
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrógeno gas
<b>HOMO</b>	Orbital molecular ocupado de mayor energía
<b>HPLC</b>	Cromatografía líquida de alta resolución
<b>HRTEM</b>	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
<b>Hz</b>	Hercios
<b>ICP</b>	Espectroscopia de emisión óptica acoplada a plasma de acoplamiento inductivo
<b>LUMO</b>	Orbital molecular no ocupado de menor energía
<b>m</b>	Metro
<b>M</b>	Molar
<b>mM</b>	Milimolar

*Lista de símbolos y abreviaturas*

<b>mL</b>	Mililitro
<b>mg</b>	Miligramo
<b>min</b>	Minutos
<b>MS-Q</b>	Espectrometría de masas acoplado a un cuádruplo
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>NMP</b>	N-metilpirrolidona
<b>NP</b>	Nanopartícula
<b><math>\overline{NP}/fl-G</math></b>	Nanopartícula metálica con orientación cristalográfica preferente sobre pocas capas de grafeno
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxígeno gas
<b>OH</b>	Hidroxilo
<b>OG</b>	Óxido de grafeno
<b>OGr</b>	Óxido de grafeno reducido
<b>RMN</b>	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear
<b>s</b>	Segundos
<b>SEM-EDX</b>	Microscopia de barrido electrónico por dispersión de energía de rayos X
<b>SERS</b>	Surface-enhanced Raman spectroscopy
<b>TBAB</b>	Bromuro de tetrabutilamonio
<b>TCD</b>	Cromatografía de gases con un conductor térmico
<b>TEM</b>	Microscopía de transmisión electrónica
<b>TEMPO</b>	2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-oxilo
<b>TOF</b>	Turnover frequency
<b>TON</b>	Turnover number
<b>TG</b>	Análisis termogravimétrico
<b>u.a.</b>	Unidades arbitrarias

*Lista de símbolos y abreviaturas*

<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible
<b>V</b>	Voltio
<b>WGS</b>	Reacción water-gas shift
<b>XPS</b>	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

# Índice

<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Grafeno.....	3
1.2. Grafenos defectuosos y conteniendo heteroátomos .....	12
1.3. Métodos de preparación de grafenos.....	18
1.3.1. Síntesis de grafeno por técnicas bottom-up.....	18
1.3.2. Síntesis de grafeno por técnicas top-down .....	22
1.4. Grafenos defectuosos por pirólisis de polisacáridos naturales .....	26
1.5. Grafenos como carbocatalizadores.....	33
1.6. Grafenos como soporte de nanopartículas metálicas .....	42
1.7. Referencias.....	54
<b>Capítulo 2. Objetivos .....</b>	<b>67</b>

**Capítulo 3. Preparación de nanoescamas de Au orientadas en la cara 111 soportadas en grafeno y su actividad catalítica..... 71**

3.1. Introducción ..... 73

3.2. Resultados y discusión ..... 74

    3.2.1. Preparación y caracterización de la muestra ..... 74

    3.2.2. Actividad catalítica..... 86

3.3. Conclusiones ..... 91

3.4. Referencias ..... 92

**Capítulo 4. Preparación de nanoescamas de Ag orientadas sobre películas de grafeno y su actividad catalítica en la reacción de acoplamiento silano-alcohol..... 95**

4.1. Introducción ..... 97

4.2. Resultados y discusión ..... 98

    4.2.1. Preparación y caracterización de la muestra ..... 98

    4.2.2. Actividad catalítica..... 105

4.3. Conclusiones ..... 109

4.4. Referencias ..... 110

**Capítulo 5. Nanopartículas de Pt con orientación cristalográfica preferente soportadas en películas de grafeno de pocas capas y su actividad catalítica en el reformado en fase acuosa del etilenglicol ..... 113**

5.1. Introducción ..... 115

5.2. Resultados y discusión ..... 116

    5.2.1. Preparación y caracterización del catalizador ..... 116

    5.2.2. Actividad catalítica..... 125

5.3. Conclusiones ..... 131

5.4. Referencias.....	132
-----------------------	-----

## **Capítulo 6. Grafeno como carbocatalizador en el reformado en fase acuosa del etilenglicol..... 135**

6.1. Introducción .....	137
6.2. Resultados y discusión .....	139
6.2.1. Actividad catalítica de los materiales grafénicos para el proceso de APR de EG.....	142
6.3. Conclusiones .....	155
6.4. Referencias.....	156

## **Capítulo 7. Reformado en fase acuosa de la glicerina empleando grafenos dopados como catalizadores libres de metales..... 159**

7.1. Introducción .....	161
7.2. Resultados y discusión .....	162
7.2.1. Actividad catalítica de materiales grafénicos en la reacción de APR de la glicerina.....	167
7.2.2. Estabilidad catalítica .....	175
7.2.3. Estudios mecanísticos .....	180
7.3. Conclusiones .....	184
7.4. Referencias.....	185

## **Capítulo 8. Sección experimental..... 187**

8.1. Síntesis de materiales .....	189
8.1.1. Síntesis de grafeno como agregados de unas pocas láminas ( <i>f</i> -G)...	189
8.1.2. Síntesis de grafeno dopado con nitrógeno ((N)-G) .....	189

8.1.3.	Síntesis de películas de $\overline{Au}/fl-G$ .....	189
8.1.4.	Síntesis de $Au/fl-G$ (0.1 % en peso) .....	190
8.1.5.	Síntesis de películas de $\overline{Ag}/fl-G$ .....	191
8.1.6.	Síntesis de $Ag/fl-G$ .....	191
8.1.7.	Síntesis de películas de $\overline{Pt}/fl-G$ .....	192
8.1.8.	Síntesis de $Pt/fl-G$ .....	193
8.1.9.	Síntesis de óxido de grafeno (OG) .....	193
8.1.10.	Síntesis de óxido de grafeno reducido (OGr).....	194
8.1.11.	Síntesis de grafeno dopado con boro ((B)-G).....	194
8.1.12.	Síntesis de grafeno dopado con fósforo ((P)-G).....	194
8.1.13.	Síntesis de grafeno dopado con boro y nitrógeno ((B,N)-G) .....	195
8.2.	Procedimientos de reacción.....	195
8.2.1.	Procedimiento general para la reacción de acoplamiento tipo Ullmann .....	195
8.2.2.	Procedimiento general para la reacción de acoplamiento C-N.....	196
8.2.3.	Procedimiento general para la reacción de acoplamiento oxidativo	196
8.2.4.	Procedimiento general para la reacción de acoplamiento deshidrogenante de silano y alcohol .....	196
8.2.5.	Procedimiento general para la reacción de APR de EG .....	197
8.2.6.	Reacción de APR de EG sin catalizador .....	197
8.2.7.	Reacción de APR de ácido oxálico .....	198
8.2.8.	Reacción de APR de glioxal.....	198
8.2.9.	Reacción de APR de grafeno (G).....	198
8.2.10.	Reacción de APR de EG empleando G pretratado con $H_2$ .....	198
8.2.11.	Procedimiento general para la reacción de APR de glicerina .....	199
8.2.12.	Reacción de APR de glucosa.....	200

8.2.13. Reacción de APR de glicerina empleando como catalizador G y añadiendo compuestos que contienen boro .....	200
8.3. Técnicas de caracterización.....	200
8.3.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	200
8.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	201
8.3.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM) y perfilometría óptica.....	201
8.3.4. Espectroscopía Raman .....	202
8.3.5. Difracción de rayos X (DRX) .....	202
8.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	202
8.3.7. Resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN) .....	203
8.3.8. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) ...	203
8.3.9. Análisis elemental por combustión (AE) .....	203
8.3.10. Espectroscopía de plasma ICP-OES .....	204
8.3.11. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	204
8.3.12. Cromatografía de Gases (GC).....	205
8.3.13. Cromatografía de Gases acoplada a espectrometría de masas .....	206
8.3.14. Cromatografía de Líquidos (HPLC).....	207
8.4. Referencias.....	207
<b>Capítulo 9. Conclusiones .....</b>	<b>209</b>
9.1. Conclusiones .....	211
9.2. Conclusions.....	214
<b>Resúmenes de la tesis .....</b>	<b>217</b>
<b>Lista de publicaciones .....</b>	<b>223</b>



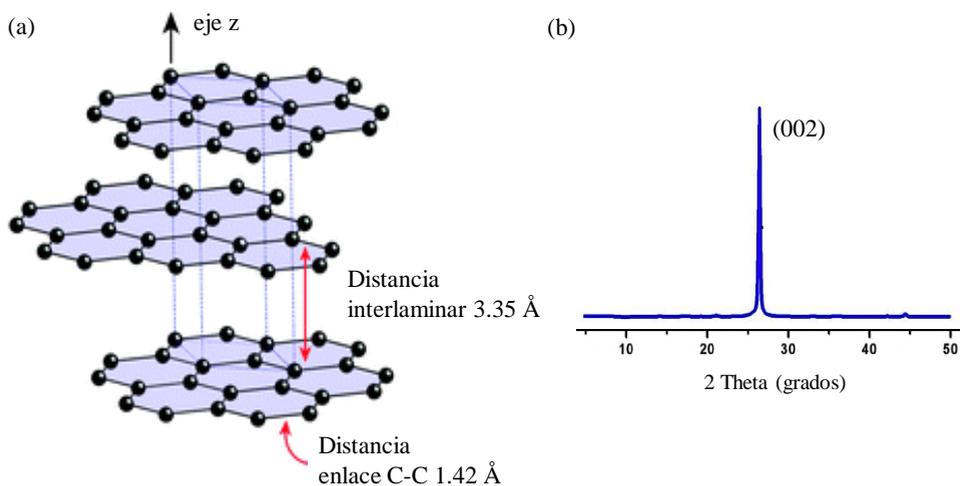
# **Capítulo 1**

## **Introducción**



## 1.1. Grafeno

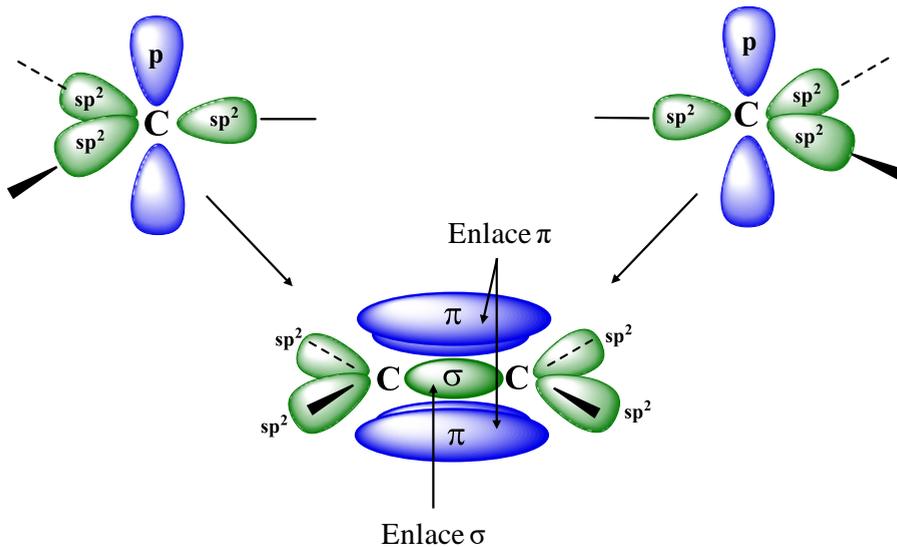
Aunque la existencia del grafeno era conocida desde los primeros años del siglo XX, durante el desarrollo de la difracción de rayos X como técnica cristalográfica por Henry y Lawrence Bragg,<sup>1</sup> el interés por este material ha resurgido con mucha mayor fuerza a raíz de la concesión, en 2010, del premio Nobel de Física a Andre Geim y Konstantin Novoselov por el estudio de sus propiedades.<sup>2-4</sup> Durante los primeros años del desarrollo de la cristalografía, a raíz del descubrimiento de los rayos X por Röntgen en los últimos años del siglo XIX, el grafito fue uno de los materiales cuyo estudio estructural atrajo gran atracción por su simplicidad. La Figura 1.1 muestra la estructura del grafito, la cual se determinó a partir del difractograma de rayos X correspondiente.



**Figura 1.1.** Estructura del grafito (a) con su correspondiente patrón de difracción de rayos X (b).<sup>5,6</sup>

Mediante cristalografía de rayos X se pudo establecer que el grafito está constituido por el apilamiento de láminas de carbono que se denominaron grafenos. El grafeno es una lámina de un átomo de espesor constituida por átomos de carbono con ordenación hexagonal. El desarrollo de la mecánica cuántica permitió entender que los átomos de carbono del grafeno poseen una hibridación de sus orbitales atómicos

$sp^2$ , y el solapamiento de esos orbitales atómicos, junto con un orbital  $p_z$ , da lugar a la formación de dos tipos de enlace, uno de los cuales posee carácter sigma ( $\sigma$ ) y provendría del solapamiento de orbitales  $sp^2$ , localizándose la densidad electrónica en el plano donde se encuentran los átomos de carbono y siendo el ángulo entre los enlaces de  $120^\circ$ , lo que origina la simetría hexagonal de estos átomos de carbono y su conformación en un mismo plano. El segundo tipo de enlace está formado por el solapamiento lateral de los orbitales atómicos tipo  $p$ , que poseen igual densidad electrónica por encima y por debajo del plano de estos anillos hexagonales. La Figura 1.2 muestra la hibridación  $sp^2$  característica de cada átomo de carbono y los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  que se originan al solapar los orbitales atómicos  $sp^2$  y  $p_z$  formando un enlace doble C=C. La existencia de un orbital  $\pi$  extendido constituido por el solapamiento de los orbitales  $p_z$  de todos los átomos de carbono y que posee densidad electrónica por encima y por debajo del plano definido por los átomos, es responsable de gran parte de las propiedades del grafeno relacionadas con la conductividad eléctrica, movilidad electrónica y capacidad de adsorción entre otras.



**Figura 1.2.** Hibridación  $sp^2$  de dos átomos de carbono en la parte derecha e izquierda y los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  que se originan por el solapamiento de estos orbitales atómicos  $sp^2$  y  $p_z$  formando un enlace doble C=C.

De esta manera, aunque la existencia del grafeno era conocida, las propiedades de estas láminas cuando se encuentran aisladas de forma individual no habían despertado interés ni habían sido objeto de estudio hasta el año 2004, donde los premios Nobel anteriormente mencionados, consiguieron aislar una capa individual de grafeno y estudiar su conductividad eléctrica.<sup>2</sup>

Gran parte del interés del grafeno deriva del hecho estructural de estar constituido por láminas de un único átomo de espesor (0.34 nm) y por tanto constituye el límite físico de un material 2D. Las propiedades únicas que derivan de esta estructura 2D con orbital  $\pi$  deslocalizado constituyen un claro ejemplo de nanociencia.

A partir del año 2000 y con el desarrollo de nuevas técnicas de análisis de superficie, tales como la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X blandos (XPS, de sus siglas en inglés; *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) y el avance de las técnicas de microscopía, que permiten alcanzar resoluciones casi atómicas (HR-TEM, de sus siglas en inglés; *High Resolution Transmission Electron Microscopy*), junto con nuevas técnicas de microscopía basadas en el efecto túnel, que permiten el paso eficiente de electrones desde átomos hasta electrodos constituidos por puntas finas de dimensiones atómicas, tales como microscopía de efecto túnel (STM, de sus siglas en inglés; *Scanning Tunneling Microscopy*) y la relacionada microscopía de fuerza atómica (AFM, de sus siglas en inglés; *Atomic Force Microscopy*), ha sido posible conseguir información muy detallada de la estructura atómica de nanopartículas (NPs) y superficies finas, siendo el grafeno un material adecuado para ser estudiado por estas técnicas. Así, la combinación de información de todas estas técnicas ha permitido, de forma convincente, establecer las propiedades de nanomateriales y materiales finos, en particular el del grafeno, llegándose a establecer que estas propiedades son únicas sin parangón con ningún otro material conocido.

Desde el punto de vista físico, el grafeno constituye el límite del concepto ideal de superficie donde el espesor se ha llevado al límite mínimo posible. Es conocido, que muchas propiedades físicas y químicas de los materiales, derivan de las propiedades de su superficie, en particular, el área superficial y la densidad electrónica. Así se ha establecido que el área superficial específica teórica del grafeno debe ser  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y en este material todos los átomos estarían superficiales y accesibles para interactuar con adsorbatos.<sup>7,8</sup> Este valor de área superficial es de los más grandes entre los descritos para cualquier tipo de material y compara favorablemente con el área superficial descrita para materiales que han sido considerados como que

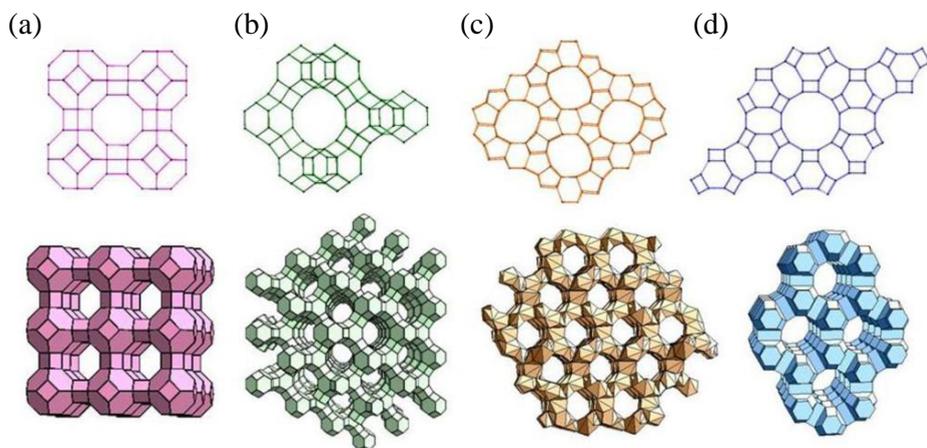
exhiben áreas superficiales específicas elevadas. La Tabla 1.1 resume alguna de las áreas específicas que han sido descritas para varios tipos de materiales.

**Tabla 1.1.** Áreas específicas representativas para diferentes tipos de materiales.

Entrada	material	área BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
1	ZSM-5	251 <sup>9</sup>
2	Zeolita Y	675 <sup>10</sup>
3	TiO <sub>2</sub> (nanopartículas)	47 <sup>11</sup>
4	CeO <sub>2</sub> (nanopartículas)	93 <sup>12</sup>
5	MCM-41	1031 <sup>13</sup>
6	PMO <sup>a</sup>	1170 <sup>14</sup>
7	Carbón Activado (Norit)	1200 <sup>15</sup>
8	MOF MIL-101	4000 <sup>16</sup>

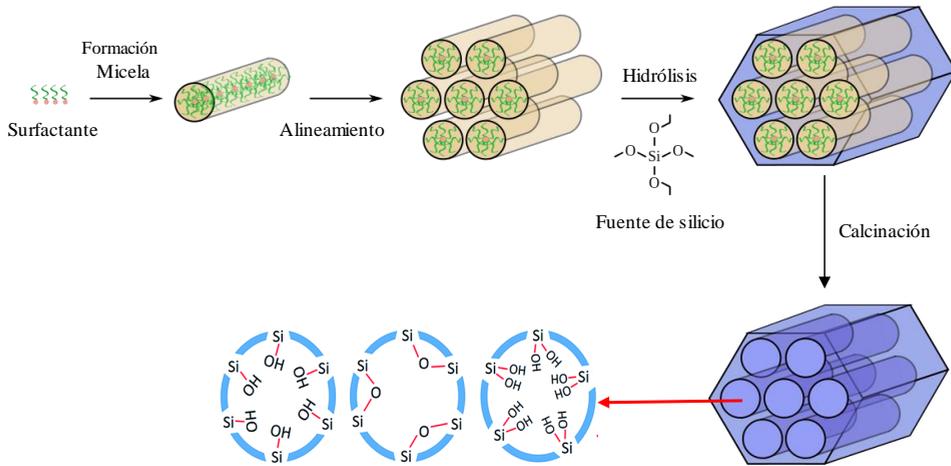
<sup>a</sup>PMO: *Periodic Mesoporus Organosilicas*

Así, por ejemplo, las zeolitas, que son materiales microporosos cristalinos donde el área total está constituida por el área exterior de las partículas más el área interna definida por canales y cavidades de los microporos, presentan valores de área superficial específica que varían de entre los 200  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  en zeolitas de tamaño medio, tales como la ZSM-5, hasta los 700  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  característico de zeolitas de poro grande, tales como la zeolita Y. La Figura 1.3 muestra algunas estructuras de estos aluminosilicatos porosos resaltando que el área total es la suma del área externa más el área de microporo, que suele ser en general más de un orden de magnitud superior al área externa. De hecho, óxidos metálicos no porosos tales como el TiO<sub>2</sub> o CeO<sub>2</sub>, presentan valores de área superficial que oscilan entre 40 a 90  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , muy inferiores a los de las zeolitas.



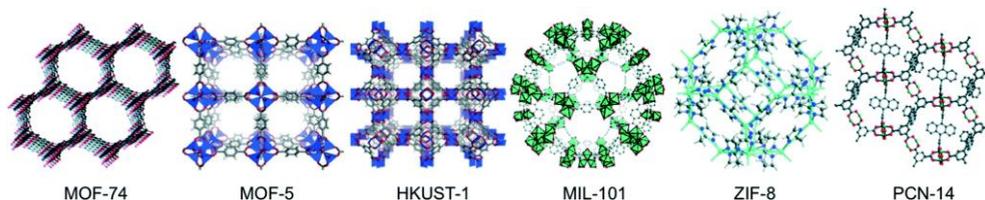
**Figura 1.3.** Estructura representativa de algunas zeolitas, con diferentes aberturas de poro y dimensiones de los canales. (a) zeolita A (3D, 4.2 Å); (b) zeolita Y (3D, 7.4 Å); (c) zeolita L (1D, 7.1 Å); (d) ZSM-5 (2D, 5.3 × 5.6 Å, 5.1 × 5.5 Å).<sup>17</sup>

El párrafo anterior, comentando las propiedades de las zeolitas, permite entender que la síntesis de materiales mesoporosos estructurados<sup>13,18,19</sup> tales como MCM-41, a partir de los años 80, constituyó un avance sustancial en el campo de los materiales, puesto que el área superficial específica que se podía conseguir con materiales mesoporosos podía estar en torno a los 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. El Esquema 1.1 muestra el mecanismo de formación de estos materiales mesoporosos y su estructura, indicando la abertura de los mesoporos y la estructura de los canales que conforman el material.



**Esquema 1.1.** Procedimiento de formación de un material mesoporoso tipo MCM-41, así como la estructura de los canales (mesoporos) que poseen dimensiones superiores a 2 nm.

En este campo, la combinación de componentes orgánicos e inorgánicos como en los sólidos organosilícicos mesoporosos periódicos (PMO, de sus siglas en inglés; *Periodic Mesoporous Organosilicas*) constituyó igualmente un avance importante, aunque el área superficial específica de estos materiales difícilmente sobrepasaba los  $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . El pequeño peso atómico del carbono junto con la total exfoliación, son los dos hechos estructurales que explican el elevado valor del área superficial del grafeno, que es superior también a los valores que se alcanzan con carbones activos obtenidos por la carbonización de materiales orgánicos a temperaturas en torno a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  en presencia de ácidos y sales inorgánicas que corroen la superficie orgánica a las temperaturas de carbonización, y que favorecen la transformación de la materia orgánica en carbón. De hecho, al momento presente, los únicos materiales que exhiben un área superficial superior a la del grafeno son los denominados materiales reticulares metal-orgánicos (MOFs, de sus siglas en inglés; *Metal-Organic Frameworks*) que pueden alcanzar valores de área superficial de 3000 y hasta  $4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pero debido a su elevada porosidad, son materiales frecuentemente inestables que colapsan por tratamientos físicos o en presencia de agentes químicos. La Figura 1.4 muestra la estructura ideal de algunos de estos materiales MOFs constituida por nodos inorgánicos que forman enlaces de coordinación con pilares orgánicos rígidos bi- o multipodales definiendo una red cristalina tridimensional.

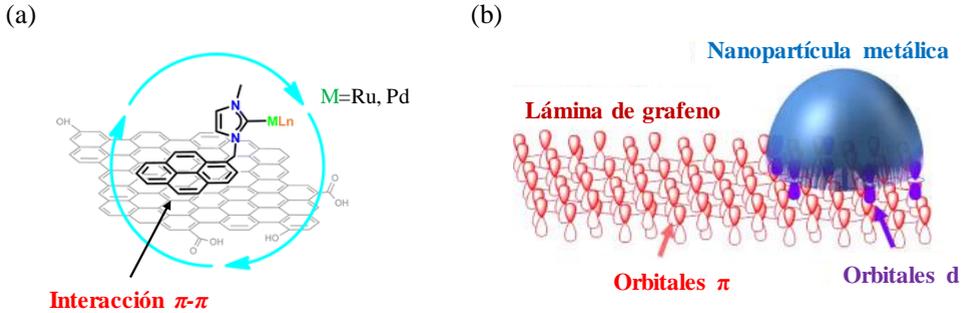


**Figura 1.4.** Estructura de los MOFs descritos más representativos.

La importancia del área superficial deriva de que ésta indica cuál es la parte de un material que puede interactuar con moléculas adsorbiéndolas (capacidad de adsorción) o promoviendo cambios o reacciones de estas moléculas (catálisis heterogénea). Así, una propiedad común de los materiales adsorbentes o catalizadores sólidos, es la elevada área superficial que presentan y que, junto con la densidad electrónica en estas superficies y la presencia de grupos funcionales, puede ser responsable de fenómenos de adsorción o catálisis.

Así, como se ha indicado anteriormente y se muestra en la Figura 1.5, el grafeno posee una nube  $\pi$  extendida en ambas caras de la lámina que permite establecer una interacción intermolecular fuerte con otras moléculas planas que también presenten orbitales  $\pi$  (interacción  $\pi$ - $\pi$  en torno a 10-20 Kcal mol<sup>-1</sup>), así como interacciones  $\pi$ - $d$ , en el caso de solapamiento de orbitales  $\pi$  extendidos con orbitales atómicos de metales de transición en átomos aislados o NPs metálicas, así como interacciones de fuerzas de dispersión de relativa intensidad (2-10 Kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>20</sup> Esta interacción de la nube  $\pi$  extendida con otras moléculas, junto con su elevada área superficial, determina que el grafeno sea un buen adsorbente. Únicamente bajo condiciones extremas esta superficie se encuentra libre de adsorbatos, depositándose en su superficie aquellas moléculas que pueden estar en el ambiente, particularmente H<sub>2</sub>O, que pueden entrar en contacto con este material. Un caso particular de absorción es la formación de complejo de asociación entre el grafeno y moléculas planas con una nube  $\pi$  de dimensión suficiente. Un ejemplo de esta asociación molecular es la fuerte interacción que se establece entre el grafeno y el pireno, que ha llevado a considerar el grupo pirenil como una unidad adecuada para asegurar la adsorción sobre grafeno de estructuras unidas a este hidrocarburo aromático policíclico.<sup>21-25</sup> Así, por ejemplo, complejos de rutenio han sido modificados en las posiciones periféricas del ligando con grupos pirenil que se unen por fuerzas intermoleculares con grafenos

y permiten el anclaje no covalente, pero fuerte, de estos complejos de rutenio sobre grafeno.<sup>26,27</sup>



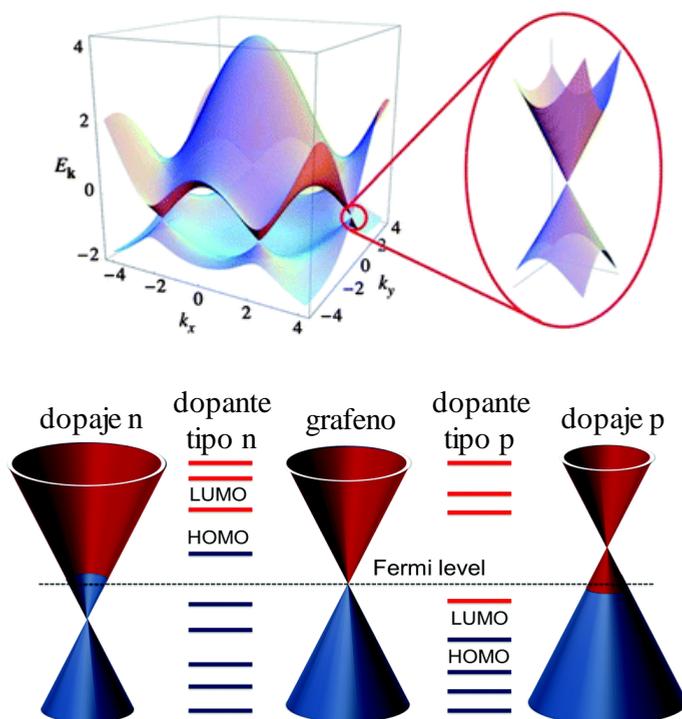
**Figura 1.5.** (a) Interacción intermolecular no covalente  $\pi$ - $\pi$  del G con otras moléculas planas (pireno) unidas a complejos metálicos (Ru,Pd), y (b) interacción de los orbitales  $\pi$  del G con los orbitales atómicos  $d$  de NPs metálicas.<sup>26,28</sup>

Un caso relevante de asociación de láminas de grafeno entre ellas mismas lo constituye, tal como se ha indicado anteriormente, el grafito. Esta interacción entre láminas de grafeno  $\pi$ - $\pi$  es tan fuerte que el grafito llega ser un material altamente cristalino con un ordenamiento preciso de las láminas hasta el punto que este ordenamiento del grafito pirolítico constituye uno de los patrones en cristalografía de rayos X por su elevada cristalinidad. Como se comentará en secciones siguientes, esta interacción entre láminas de grafeno característica del grafito es la que dificulta la separación de láminas individuales, que sólo se consigue cuando el grafito es modificado químicamente destruyendo estas interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

Entre las propiedades más estudiadas de la nube  $\pi$  extendida se encuentra la elevada conductividad eléctrica ( $0.96 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ )<sup>2</sup> que en determinadas condiciones de medida es superior a la de cualquier metal y que también es observada para el grafito, que es uno de los electrodos no metálicos más ampliamente utilizados. A esta conductividad eléctrica se une una elevada movilidad electrónica, la cual permite que los electrones de las láminas de grafeno respondan a campos eléctricos fluctuantes de altísima frecuencia en el rango de los *giga* y *tera* Hz. Se ha propuesto que una de las aplicaciones futuras del grafeno será el desarrollo de sistemas para telecomunicación de alta velocidad y que requieren movilidades electrónicas

elevadísimas, tales como las que se dan en el grafeno que se encuentran en el rango de  $15,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  en condiciones ambientales,<sup>2,3,29</sup> y de  $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  en condiciones de baja temperatura y en vacío.<sup>30</sup> A esto se une una elevada cantidad de portadores de carga que idealmente podría corresponder a un electrón por átomo de carbono.

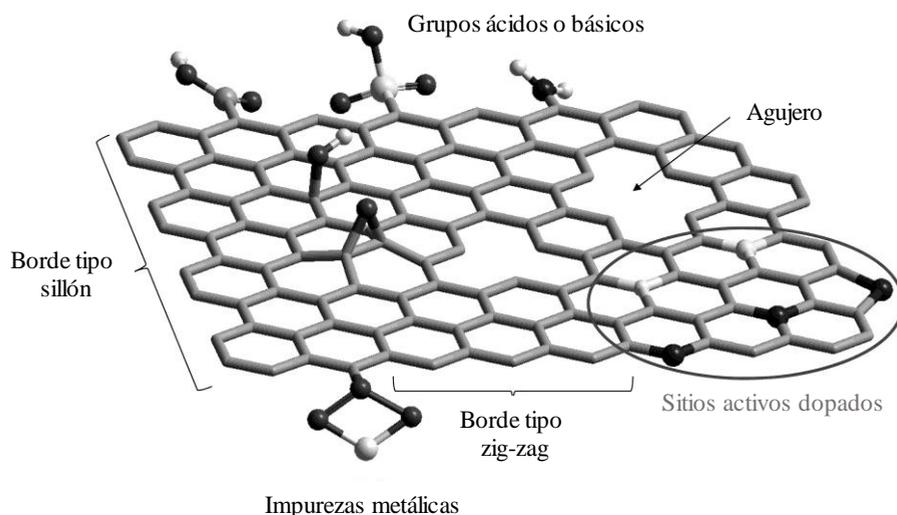
Estudios teóricos de orbitales moleculares y densidad de estados llegan a la conclusión de que el grafeno es un semiconductor con un ancho de banda igual a cero (Figura 1.6), es decir, que la banda de valencia del grafeno llena de electrones toca con la banda de conducción que se encuentra totalmente vacía.<sup>31,32</sup> En este sentido, estos cálculos teóricos predicen que la presencia de defectos en el grafeno ideal podrían transformar el grafeno, de conductor a semiconductor al abrir un ancho de banda entre los electrones de valencia y la banda de conducción.



**Figura 1.6.** Diagrama de energía de los orbitales moleculares del grafeno, y la modificación de las bandas de conducción y valencia según el tipo de dopaje.<sup>32,33</sup>

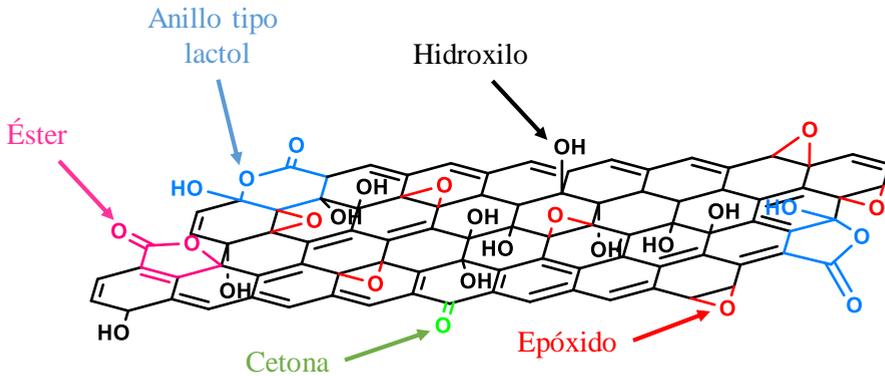
## 1.2. Grafenos defectuosos y conteniendo heteroátomos

Como se ha comentado, el grafeno ideal está constituido por una serie ilimitada de átomos de carbono definiendo hexágonos. Aunque se han preparado por técnicas de deposición química en fase de vapor (CVD, de sus siglas en inglés; *Chemical Vapor Deposition*) y por exfoliación de grafitos pirolíticos de alta cristalinidad, materiales grafénicos cuyas propiedades coinciden con las que predice la teoría, existen multitud de materiales bidimensionales (2D) relacionados con grafeno que poseen características estructurales que no se corresponden con la del grafeno ideal. Entre estos defectos se encuentra la presencia de anillos de cinco y siete miembros, así como la existencia de vacantes de átomos de carbono e incluso agujeros en las láminas de carbono. Estas vacantes de átomos de carbono determinan que los carbonos circundantes vean insatisfecho su índice de coordinación y por tanto sean especialmente reactivos. Frecuentemente se describen estos carbonos con defectos como poseyendo enlaces colgantes (*dangling bonds*, en inglés) que pueden tener un electrón desapareado y que a veces pueden ser detectables por resonancia paramagnética electrónica (EPR, de sus siglas en inglés; *Electron Paramagnetic Resonance*), bien como una banda más estrecha (0.1 Tesla) cuando están localizados, o mucho más ancha (1 Tesla) cuando estos electrones desapareados están compartidos en varios átomos de carbono. Estos enlaces colgantes se pueden encontrar igualmente presentes en la periferia del grafeno y, de hecho, el límite de las partículas de grafeno y los huecos en la estructura constituyen un tipo de defecto en el grafeno que idealmente debería tener una dimensión infinita sin límites. La Figura 1.7 muestra la estructura de estos defectos comentados anteriormente, así como de otros que son igualmente posibles y que han sido descritos en varias ocasiones.



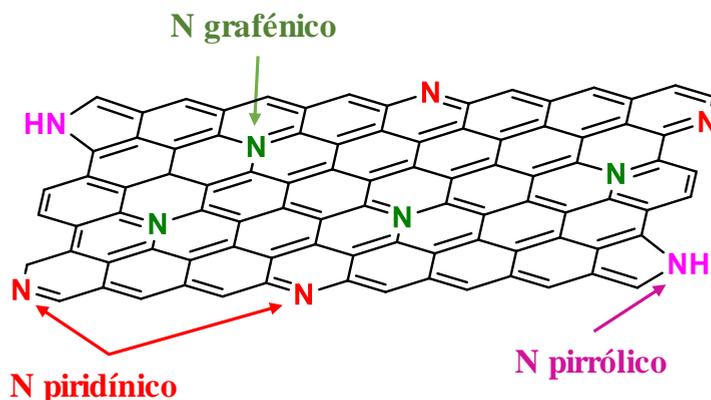
**Figura 1.7.** Representación de los defectos presentes en una lámina de grafeno.<sup>34</sup>

Junto con los defectos debidos al carbono, otro tipo de defectos son también muy habituales dependiendo del procedimiento de preparación de la muestra. Entre ellos, el más común es la presencia de grupos funcionales oxigenados tales como ácidos carboxílicos, cetonas (particularmente en la periferia y vacantes de carbono), hidroxilos y éteres. Estos grupos funcionales oxigenados pueden llegar a constituir un porcentaje significativo en algunas muestras, siendo el límite el material que es conocido como óxido de grafeno (OG), donde el contenido de oxígeno puede superar incluso el 50 % en peso, donde además de los grupos funcionales anteriores, se encuentran grupos epóxido, que son responsables de una alta reactividad. Este OG puede ser reducido por métodos físicos (tratamiento térmico e hidrotermal) o por métodos químicos (empleo de agentes reductores como  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2$ , etc.), dando lugar a un material conocido como óxido de grafeno reducido (OGr), donde el porcentaje de oxígeno se encuentra entre un 5 y un 10 % en peso. La Figura 1.8 muestra una estructura modelo de un grafeno defectuoso conteniendo grupos funcionales oxigenados.



**Figura 1.8.** Estructura modelo de un grafeno defectuoso conteniendo distintos grupos funcionales oxigenados.<sup>35</sup>

Además de oxígeno, se han descrito grafenos que contienen otros elementos en la estructura diferentes del carbono. Entre ellos, el más estudiado es el grafeno que contiene nitrógeno como elemento dopante. El contenido de nitrógeno puede llegar hasta el 7-8 % en peso. Mediante técnicas de XPS se ha establecido que estos átomos de nitrógeno presentes en el grafeno pueden presentar diferentes entornos de coordinación que se corresponden con; nitrógeno grafénico, donde el átomo de nitrógeno reemplazaría a un átomo de carbono en la estructura grafénica, nitrógeno pirrólico, donde el átomo de nitrógeno participa en la nube  $\pi$  extendida con dos electrones  $p$ , y un nitrógeno piridínico, donde el átomo de nitrógeno participa en la nube  $\pi$  extendida con un sólo electrón  $p$ . Estas poblaciones de nitrógeno se pueden distinguir por presentar diferentes valores de energía de enlace en el XPS que generalmente se encuentran a 401.5, 400 y 398 eV, respectivamente. La Figura 1.9 muestra la estructura de tres tipos de nitrógeno posibles.

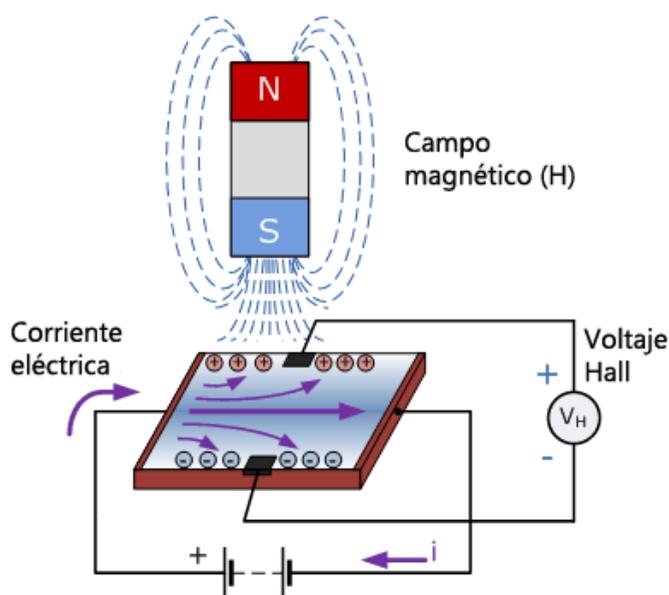


**Figura 1.9.** Estructura los tres tipos de nitrógeno posibles en un grafeno dopado con nitrógeno.

El dopaje con nitrógeno cambia muchas propiedades del grafeno tales como la conductividad eléctrica, su naturaleza semiconductor y su mayor resistencia a la oxidación. También, como se comentará a continuación, el átomo de nitrógeno dependiendo de su estructura grafénica o piridínica, introduce centros que son capaces de promover varios tipos de reacciones, en particular, la evolución de oxígeno en procesos electroquímicos.

Otros heteroátomos que han sido también descritos como que pueden ser incorporados en la estructura de grafeno son el boro, azufre, fósforo y silicio entre otros.<sup>36-42</sup> Considerando la diferente electronegatividad de estos elementos con respecto al carbono, su diferente número de electrones de valencia y su diferente radio iónico, la presencia de estos heteroátomos causa distorsiones a nivel local en la red de grafeno, modificando la densidad de la nube electrónica  $\pi$  y produciendo deformaciones en la estructura cristalina. Por ejemplo, el silicio difícilmente adopta una estructura plana, los átomos de este elemento tienden a una disposición tetraédrica no planar deformando la red de grafeno en el entorno de este elemento. En otro caso, el boro, es un elemento muy oxofílico que tiende a mantener ciertas posiciones de coordinación con el oxígeno, siendo conformaciones del tipo BCOO y BCCO las más habituales, frente a una sustitución isomórfica de un carbono grafénico por un boro (entorno BCCC). De forma paralela al caso conocido del silicio, el dopaje con heteroátomos y la conversión a material semiconductor de banda estrecha que lo acompaña, puede ser de naturaleza *p* o *n* dependiendo de que

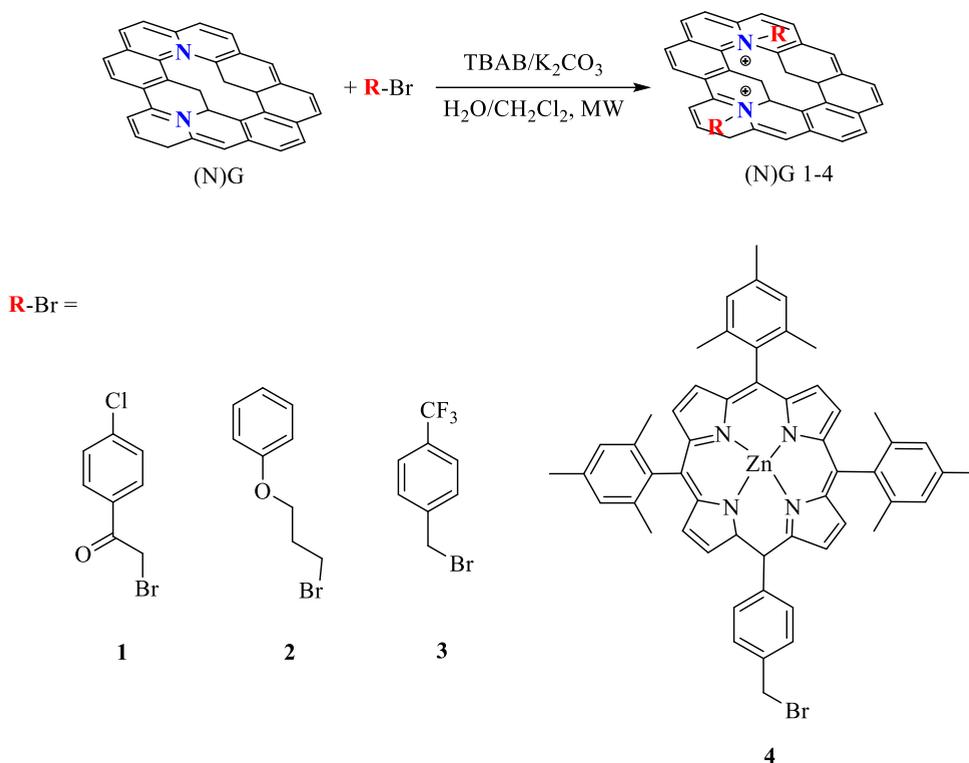
el heteroátomo introduzca un exceso (semiconductor *tipo n*) o un defecto (semiconductor *tipo p*) de electrones con respecto a la estructura ideal de grafeno. Así, por ejemplo, basándose en el efecto Hall (Esquema 1.2), donde se mide la desviación del movimiento de los portadores de cargas hacia derecha o izquierda en el interior de un campo magnético, el grafeno dopado con átomos de nitrógeno posee un carácter de *tipo n*, mientras que un grafeno dopado con boro posee un carácter de *tipo p*.<sup>43</sup>



**Esquema 1.2.** Representación del efecto Hall producido por la separación de cargas, en el interior de un conductor por el que circula una corriente, en presencia de un campo magnético con componente perpendicular al movimiento de las cargas.

Además, la presencia de elementos dopantes y la consiguiente introducción de centros reactivos en el grafeno, hacen posible la modificación covalente del grafeno basándose en la funcionalización de estos heteroátomos.<sup>20</sup> Así, en el caso del grafeno dopado con nitrógeno, se han descrito reacciones de N-alkilación sobre alguno de estos centros que conducen a la formación de enlaces covalentes N-C, haciendo posible la introducción de forma covalente de unidades reactivas como

porfirinas (Esquema 1.3). En la sección siguiente se describen algunas formas de preparación de grafenos.

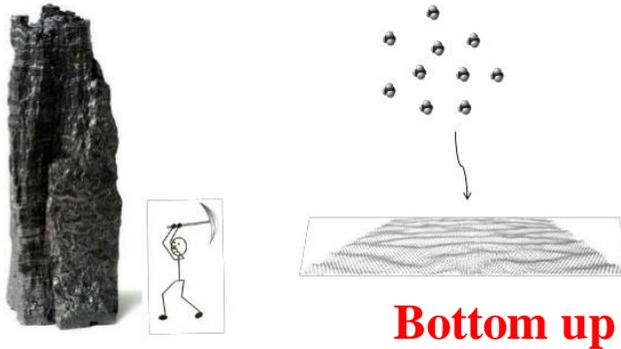


**Esquema 1.3.** Reacción de N-alkilación sobre los átomos de nitrógeno del grafeno dopado con nitrógeno para la formación de enlaces covalentes N-C.<sup>44</sup>

### 1.3. Métodos de preparación de grafenos

La preparación de grafeno se puede llevar a cabo empleando una de las dos estrategias posibles y que consiste en la unión de moléculas o sub-unidades, para hacer crecer láminas de grafeno (estrategia *bottom-up*),<sup>45-49</sup> o partiendo de materiales que ya contienen las unidades de grafeno de forma más o menos cristalina y procediendo a la exfoliación de los mismos (estrategia *top-down*)(Figura 1.10).<sup>2,50</sup>

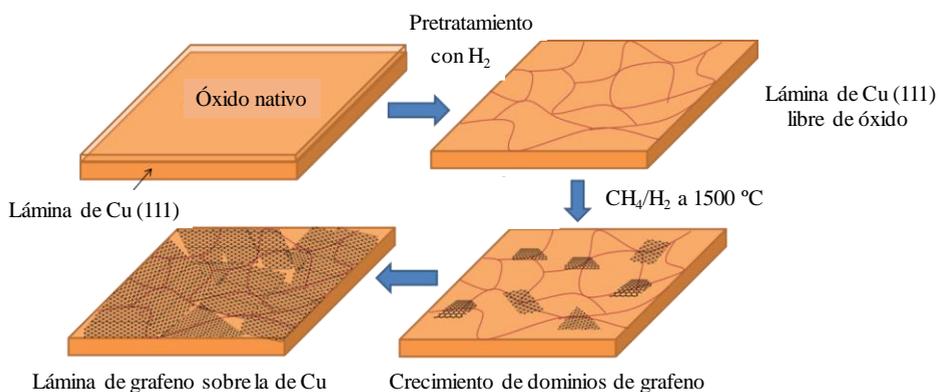
#### Top down



**Figura 1.10.** Dos estrategias generales, *top-down* y *bottom-up*, para la preparación de grafeno.

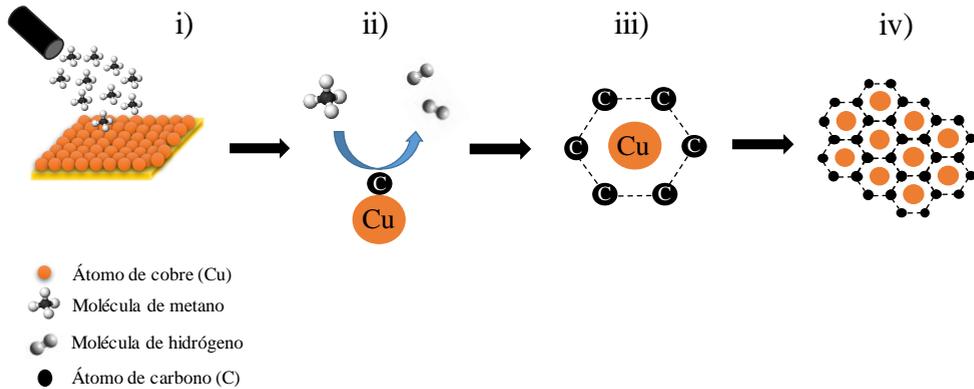
#### 1.3.1. Síntesis de grafeno por técnicas *bottom-up*

Un ejemplo claro de la técnica *bottom-up* es la formación de grafeno por pirólisis de metano u otros hidrocarburos en atmósfera de  $H_2$  sobre superficies metálicas que constituye una variante de la técnica de CVD. Este procedimiento patentado por Samsung,<sup>51</sup> se basa en emplear superficies metálicas de cobre o níquel, preferentemente exponiendo la cara cristalográfica 111 que coincide con la estructura hexagonal del grafeno, para hacer crecer sobre ella una lámina de grafeno.<sup>52</sup> El Esquema 1.4 ilustra el procedimiento de formación de grafeno por CVD.



**Esquema 1.4.** Procedimiento de formación de grafeno por la técnica de CVD.<sup>53</sup>

En este proceso, la actividad catalítica deshidrogenante del metal, promoviendo la descomposición del hidrocarburo en carbono e hidrógeno, juega un papel clave en la formación de grafeno que tiene lugar a temperaturas de  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  en ausencia completa de oxígeno. Igualmente, un punto importante del proceso consiste en que los metales empleados no son “solubles” ni “disuelven” el carbono por lo que éste se segrega en una fase diferente sobre la superficie metálica sin formar ningún carburo ni cualquier otro compuesto. Este es el caso del cobre, que no es miscible con carbono ni da lugar a carburos metálicos, mientras que, en el caso del níquel, existe una cierta solubilidad de los átomos de carbono en el níquel metálico, por lo que los átomos de carbono penetran hasta un cierto espesor dentro de la lámina del metal. Otro aspecto clave de la formación de grafeno por CVD es que el tamaño atómico del Cu y del Ni y la distancia interatómica entre átomos vecinos en la cara 111, coincide con las distancias del retículo de grafeno. Así, se ha sugerido que en el proceso de CVD el metano o hidrocarburos similares se descomponen en carbono e hidrógeno, y estos átomos de carbono se van depositando de forma individual alrededor de los átomos metálicos, pudiendo cada átomo metálico rodearse de hasta seis átomos de carbono formando una corona que viene a resultar un ordenamiento hexagonal. El Esquema 1.5 ilustra el proceso. La unión de estos átomos acaba determinando la malla de grafeno.



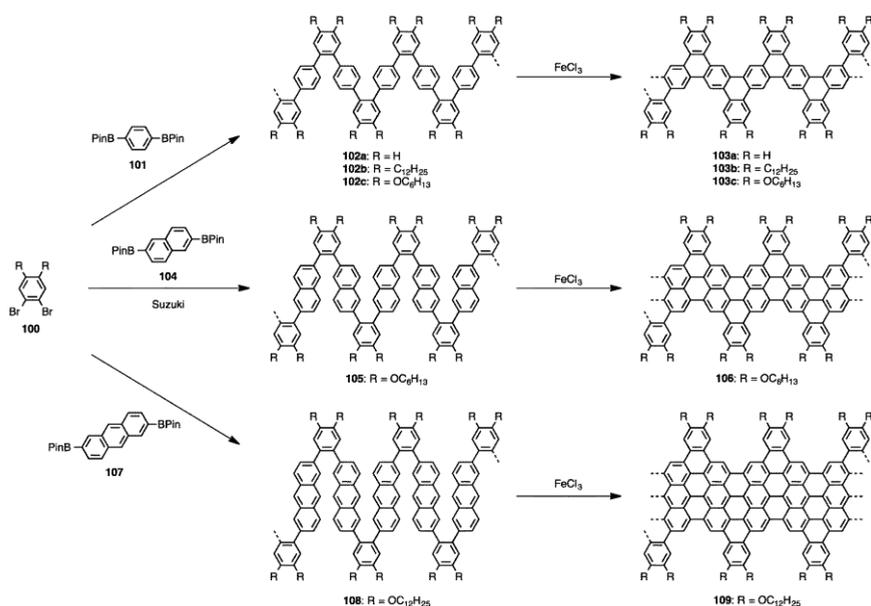
**Esquema 1.5.** Descripción del mecanismo de formación de una película de grafeno sobre una lámina de cobre mediante el proceso de CVD en varias etapas: (i) La lámina de cobre se calienta a vacío a 1500 °C y se dosifica un hidrocarburo como el metano. (ii) El hidrocarburo entra en contacto con un átomo de cobre y se descompone, resultando en la formación de hidrógeno y carbono atómico que se deposita sobre el átomo de cobre. (iii) Vista perpendicular de estos átomos de carbono que se van ordenando sobre el átomo de cobre en forma hexagonal gracias al efecto plantilla que ejerce el átomo de cobre. (iv) Finalmente sobre cada átomo de cobre ocurre lo mismo, generándose una película de carbonos en todos los átomos de cobre, y con el tiempo estos átomos de carbono se van enlazando espontáneamente generando una lámina de grafeno sobre el “mar” de átomos de cobre.

Mediante la técnica de CVD se pueden conseguir grafenos muy próximos al grafeno ideal ya que el proceso se puede llevar a cabo en ausencia de cualquier otro elemento a parte del carbono y del metal, y los metales adecuados son aquellos que no reaccionan con el carbono. Aparte de la ausencia de heteroátomos, la estructura ideal del grafeno con ordenamiento hexagonal es la más favorable termodinámicamente.

Una vez formado el grafeno, éste se puede separar del metal mediante la disolución del mismo, adhiriendo el grafeno a otra superficie (transferencia). Existen patentes de Samsung donde monocapas de grafeno sin imperfecciones formadas por CVD, se transfieren a otras superficies, concretamente plásticos de temperatura de transición vítrea elevada (superior a 130 °C).<sup>54,55</sup> El procedimiento de CVD también puede adaptarse para la formación de grafenos dopados con heteroátomos si el vapor en contacto con la superficie metálica contiene, además de hidrocarburos, menores proporciones de otros gases que contienen heteroátomos, como por ejemplo NH<sub>3</sub> o boranos.

Una limitación de la técnica de CVD es la necesidad de disponer de equipos de infraestructura costosa, así como los largos tiempos de reacción requeridos para la formación de grafeno monocapa sin defectos, por lo que la producción de grafeno por esta técnica es muy baja. Por el contrario, la técnica de CVD tiene la ventaja de proporcionar películas de grafeno de buena calidad, próximas a la idealidad, para su uso como material electrónico.

Otros ejemplos de síntesis de grafeno mediante la estrategia de *bottom-up* se basan en la condensación de moléculas generalmente aromáticas que se fusionan para dar lugar a materiales 2D de dimensiones laterales más o menos pequeñas y que son consideradas como grafenos.<sup>48,49,56</sup> La ventaja de este procedimiento consiste en el empleo de técnicas de síntesis y reacciones de química orgánica y el no requerir equipos de alto vacío, así como la producción de materiales grafénicos en la escala de gramos. El Esquema 1.6 muestra un ejemplo representativo de este tipo de síntesis basado en la ciclocondensación de aromáticos para formar estructuras grafénicas. Una de las limitaciones de la técnica de síntesis orgánica es la existencia de una dispersión en la distribución de tamaños, así como la presencia de metales que se emplean como catalizadores en esta síntesis y que son difíciles de eliminar.



**Esquema 1.6.** Ejemplo representativo de la técnica de formación de estructuras grafénicas por ciclocondensación de compuestos orgánicos aromáticos.<sup>49</sup>

### 1.3.2. Síntesis de grafeno por técnicas *top-down*

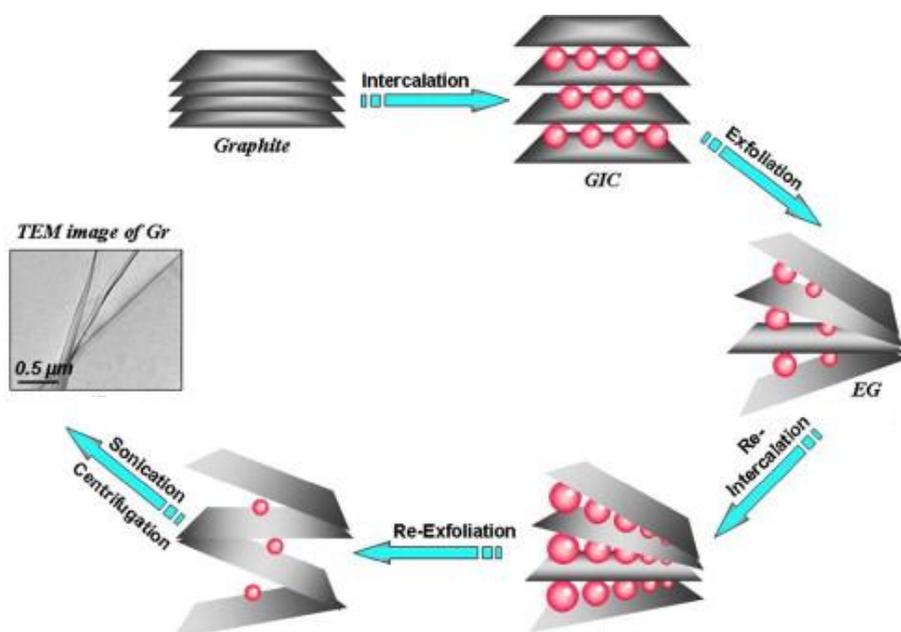
Frente a las técnicas de *bottom-up*, las primeras obtenciones de grafeno monolámina se basaron en la técnica de *top-down*. En estos primeros estudios se partió del material de grafito que se sometió a exfoliaciones consecutivas mediante el empleo de cinta adhesiva hasta conseguir el aislamiento de monoláminas de grafeno que fue llevado a cabo por Geim y Novoselov.<sup>2,8</sup> La Figura 1.11 muestra una fotografía de una cinta adhesiva donde se encuentran adheridas NPs de grafito. Esta técnica de exfoliación mecánica es sumamente tediosa y requiere habilidad manual por lo que no sirve más que para preparar especímenes para su estudio, pero no son adecuadas para su industrialización, siendo necesario el desarrollo de otros métodos de exfoliación.



**Figura 1.11.** Fotografía de una cinta adhesiva con NPs de grafito obtenidas tras la exfoliación del grafito.

Sin embargo, aunque el grafito es un material sumamente accesible, la exfoliación directa de este material a nivel de monoláminas se encuentra dificultada por la fuerte interacción  $\pi$ - $\pi$  entre estas. Así, el tratamiento por ultrasonidos del grafito en diferentes disolventes, no da lugar a la exfoliación con rendimientos suficientes, que son siempre muy inferiores al 1 % y frecuentemente del 0.01 %. Se entiende por rendimiento, la cantidad de masa del grafito que es exfoliada y convertida en grafeno en el proceso. Se ha descrito que el empleo de disolventes orgánicos de alto punto de ebullición y gran viscosidad tales como el dimetilsulfóxido (DMSO), N-

metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) e incluso líquidos iónicos, permite un cierto grado de exfoliación directa del grafito en cantidad suficiente, en torno al 1 %, como para obtener monoláminas que puedan ser susceptibles de estudio (Esquema 1.7).<sup>57-63</sup> Sin embargo, estos procedimientos siguen sin ser adecuados para la obtención de grafeno en cantidades de gramo. La exfoliación directa de grafeno tiene la ventaja de producir, igual que en el CVD, muestras de grafeno próximas al grafeno ideal y con un bajo contenido en heteroátomos o defectos, pero generalmente es difícil de separar ese grafeno del medio empleando la exfoliación.



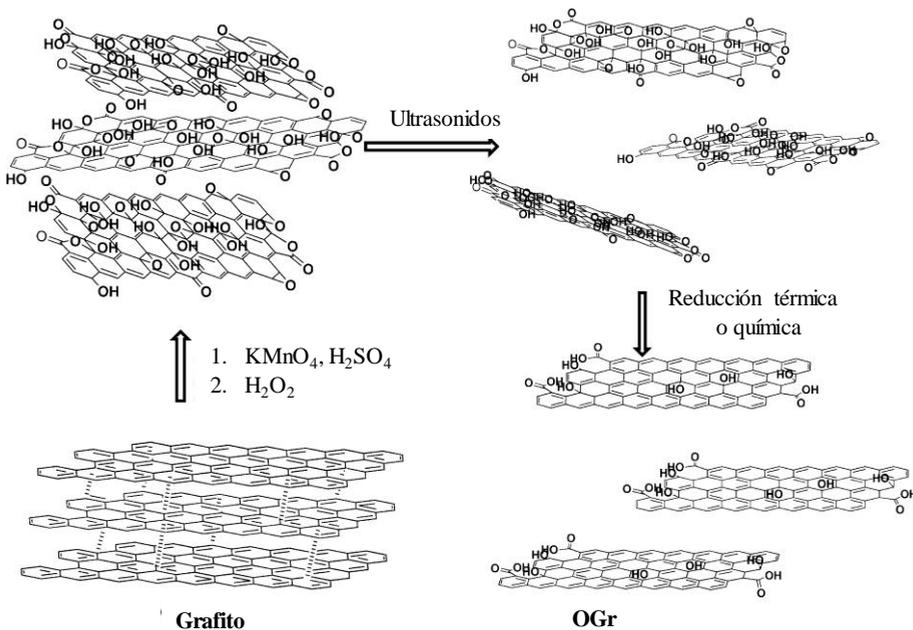
**Esquema 1.7.** Representación de la exfoliación directa de grafito por ultrasonidos empleando disolventes orgánicos para la obtención de láminas de grafeno.<sup>60</sup>

A fin de aumentar el rendimiento de la exfoliación de grafito, Ruoff y colaboradores describieron una etapa previa consistente en la oxidación química del grafito a óxido de grafito y la exfoliación de este material para dar lugar a suspensiones de OG.<sup>8,64-</sup>

<sup>67</sup> Estas suspensiones de OG pueden, con posterioridad, ser sometidas a procesos de

reducción para dar lugar a un tipo de grafeno conteniendo gran cantidad de defectos y que es generalmente conocido como óxido de grafeno reducido (OGr). El esquema 1.7 muestra el procedimiento seguido por Ruoff para conseguir la exfoliación del grafito con una alta eficiencia y rendimiento superior al 80 %.

Las etapas claves en el Esquema 1.8 son la oxidación química del grafito a óxido de grafito y la fácil exfoliación de éste a OGr. Respecto a la oxidación del grafito, este proceso es conocido desde mediados del siglo XX y una de las formas preferidas consiste en el tratamiento del grafito con permanganato y ácido nítrico en medio fuertemente ácido. Hummers y Offeman fueron los primeros en emplear este procedimiento de oxidación completa del grafito mediante disolventes químicos.<sup>50</sup> Existen otros procedimientos alternativos como el descrito por Staudenmaier o Tour, que se basan en el empleo de otros oxidantes, o ácidos diferentes al sulfúrico.<sup>68,69</sup> Estos procedimientos conducen a la transformación completa del grafito por oxidación, aumentando el contenido de oxígeno del grafito desde valores menores del 1 % hasta el 60 % en peso de contenido en oxígeno tras la oxidación, denominando ese material óxido de grafito.



Esquema 1.8. Procedimiento empleado para la exfoliación de grafito para obtener OGr.<sup>34</sup>

Mientras tal como se ha comentado, el grafito es difícil de exfoliar directamente debido a la interacción  $\pi$ - $\pi$  entre las láminas, el óxido de grafito sufre una fácil transformación en OG la tratarlo por ultrasonidos en agua. Esta tendencia a sufrir exfoliación del óxido de grafito en contraste al grafito, se debe a la mayor separación entre las láminas del óxido de grafito respecto al grafito, que se encuentran a 0.6 nm frente a los 0.3-0.4 nm en el grafito y a la ausencia de interacción  $\pi$ - $\pi$  entre estas láminas.

Así, la oxidación disminuye considerablemente la aromaticidad de las láminas, que inicialmente eran de grafeno, por lo que la interacción de tipo  $\pi$ - $\pi$  derivado de la aromaticidad desaparece o se debilita considerablemente. A estos dos factores, mayor distancia interlaminar y menor fuerza de cohesión, se une el que la oxidación del grafeno produce la aparición de grupos carboxílicos, que en agua sufren disociación parcial generando una cierta densidad de grupos carboxilato, con carga negativa, que introducen repulsión *Coulómbica* entre las láminas, a la vez que aumenta la afinidad por el medio acuoso. La combinación de todos estos factores determina que el óxido de grafito sufra una exfoliación casi completa en agua por tratamiento con ultrasonidos e incluso por agitación mecánica de gran intensidad de cizalla.

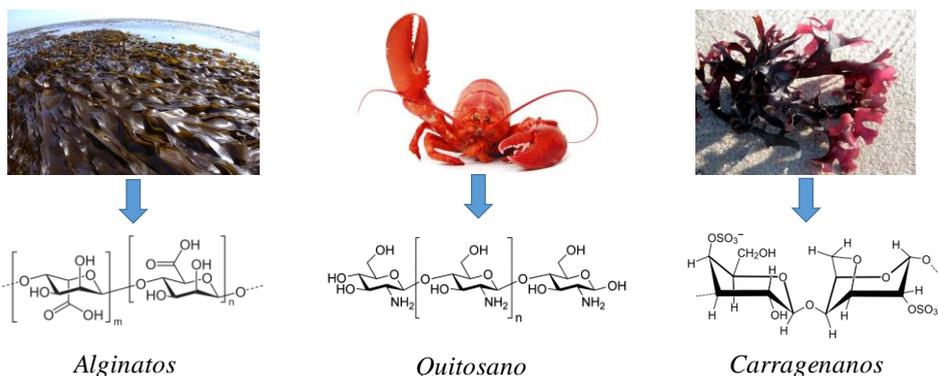
Una vez obtenidas las dispersiones de OG en medio acuoso, este material puede sufrir reducción por métodos físicos o químicos, reconstituyendo parcialmente en láminas de grafeno, aunque sin eliminar completamente defectos de la misma. Estos defectos consisten en un cierto contenido de oxígeno residual y la aparición de vacantes de carbono y huecos en la lámina ocasionados por la evolución de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  durante el proceso. Tratamientos físicos que permiten la reducción de OG son el calentamiento a temperaturas elevadas o el tratamiento hidrotermal de dispersiones de OG, a temperaturas del orden de 150 °C en autoclave. Este procedimiento físico tiene la ventaja de no introducir ningún agente químico que impurifique la muestra y de poder llevarse a cabo directamente con las disoluciones obtenidas por ultrasonidos en la exfoliación del óxido de grafito. En la etapa de reducción por métodos físicos, el contenido de oxígeno del OG, que suele variar entre un 45 y un 60 %, se reduce a valores en torno al 10 %.

Además de tratamientos físicos, la reducción del OG puede llevarse a cabo mediante el empleo de agentes químicos reductores siendo la hidracina uno de los reactivos preferidos puesto que evoluciona generando nitrógeno y liberando hidrógeno, que produce la reducción del OG. Otros agentes reductores son hidruros metálicos,

como el borohidruro sódico, que también se emplea en la generación de NPs metálicas por reducción de las sales correspondientes. Frente a otros hidruros metálicos, el  $\text{NaBH}_4$ , presenta la ventaja de que puede ser empleado en disolución acuosa. También el  $\text{H}_2$  molecular puede promover la reducción del OG. El proceso de oxidación de grafito, exfoliación del óxido de grafito y reducción, puede llevarse a cabo convenientemente en la escala de gramos, por lo que es adecuado para la producción de cantidades de materiales grafénicos en multi-gramos, siendo los principales inconvenientes, el empleo de elevadas cantidades de agentes químicos tóxicos y corrosivos y la existencia de defectos estructurales en las láminas de OGr que se obtienen en el proceso. Como se comentará en secciones siguientes, estos defectos estructurales pueden constituirse como centros activos para promover reacciones químicas que no tendrían lugar si se empleara grafeno ideal.

## **1.4. Grafenos defectuosos por pirólisis de polisacáridos naturales**

Frente a los métodos de preparación de grafenos anteriormente comentados, nuestro grupo patentó en el año 2012 un procedimiento alternativo de preparación de materiales grafénicos consistente en la pirólisis a temperaturas superiores de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  de ciertos polisacáridos naturales y otras biomoléculas capaces de formar películas sobre sustratos arbitrarios.<sup>70-73</sup> Entre los precursores más empleados se encuentran los alginatos, provenientes de extractos del sargazo y algas marrones, quitosano, formado en la desacetilación de la quitina constituyente del exoesqueleto de crustáceos e insectos, carragenanos y gelatinas (Figura 1.12).



**Figura 1.12.** Ilustraciones de las fuentes de biomasa de procedencia (algas y crustáceos) y estructuras de los biopolímeros precursores empleados para la obtención de grafeno por nuestro grupo de investigación.

Muchos de estos precursores son desechos abundantes de la biomasa. Por ejemplo, la quitina se encuentra en la piel de gambas y crustáceos y constituye el principal residuo de la industria pesquera y es, por tanto, ampliamente disponible. También el alginato y carragenano provienen de algas generalmente molestas e indeseadas que son consideradas como desechos. Las gelatinas se encuentran en despojos animales de mataderos industriales y son de escaso valor. El tratamiento a temperaturas elevadas de estos biopolímeros en ausencia de oxígeno (pirólisis) da lugar a una reordenación profunda de la estructura química y a la formación de residuos carbonosos grafiticos. Como se ha indicado, la mayoría de estos precursores son polisacáridos y es sobradamente conocido que los carbohidratos eliminan agua con gran facilidad para dar lugar a residuos constituidos principalmente por carbono. Tal es el caso del ácido algínico, que es un polímero constituido por dos monómeros principales con grupos carboxílicos, a saber, el ácido D-manurónico y L-gulurónico. También, el quitosano es un polisacárido cuyo monómero es la glucosamina, siendo la principal diferencia con respecto al ácido algínico, la presencia de nitrógeno en su composición. Como se comentará a continuación, este nitrógeno puede entrar a formar parte de la estructura del material grafénico resultante.<sup>70,74</sup> Los carragenanos son también polisacáridos donde la unidad de glucosa se alterna con glucosil-sulfato, existiendo fundamentalmente tres tipos de carragenanos en función de la densidad de estos grupos (*K*, *A*, *I*). Se ha

descrito que la pirólisis de *K*-carragenano produce grafenos con un cierto contenido en átomos de azufre dopando la estructura.<sup>75</sup>

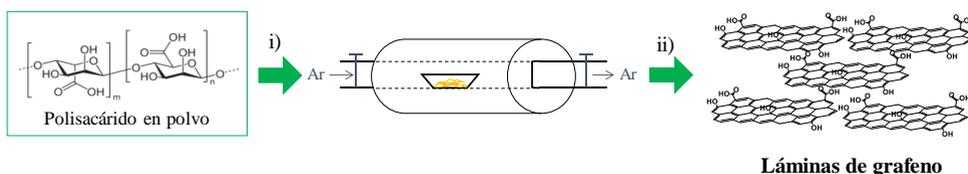
Además de la pirólisis de estos polisacáridos, es posible la modificación de los mismos por esterificación con ácidos inorgánicos antes de someter el material a pirólisis. Es conocido que los carbohidratos forman ésteres con ácido bórico, fosfórico, sulfúrico y nítrico entre otros ácidos inorgánicos y, por tanto, de esta manera es posible modificar la composición química de los materiales y la introducción de ciertos heteroátomos. La Tabla 1.2 muestra los tipos de grafenos que se pueden obtener tras la modificación por esterificación de los polisacáridos descritos.

**Tabla 1.2.** Tipos de grafenos que se pueden obtener tras la pirólisis de polisacáridos naturales sin o tras la esterificación de los mismos.

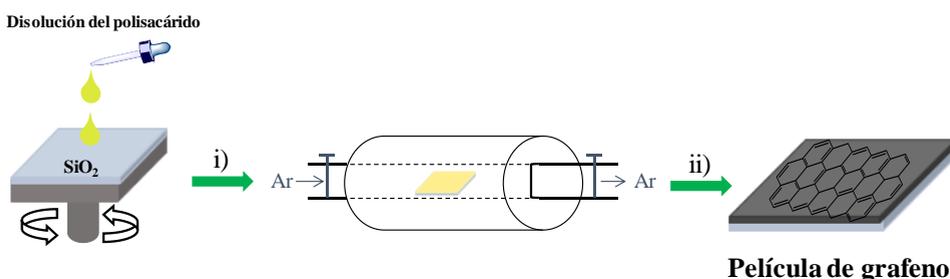
Biopolímero	Sal inorgánica	Tipo de grafeno
Alginato	-	Grafeno
Alginato	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Grafeno dopado con boro
Alginato	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Grafeno dopado con fosforo
Quitosano	-	Grafeno dopado con nitrógeno
Quitosano	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Grafeno dopado con boro y nitrógeno
Carragenano	-	Grafeno dopado con azufre

El hecho de que la pirólisis de polímeros orgánicos, particularmente carbohidratos, dé lugar a carbones grafiticos era conocida en la literatura química.<sup>76-81</sup> Estos residuos carbonosos se describen como turbostráticos, viniendo a indicar que las láminas de grafenos constitutivas (*stratus*) se encuentran desorganizadas (*turbo*) y no cristalinas. La contribución de nuestro grupo fue justamente el demostrar que estos residuos carbonosos, por el hecho de estar desorganizados, sufren una fácil exfoliación con rendimientos muy elevados y con una eficiencia varios ordenes de magnitud mayor que el grafito.

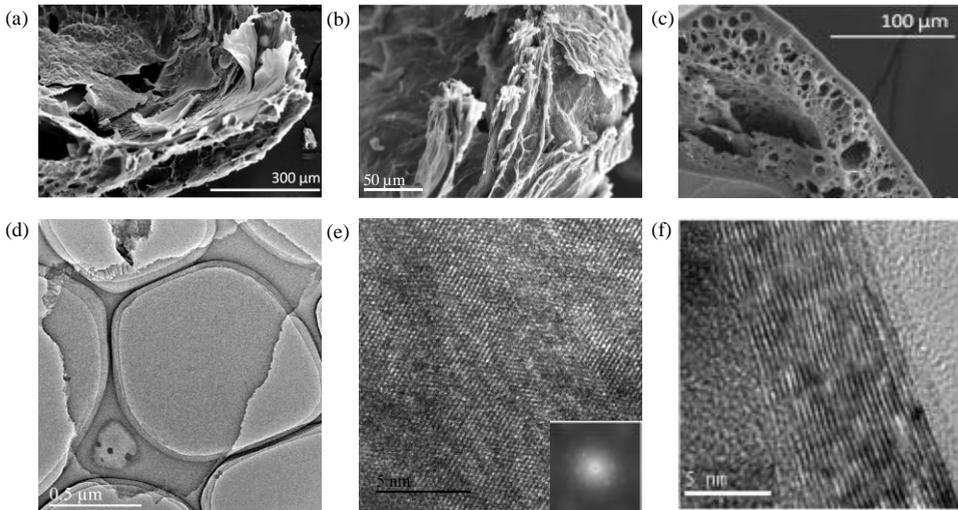
Otra contribución de nuestro grupo en este campo fue el establecer que es posible pirolizar películas de estos materiales filmogénicos para formar directamente películas grafénicas de una o varias capas de espesor.<sup>43,70</sup> Así, tal como indican los Esquemas 1.9 y 1.10, la pirólisis de estos precursores puede llevarse a cabo bien en forma de polvo o bien tras la formación de películas de estos materiales sobre superficies arbitrarias capaces de soportar las temperaturas de pirólisis tales como metales, cuarzos y materiales cerámicos.<sup>70,71</sup> Cuando la pirólisis se lleva a cabo en forma de polvo, el tratamiento de estos residuos carbonosos por ultrasonidos da lugar a la exfoliación del residuo con un rendimiento muy superior al 50 % y a veces casi cuantitativo. Esto significa que, en contraste con el grafito, que es un material cristalino, los carbones grafíticos que forman estos residuos, también conteniendo grafeno, se exfolian con gran facilidad. La Figura 1.13 presenta imágenes y fotografías a diferentes magnificaciones de estos tipos de carbones y de los grafenos que originan.



**Esquema 1.9.** Procedimiento de preparación de grafeno a partir de polisacáridos en forma de polvo. (i) Pirólisis del biopolímero precursor en atmósfera de Ar seguido de (ii) exfoliación por ultrasonidos de los residuos carbonosos obtenidos para obtener las láminas de grafeno.



**Esquema 1.10.** Procedimiento de preparación de películas de grafeno mediante (i) la técnica de recubrimiento por giro de sustratos arbitrarios (ej. cuarzo) de polisacáridos naturales (ej. alginato o quitosano), seguido de (ii) pirólisis a 900 °C en atmósfera de Ar.



**Figura 1.13.** (a,b,c) Imágenes de microscopía electrónica (SEM) de los residuos carbonosos obtenidos tras la pirólisis en polvo de polisacáridos naturales. Imágenes de TEM (d) y de TEM de alta resolución (e,f) del grafeno resultante tras la exfoliación de los residuos carbonosos mediante tratamiento por ultrasonidos. Estas imágenes muestran la morfología laminar típica de grafeno (d), el alineamiento de los átomos junto con la imagen de difracción de electrones en área seleccionada (recuadro en la figura e), y la sección transversal de un paquete de varias láminas (f).<sup>71,74,82</sup>

Como se ha comentado anteriormente, otra peculiaridad de algunos biopolímeros es la de formar películas de gran calidad libres de defectos y con espesores nanométricos de muy baja rugosidad. Esta capacidad de formar películas de gran calidad se conoce como “filmogeneidad” y de ella deriva la posibilidad de formar películas de grafenos con estos materiales. Conviene mencionar a este respecto que, la Naturaleza, durante millones de años de evolución ha seleccionado de entre todos los biopolímeros posibles, la quitina, que es el derivado acetilado del quitosano, para formar la piel de varios ordenes de especies animales de los que existen infinidad de sub-especies y que incluyen los insectos y moluscos entre otros. Ello se debe a que el quitosano y la quitina forman películas perfectas que permiten el recubrimiento conformal (siguiendo la forma) de cualquier objeto. Pues bien, la pirólisis de estas películas sin rugosidad conduce igualmente a la formación de la estructura de polisacárido en grafeno, disminuyendo en la pirólisis el espesor de la película aproximadamente a una tercera parte como consecuencia de la eliminación del fenómeno de hidratación que se da en las cadenas hidrofílicas de los

polisacáridos y del empaquetamiento con una pequeña distancia interlamina característica del grafeno. Así, películas de alginato o quitosano de 20 nm de espesor, producen películas de grafenos defectuosos y dopado con nitrógeno, en el caso del quitosano, de unas pocas capas de grafeno. El Esquema 1.11 ilustra el procedimiento y preparación de estas películas y la naturaleza de los grafenos que puedan obtenerse.

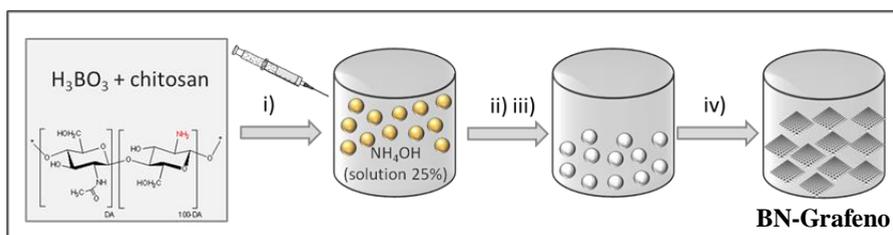


**Esquema 1.11.** Procedimiento de preparación de películas de grafenos defectuosos y dopados con nitrógeno mediante la pirólisis de películas de polisacáridos naturales (ej. alginato o quitosano) depositadas sobre sustratos arbitrarios (ej. cuarzo) mediante la técnica de recubrimiento por giro.

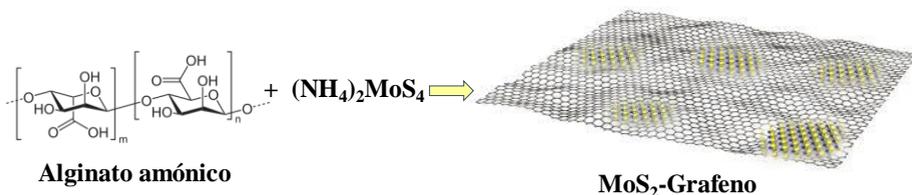
La principal ventaja del procedimiento de preparación de grafenos por pirólisis de biopolímeros naturales adecuados, es la valorización de los desechos de la biomasa, la sostenibilidad del proceso, la preparación de grafenos en cantidades de gramos y la posibilidad de introducir heteroátomos en la estructura, bien porque el precursor contenga ya este elemento o bien por funcionalización del precursor. Mediante la técnica de pirólisis de polisacáridos naturales, se ha descrito la preparación de grafenos dopados con nitrógeno, boro, azufre y fósforo, conteniendo en todos ellos un porcentaje residual de oxígeno entorno al 7 %.<sup>70,71,74,82-84</sup> Además, es posible controlar la cantidad de elemento dopante variando la temperatura de pirólisis y la composición del precursor. Un hecho establecido es que el porcentaje del elemento dopante disminuye al aumentar la temperatura de pirólisis. Así en el caso del grafeno dopado con nitrógeno, el contenido en este elemento puede variar de un 7 %, cuando la pirólisis se lleva a cabo a 900 °C, hasta un 1 %, cuando la pirólisis se lleva a cabo a 1300 °C. En general, la mejora de la calidad del grafeno con el aumento de la temperatura se refleja en un aumento en el porcentaje de carbono en el material, medido por análisis químico y en una mejora de la intensidad de la banda G frente a la intensidad de la banda D, en espectroscopía Raman.

Además, es posible la preparación de materiales con varios elementos dopantes como, por ejemplo, boro y nitrógeno o fósforo y nitrógeno, por esterificación del quitosano que ya contiene nitrógeno, con ácido bórico o fosfórico que introduce el segundo elemento. De relevancia en la presente tesis doctoral son los ejemplos donde se describe la pirólisis de estos polisacáridos naturales conteniendo adsorbido  $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$  (borato de amonio) y  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  (tetraamolibdato amónico), donde al pirolizar se segrega una fase consistente en grafeno sobre la que se adsorbe nitruro de boro en un caso, o disulfuro de molibdeno, en el otro.<sup>85,86</sup> El Esquema 1.12 ilustra el proceso de preparación de estos materiales y la naturaleza de las estructuras que resultan de la pirólisis.

(a)



(b)



**Esquema 1.12.** (a) Procedimiento de preparación de nitruro de boro sobre láminas de grafeno y (b) dominios de disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) sobre grafeno.

En la presente tesis doctoral, se describirá que la pirólisis de alginatos y quitosanos conteniendo adsorbidas ciertas sales metálicas da lugar igualmente a la formación de grafenos y a la segregación espontánea de una fase metálica, siendo la principal característica del material la fuerte interacción metal-soporte y la orientación de las caras que son preferentemente expuestas por el metal en el material resultante de la pirólisis.

En secciones sucesivas, describiremos el empleo de grafenos en el área de catálisis ya que la presente tesis doctoral ha ido encaminada a expandir las aplicaciones de grafenos en catálisis, bien como carbocatalizadores libres de metales o bien como soportes de NPs metálicas, y a la preparación de materiales que son de importancia en este campo.

## 1.5. Grafenos como carbocatalizadores

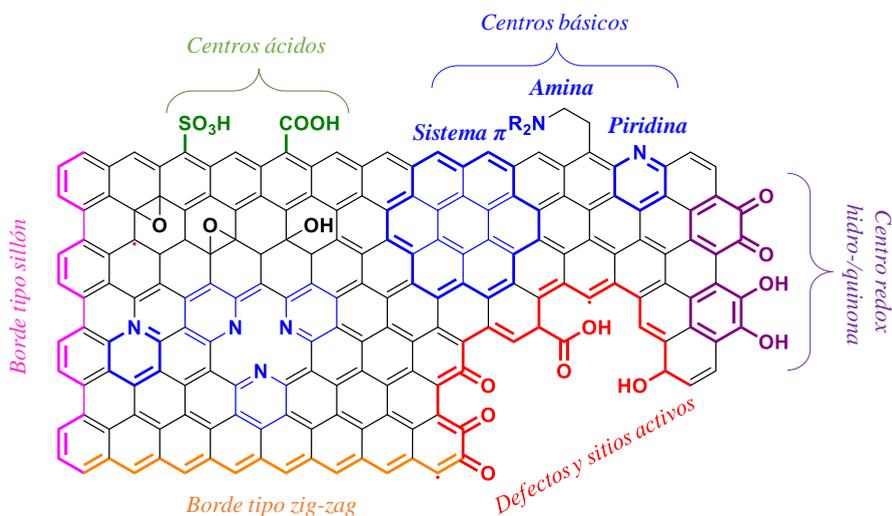
La catálisis en el siglo XX se caracteriza por el empleo de metales de transición, algunos de los cuales son metales preciosos (Pt, Ir, Rh, Pd y Au) de elevado precio, y otros de los que existen recursos limitados en áreas geográficas remotas tales como las tierras raras, Ta, Co, Re, Ru, etc. (Figura 1.15). Debido a que se estima que más del 80 % de los procesos industriales, incluyendo los procesos petroquímicos llevados a cabo a la más alta escala, son procesos catalíticos donde existe una gran dependencia de esta industria actual en ciertos metales. La Unión Europea lanzó en el 2010 una convocatoria para reducir la dependencia de la industria europea de materias primas críticas y no renovables y esta convocatoria menciona expresamente el caso de la catálisis al incluir metales de transición de especial importancia en la industria química.

Con el fin de conseguir la sostenibilidad de la industria química y, particularmente de los catalizadores que emplea, existe una tendencia actual en sustituir los catalizadores metálicos convencionales por otros que sean más abundantes y a ser posible renovables. En este contexto, uno de los tipos de catalizadores que están atrayendo gran atención son los basados exclusiva o parcialmente en el carbono. Catalizadores basados en el carbono serían renovables si se obtienen a partir de la biomasa, ya que cada nueva cosecha produciría nuevas materias primas capaces de ser convertidas de nuevo en catalizadores.



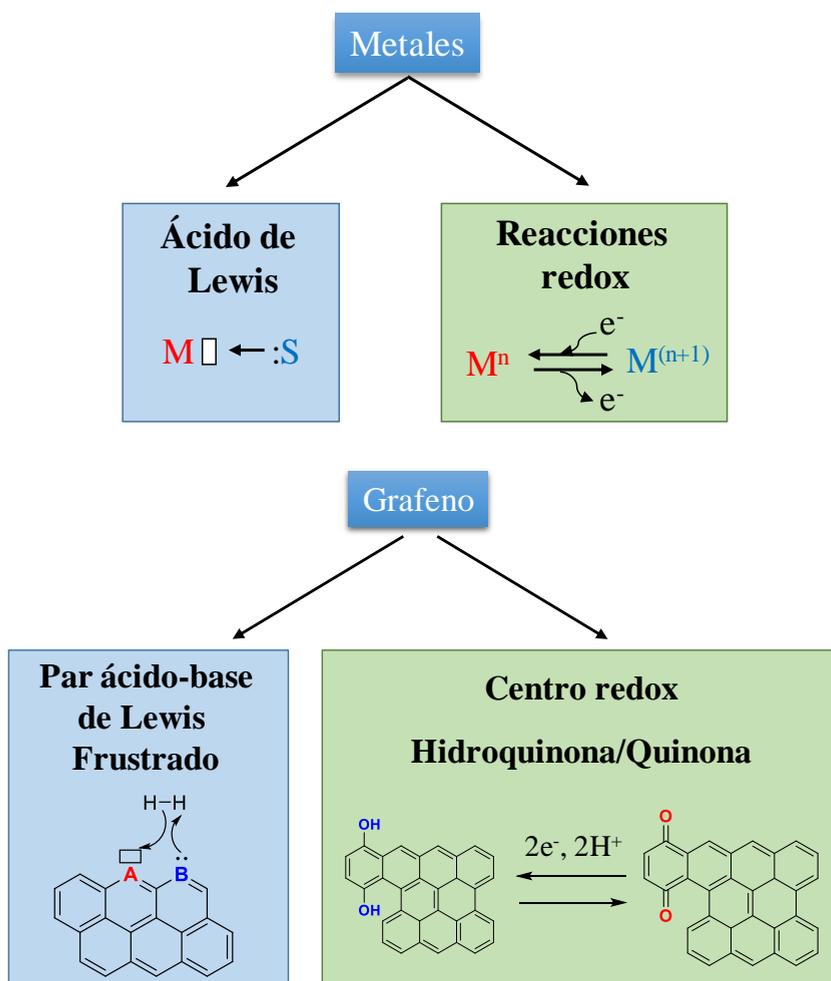
de centros activos.<sup>92,93</sup> Aunque los nanotubos de carbono y el grafeno son materiales muy relacionados, la elevada dificultad de preparación de los nanotubos de carbono y la presencia en ellos de metales empleados en su síntesis ha hecho difícil el avance del campo de la carbocatálisis mediante el empleo de nanotubos de carbono. En contraste, el grafeno se puede obtener, tal como se ha indicado anteriormente, por diferentes procesos en cantidades de gramos o superiores, siendo posible, además, la introducción de heteroátomos. Por otra parte, tal como se ha indicado también anteriormente, el grafeno se puede obtener a partir de desechos de biomasa y por tanto su empleo en catálisis constituiría un claro ejemplo de economía circular con valorización de residuos y sostenibilidad.

Mientras que el grafeno ideal ha demostrado ser inactivo para promover reacciones químicas en la mayoría de los casos, la presencia de defectos permite el empleo de grafenos defectuosos como catalizadores. Un claro ejemplo lo constituye las vacantes de carbono y agujeros en las láminas que junto con la periferia de las láminas de grafeno, hacen posible la existencia de “*dangling bonds*” donde existen electrones desapareados que pueden promover procesos radicalarios y especialmente reacciones de oxidación aeróbica. De hecho, la primera reacción descrita en el 2010 por Bielawski y colaboradores empleando OG como catalizador fue la oxidación aeróbica de alcoholes e hidrocarburos bencílicos.<sup>87,88,94</sup> La Figura 1.15, muestra algunos de los tipos de defectos que se encuentran en el grafeno y que han sido descritos como centros catalíticos en reacciones orgánicas.



**Figura 1.15.** Tipos de defectos que se pueden encontrar en el grafeno que pueden actuar como centros catalíticos en reacciones orgánicas.

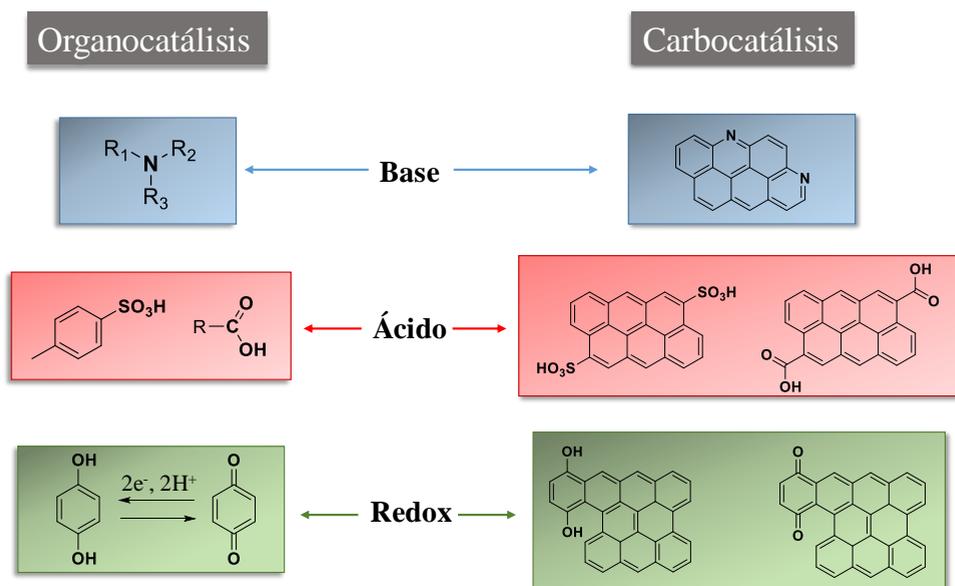
De forma general se puede resumir que la catálisis por metales de transición, que como se ha indicado anteriormente constituye la base de la mayoría de los procesos en la industria química actualmente, pueden actuar como ácidos de Lewis o como centros redox. El grafeno puede también actuar en reacciones redox cuando presenta subestructuras oxigenadas o de otro tipo que definen unidades tipo quinona o hidroquinona. Las quinonas e hidroquinonas son conocidas desde 1950 como reactivos orgánicos de multitud de procesos de oxidación y reducción. Por otra parte, las vacantes de oxígeno y heteroátomos, tales como boro, pueden crear centros ácidos en el grafeno. La presencia de nitrógeno de tipo piridínico permite introducir centros básicos en el material, siendo de hecho la piridina uno de los catalizadores orgánicos más ampliamente utilizados. Más aún, la combinación de centros ácidos y bases a una distancia fija relativamente próxima, pero sin interactuar entre ellos (entre 1 y 3 nm) da lugar a la creación de centros ácido-base de Lewis frustrados que han sido descritos como capaces de activar moléculas muy estables como el  $H_2$  o el  $CO_2$ .<sup>89,95-98</sup> El Esquema 1.13 ilustra el paralelismo existente entre la catálisis por metales de transición y la que se podría conseguir con materiales gráfenicos si estuvieran presentes los centros adecuados.



**Esquema 1.13.** Paralelismo entre la catálisis por metales de transición y la que se podría conseguir con materiales gráficos si estuvieran presentes los centros adecuados.

El desarrollo de la carbocatálisis ha permitido inmediatamente establecer un paralelismo con otra disciplina muy relacionada y que también ha atraído considerable interés a partir de los años 90 como es la organocatálisis.<sup>99-101</sup> La organocatálisis está dominada por el empleo de aminas orgánicas como bases de Brønsted,<sup>102</sup> ácidos carboxílicos, sulfónicos y de otros tipos como ácidos de Brønsted,<sup>102</sup> quinonas-hidroquinonas como catalizadores,<sup>103</sup> o reactivos redox, y más actualmente, pares ácido-base de Lewis frustrados en moléculas pequeñas.<sup>95-</sup>

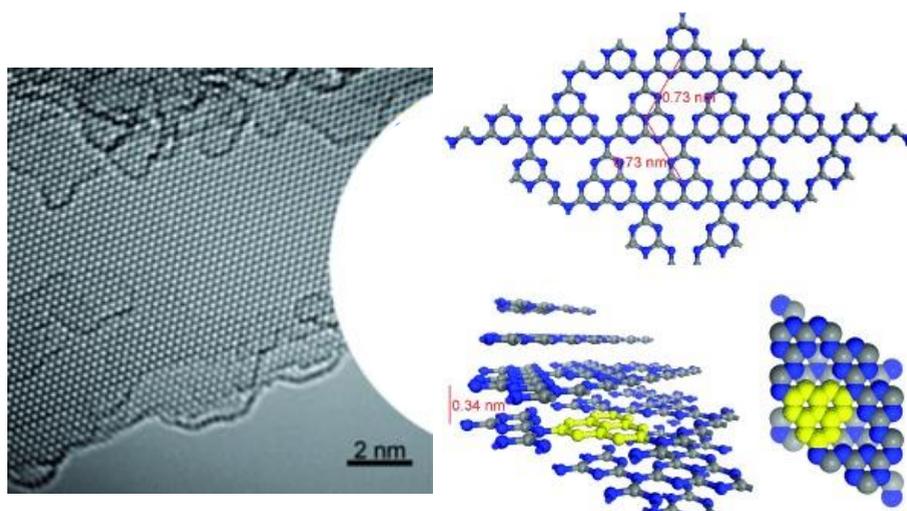
<sup>98,104</sup> Todos estos centros se pueden imaginar también como existentes en las láminas de grafeno dónde además la presencia de enlaces insaturados sería análoga a la catálisis empleando radicales orgánicos estables como el TEMPO. El Esquema 1.14 ilustra el paralelismo entre la carbocatálisis y la organocatálisis que está llevando a una unificación entre ambas disciplinas.



**Esquema 1.14.** Paralelismo entre los centros catalíticos empleados en organocatálisis con los que se pueden encontrar en grafenos defectuosos.

Obviamente, la diferencia fundamental entre ambas es el empleo de moléculas con estructura definida en un caso y de materiales que son fácilmente recuperables, pero de difícil preparación cuando se requiere un único tipo de centro (*single site*) en el otro caso. Por lo tanto, ambas disciplinas presentan ventajas e inconvenientes, aunque los conceptos en una de ellas pueden trasladarse fácilmente a la otra. Quizás, una característica única del grafeno con respecto a la organocatálisis, es que existen ciertos procesos catalíticos que derivan de las propiedades colectivas electrónicas del grafeno relacionadas con el nivel de Fermi del material y la situación y población de las bandas de conducción y valencia. Así, por ejemplo, la presencia de aditivos que modifiquen la densidad electrónica del G al formar asociaciones

intermoleculares fuertes aumenta la capacidad de oxidación de materiales grafénicos al igual que lo hace la introducción de heteroátomos más electronegativos que el carbono. En este sentido el nitruro de carbono ( $C_3N_4$ ) ampliamente estudiado por Antonietti como catalizador, constituye un ejemplo limite donde el porcentaje de nitrógeno es tan elevado que aumenta la actividad del material en procesos de oxidación. La Figura 1.16 representa la estructura del  $C_3N_4$ .



**Figura 1.16.** Estructura propuesta para  $C_3N_4$  formada por unidades de heptacina (resaltada en amarillo) así como una imagen de HRTEM donde se observa la cristalinidad del material.<sup>105,106</sup>

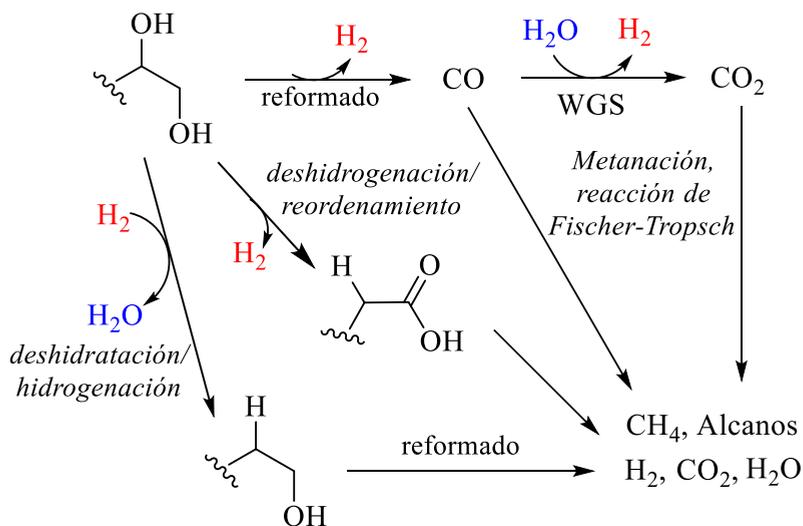
El estado actual de desarrollo de la carbocatálisis, incluyendo los tipos de reacciones orgánicas e inorgánicas que pueden ser activadas por el grafeno y materiales relacionados, la naturaleza de los centros catalíticos descritos en el grafeno y la unificación entre organocatálisis y carbocatálisis así como la importancia de los defectos, ha sido revisada recientemente por nuestro grupo así como por otros grupos de investigación en una serie de publicaciones donde se describe con mucho mayor detalle los objetivos y logros de esta disciplina.<sup>34,81,92</sup> Conviene comentar que una de las ventajas de los grafenos como catalizadores es su elevada área superficial y su fácil dispersabilidad en medio líquido dando lugar a suspensiones con apariencia de tintas, pero donde el catalizador perfectamente suspendido de forma homogénea puede ser recuperado la final de la reacción para ser reutilizado y es

convenientemente separado de los productos mediante simple filtración o centrifugación a altas revoluciones. Estas características, fácil dispersabilidad con apariencia de medio homogéneo, que son propias de la catálisis homogénea, junto con la fácil separación de la mezcla de reacción que es típica de la catálisis heterogénea, hace que el empleo de grafenos posea características de ambas disciplinas, tanto de la catálisis homogénea como de la heterogénea, hecho que ha llevado a acuñar diferentes términos siendo el de catálisis “pseudohomogénea” uno de los preferidos por nuestro grupo.

Como se describe en las publicaciones recientes, el objetivo del área, es el desarrollo de un proceso industrial que emplee grafeno como catalizador, hito que constituiría una prueba convincente de que el empleo de grafeno como catalizador es más ventajoso que el de cualquier otra alternativa. A fin de conseguir este objetivo, una estrategia que es considerada más viable, es el implementar grafeno como catalizador de procesos nuevos que actualmente se encuentran en fase de estudio y desarrollo, pero que se propone como industrializables a corto o medio plazo. Un área donde existen multitud de estos procesos, todavía no llevados a cabo a escala industrial, pero con evidente interés en llegar a convertirse en procesos a gran escala es la transformación de la biomasa. La federación europea de industrias químicas ha elaborado varios memoranda donde se han establecido objetivos, en torno al 25 % de contribución de la biomasa al total de la industria química, reemplazando el uso de petróleo y otros materiales fósiles no renovables. El conseguir estos objetivos significará el desarrollo de nuevos procesos industriales que tendrán la biomasa como materia de partida, requiriendo nuevos catalizadores para ellos. Esta situación es más ventajosa que el intentar cambiar procesos actualmente establecidos donde el “payback” de la tecnología y el elevado coste de la inversión que llevaría asociado cualquier cambio, y especialmente el cambio de catalizador, hace inviable o muy difícil la introducción de modificaciones en la naturaleza del proceso.

En los Capítulos 6 y 7 de la tesis se describirán los estudios llevados a cabo en la presente tesis doctoral para desarrollar grafenos defectuosos y grafenos dopados como carbocatalizadores para el reformado en fase acuosa de carbohidratos. En los procesos de transformación de la biomasa, la celulosa, que es el biopolímero más abundante, constituirá la principal materia prima. Los procesos a partir de la celulosa se inician todos con su hidrólisis y la obtención de glucosa, que posteriormente puede sufrir diferentes transformaciones. Tanto en la separación de la celulosa del resto de componentes de la biomasa, como en la despolimerización por hidrólisis,

se forman residuos acuosos, ya no utilizables como fuente de materia prima debido a su complejidad y a la falta de un componente principal con valor y que contienen cantidades significativas de carbohidratos. Dumesic y colaboradores, propusieron que estos residuos podrían servir para la generación de hidrógeno como combustible, mediante un proceso de reformado en la misma disolución acuosa en la que se encuentran (Esquema 1.15, reacción de APR, de sus siglas en inglés; *aqueous phase reforming*).<sup>107</sup>



**Esquema 1.15.** Diferentes etapas y caminos que se dan en la reacción de reformado de hidrocarburos oxigenados en fase acuosa (APR) para obtener  $H_2$  y  $CO_2$ .

En el trabajo original se empleó Pt como catalizador, situación que tal como se ha comentado, no es la más adecuada desde el punto de vista de la sostenibilidad.<sup>108-111</sup> En la presente tesis doctoral hemos considerado que esta reacción merece ser objeto de estudio empleado grafenos como catalizadores. La principal razón para ello es que estas mezclas complejas contienen caramelos, huminas, polioles y otros tipos de compuestos que hacen difícil y costosa la recuperación del catalizador y donde además se favorece el lixiviado de los metales por formación de complejos metálicos muy estables con los componentes de estas mezclas. Frente a ello, el empleo de grafeno, material renovable y potencialmente de bajo coste, el cual podría actuar como catalizador del reformado, no haría necesaria la recuperación del

catalizador ya que, por tratarse de material orgánico, podría someterse a combustión con el resto de residuos generados.

Los estudios en el área del APR se han llevado a cabo en la mayoría de los casos empleando dioles y polioles modelo, dada la dificultad de conseguir las muestras reales que resultarían en los procesos industriales.<sup>110,112,113</sup> También nosotros en el presente estudio hemos empleado moléculas modelo, etilenglicol en el Capítulo 6, y glicerina y glucosa en el Capítulo 7, demostrando la viabilidad del empleo de grafenos y comparando las eficiencias alcanzadas con catalizadores libre de metales con las de un catalizador de Pt de referencia.

En otros capítulos de la tesis doctoral se han empleado grafenos como soporte de NPs metálicas. A continuación, la siguiente sección describe el estado del arte del empleo de grafenos como soportes de NPs metálicas.

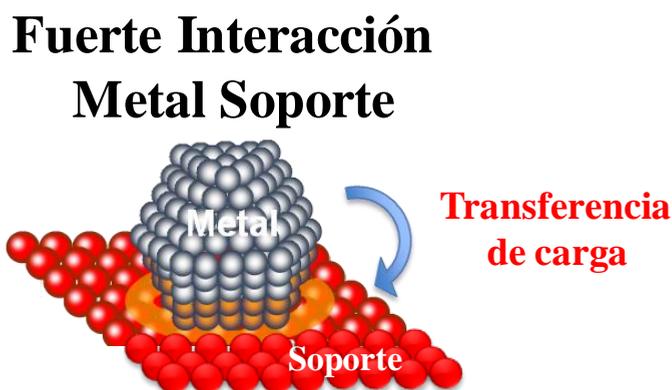
## **1.6. Grafenos como soporte de nanopartículas metálicas**

La mayor parte de trabajos donde se describe el empleo de grafenos en catálisis, estos materiales son usados como soportes de NPs, siendo el empleo directo de grafeno como carbocatalizador un porcentaje de casos muy inferior.<sup>28,34,114,115</sup>

Como se ha descrito anteriormente, existe una gran tradición en catálisis heterogénea donde se emplean carbones activos como soportes de metales.<sup>19,116,117</sup>

El empleo de carbones activos se basa en la gran área superficial que caracteriza a estos materiales, que se encuentra entre 1000 y 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, así como a que las NPs soportadas presentan una estabilidad adecuada frente a su aglomeración y crecimiento de tamaño.<sup>118-120</sup> Conviene mencionar que la actividad catalítica de las NPs metálicas se debe, en gran medida, al elevado porcentaje de átomos superficiales respecto al número total de átomos que se da cuando el tamaño de las partículas se va reduciendo llegando a valores de unos pocos nanómetros. Esto se debe a que los átomos superficiales poseen posiciones de coordinación insaturadas y que, por tanto, se encuentran disponibles para interactuar con sustratos y reactivos. Modelos teóricos y datos experimentales han demostrado que la actividad catalítica de las NPs metálicas deriva, en gran medida, de los átomos presentes en las mismas con una gran insaturación (números de coordinación bajos) que se encuentran en vértices y aristas preferentemente en la superficie.<sup>121-125</sup> Más aún, en muchos casos

se ha propuesto que la actividad catalítica de las NPs metálicas es debida mayoritariamente a estos átomos superficiales insaturados que se encuentran interactuando con el soporte en la periferia de la NPs (Figura 1.17).<sup>126-135</sup>



**Figura 1.17.** Representación de la interacción que se produce entre los átomos superficiales de la nanopartícula metálica con el soporte.

Como consecuencia de la actividad catalítica de estos átomos insaturados y su gran reactividad, las NPs metálicas poseen una elevada energía superficial que hace que tengan una gran tendencia a sufrir aglomeración aumentando su tamaño y disminuyendo el porcentaje de átomos localizados en la superficie externa. Por esto, de forma natural, la mayoría de partículas poseen tamaños en el rango de las micras y en esta situación la actividad catalítica de los metales es muy baja, despreciable en la mayoría de los casos. Un ejemplo paradigmático de la actividad catalítica que se origina en las dimensiones nanométricas y que desaparece cuando el tamaño de la NP aumenta, lo constituye el caso del oro. Haruta demostró que las NPs de Au son un catalizador sumamente eficiente y selectivo para la oxidación de CO a temperatura baja, cuando estas NPs metálicas poseen un tamaño de varios nanómetros y que la actividad desaparece cuando el tamaño de partícula es superior a los 20 nm.<sup>136,137</sup> Tras este estudio seminal a mitad de los años 90, el estudio de la catálisis por oro constituyó un campo de investigación muy activo a final de siglo XX, continuando en la actualidad.<sup>138-141</sup> Se han descrito multitud de ejemplos donde la actividad catalítica del Au se observa únicamente cuando el tamaño de partícula

de este metal es de unos pocos nanómetros y desaparece cuando el tamaño de partícula crece por encima de los 10 nm.<sup>142-145</sup> Por ello, la catálisis por oro constituye uno de los ejemplos más relevantes de nanociencia y nanotecnología, es decir, el estudio de procesos específicos de las NPs que no son observables para partículas de menos tamaño.

Con el fin de estabilizar las dimensiones nanométricas de las NPs metálicas, se han desarrollado dos tipos de estrategias complementarias. Una de ellas se basa en el recubrimiento de las NPs con moléculas que actúan como ligantes, uniéndose a los átomos superficiales y evitando la interacción y agregación de una partícula con otra vecina. El empleo de estos aditivos ligantes, que son típicamente moléculas surfactantes, siendo el octil trimetil amonio y otras sales de amonio cuaternario las más empleadas, permite preparar suspensiones coloidales de NPs de Au estables en gran número de disolventes orgánicos.<sup>146-149</sup>

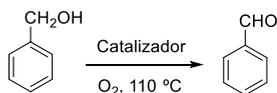
De esta manera se obtienen suspensiones coloidales de NPs metálicas que pueden presentar actividad catalítica. Sin embargo, esta estrategia no ha sido la más preferida, debido a que las condiciones de reacción, que requieren temperaturas elevadas e intercambio de ligando, da lugar a la aglomeración progresiva de las NPs de Au y a su precipitación, mientras que, por otro lado, la recuperación completa del metal en fase coloidal es problemática.

La segunda estrategia consiste en depositar las NPs metálicas sobre un material insoluble en el medio de reacción. Las características de este material para actuar adecuadamente como soporte deben ser al menos dos; una elevada área superficial específica y el establecer una interacción fuerte con la NP metálica. Por ello, todos los materiales que han sido empleados como soporte se caracterizan por su elevada área superficial específica, siendo, bien sólidos inorgánicos, principalmente óxidos metálicos, o bien carbones activos.<sup>118</sup> El empleo de polímeros sintéticos orgánicos, es generalmente mucho menos favorable debido a su menor área. También se han empleado materiales porosos, donde las NPs se encuentran acomodadas en el interior de los canales y cavidades de matrices porosas.<sup>116</sup> La segunda propiedad del material sólido empleado como soporte, debe ser la interacción de la superficie del soporte con el metal, de manera que inmovilice efectivamente la NP y evite el sangrado de los átomos metálicos al medio de reacción, así como la aglomeración de las mismas.<sup>118-120,150</sup>

En vista de estas dos consideraciones, alta área superficial y fuerte interacción, resulta lógico considerar que una evolución del empleo de carbones activos como

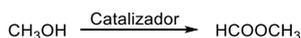
soportes sea el empleo de grafeno. Conviene recordar, que catalizadores como Pt sobre carbón y Pd sobre carbón, son catalizadores comerciales empleados actualmente en un gran número de procesos y, en ellos, la ventaja de que el soporte sea un material de carbono, deriva de la sostenibilidad y la abundancia de este elemento. Como se ha indicado anteriormente, el área superficial específica del grafeno es actualmente solo superada por la de algunos MOFs. Además, también se ha comentado la existencia de una nube  $\pi$  extendida sobre la lámina de grafeno y que, por ejemplo, es responsable de la formación de la estructura del grafito, pero que, además, es adecuada para interactuar con los orbitales  $d$  parcialmente ocupados que caracterizan a todos los metales de transición. Así, se ha visto que el grafeno es un soporte adecuado para NPs metálicas, incluyendo NPs de Pt, Pd, Au, Ru, Ni, Cu, así como sus óxidos.<sup>28,150-152</sup> En algunos casos, su óxido se forma espontáneamente por exposición del material al ambiente, pero se ha demostrado que la transferencia electrónica que conlleva el establecimiento de la interacción  $\pi$ - $d$  grafeno-metal ayuda en muchos casos a estabilizar el estado metálico del metal por donación de densidad electrónica del G al metal. Las características del grafeno, particularmente, elevada área superficial, orbital  $\pi$ -extendido disponible para interacción y la facilidad de dispersión en fases líquidas, determina que existan gran número de estudios en la literatura mostrando que la actividad catalítica de las NPs metálicas y de óxidos metálicos soportadas sobre grafeno es más elevada que la que se consigue cuando NPs de este mismo metal, con tamaño similar y la misma carga, se soporta en otro tipo de materiales incluyendo carbones activos, nanotubos de carbono de pared única o múltiple, óxidos metálicos de elevada área, etc (Esquema 1.16).<sup>150,153-157</sup>

## (a) Oxidación aeróbica de bencil alcohol



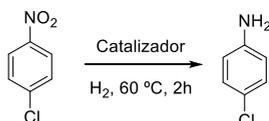
Catalizador	TOF ( $h^{-1}$ )
Pd/rGO	30137
Pd/GO	15017
Pd/AC	11267
Pd/CNTs	6910

## (b) Oxidación aeróbica de metanol a metanoato de metilo



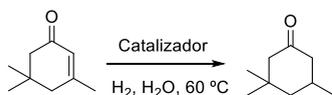
Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)	TOF ( $h^{-1}$ )
Au <sub>1</sub> -Pd <sub>2</sub> /rGO	90	100	0.377
Au <sub>1</sub> -Pd <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	41	0.011
Au <sub>1</sub> -Pd <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	34	20	0.002
Au <sub>1</sub> -Pd <sub>2</sub> /CNTs	17	100	0.072

## (c) Reducción de 4-cloronitrobenceno a 4-cloroanilina



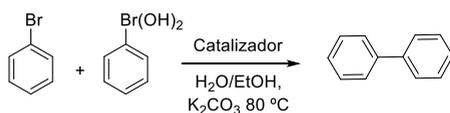
Catalizador	Conversión (%)	TOF ( $h^{-1}$ )
Ru/rGO	100	420
Ru/AC	22	-

## (d) Reacción de hidrogenación de isoforona



Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)	TOF ( $h^{-1}$ )
Pd/rGO	99	93	158465
Pd/AC	9	99	-
Pd/Grafito	35	84	-
Pd/SiO <sub>2</sub>	7.4	99	-

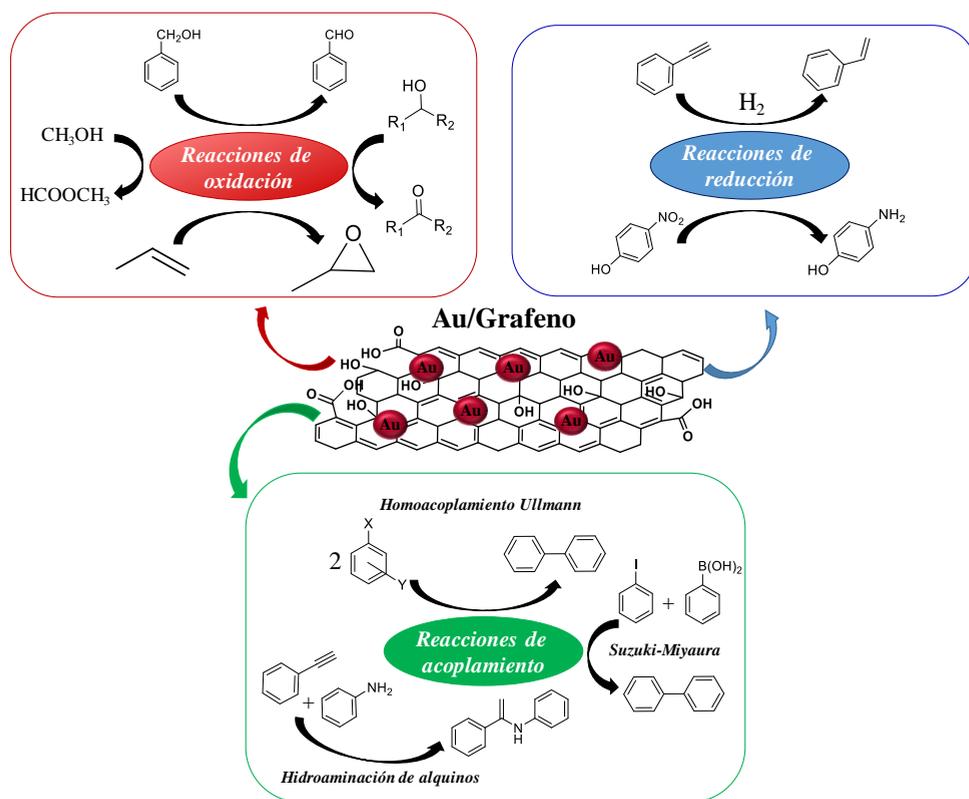
## (e) Reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura



Catalizador	Rendimiento (%)	TON
Pd/rGO	100	300000
Pd/Óxido de grafito	35	-
Pd <sup>2+</sup> /GO	13	-

**Esquema 1.16.** Diferentes tipos de reacciones catalizadas por NPs metálicas soportadas sobre grafeno presentando una mayor actividad catalítica respecto a las mismas NPs sobre otros soportes. (a) Oxidación aeróbica de bencil alcohol,<sup>156</sup> (b) oxidación aeróbica de metanol a metanoato de metilo,<sup>158</sup> (c) reducción de 4-cloronitrobenceno a 4-cloroanilina,<sup>159</sup> (d) hidrogenación de isoforona<sup>160</sup> y (e) acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura.<sup>161</sup>

En algunos casos se ha llegado a proponer que el grafeno produce una sinergia en la catálisis de las partículas metálicas, que deriva de la adsorción de sustratos, principalmente los que son aromáticos y establecen interacciones  $\pi$ - $\pi$ , produciéndose un efecto de concentración de estos sustratos en las proximidades de las NPs metálicas. En otros casos, esta sinergia se ha propuesto que deriva de la transferencia de densidad electrónica entre el grafeno y las NPs metálicas, dando o recibiendo densidad electrónica. Entre los numerosos ejemplos que han sido estudiados, a pesar del corto periodo de tiempo que ha transcurrido desde que los grafenos están recibiendo atención, destacan reacciones de acoplamiento cruzado C-C, por ejemplo, con NPs de Pd o incluso con NPs de Au. Así, se ha descrito que, mientras las NPs de Au no son muy eficientes para promover acoplamientos cruzados tipo Suzuki, cuando NPs de este metal se encuentran sobre óxidos metálicos, las NPs de Au soportadas en grafeno catalizan este tipo de acoplamiento con una eficiencia tan elevada, que incluso cataliza el acoplamiento de cloruros de arilo, que son los sustratos menos reactivos en la reacción de Suzuki debido a la mayor fortaleza del enlace C-Cl que debe ser sustituido durante la reacción. Así, mientras que el empleo de cloruros de arilo, como sustratos del acoplamiento, es más conveniente desde el punto de vista de la disponibilidad y precio de estos compuestos, gran número de reacciones de Suzuki se llevan a cabo con los correspondientes bromuros e incluso ioduros debido a su mayor reactividad. No es este el caso cuando el catalizador son NPs de Au soportadas sobre grafeno, que permite conseguir elevados rendimientos al correspondiente producto de acoplamiento incluso empleando clorobenceno y otros reactivos clorados. Las NPs metálicas soportadas sobre G han demostrado también ser mejores catalizadores que otras alternativas, empleando otros soportes, en reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos, cadenas laterales en hidrocarburos aromáticos y cicloalcanos, entre otras.<sup>156,157,162,163</sup> NPs metálicas soportadas sobre grafeno, son también los catalizadores más eficientes para reacciones de reducción y para reacciones de liberación de H<sub>2</sub> bajo demanda utilizando, por ejemplo, aminoborano y otro tipo de compuestos únicos que almacenan H<sub>2</sub>, como por ejemplo el ácido fórmico.<sup>159,160,164-167</sup> El Esquema 1.17 resume algunas reacciones que pueden ser catalizadas por NPs de Au soportadas en grafenos.<sup>154,168-172</sup>

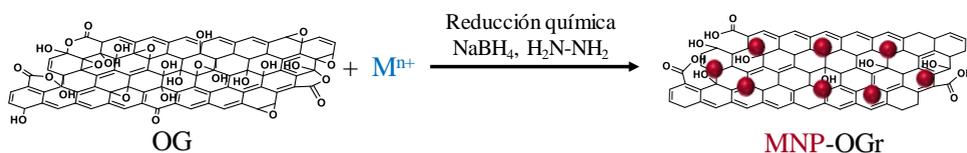


**Esquema 1.17.** Resumen de algunas de las reacciones más relevantes que pueden ser catalizadas por oro sobre grafeno (Au/G).

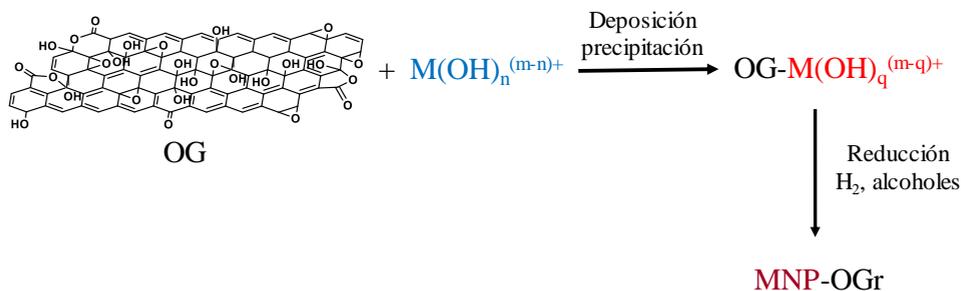
Un punto importante, al cual no se le ha dedicado generalmente el interés necesario, es la forma de preparación del material y el procedimiento por el cual las NPs metálicas son adsorbidas en el grafeno. En la mayoría de los casos descritos en la literatura, NPs metálicas previamente formadas a partir de reducción de sales metálicas son adsorbidas en grafenos previamente dispersados en el mismo medio.<sup>173-176</sup> La generación de NPs metálicas se puede llevar a cabo reduciendo con hidruros metálicos, hidracina o más recientemente calentando en alcoholes. Así, uno de los métodos preferidos para reducción de NPs metálicas, es el denominado método del poliol, en el que se usa etilenglicol, glicerina, u otro alcohol viscoso en presencia de la sal metálica y se calienta el sistema durante un tiempo suficiente como para que la reducción ocurra.<sup>177,178</sup> Un inconveniente evidente de estos métodos de preparación es que la interacción entre la NP y el grafeno no es fuerte,

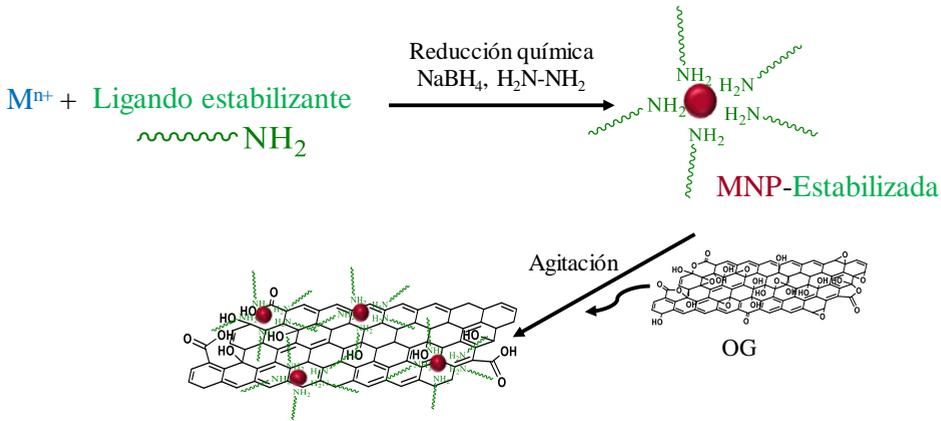
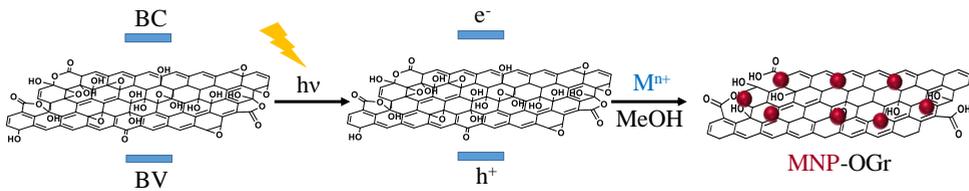
ya que la superficie de la NP contiene siempre moléculas adsorbidas que compiten con la interacción por el grafeno. En otro procedimiento también habitual, pero menos empleado, se adsorben las sales metálicas en OG estableciéndose interacciones *Coulómbicas* entre los grupos carboxilato del OG y los cationes metálicos. La posterior reducción del OG conteniendo los cationes metálicos, da lugar a la generación espontánea de NPs metálicas y de grafeno reducido. Reductores habituales en este caso son, una vez más, la hidracina e hidruros metálicos. El Esquema 1.18 resume algunos de los métodos de preparación descritos hasta la presente tesis doctoral.

(a) Reducción en un paso



(b) Método deposición-precipitación



(c) Proceso en dos etapas(d) Reducción fotoquímica

**Esquema 1.18.** Métodos más relevantes de preparación de NPs metálicas sobre grafeno. (a) Reducción en un paso de una mezcla acuosa de OG con el precursor metálico empleando reductores químicos. (b) Método de preparación equivalente a la deposición-precipitación de la sal metálica sobre el OG, con posterior reducción con  $H_2$  o alcoholes. (c) Proceso en dos etapas, reduciendo primero la sal metálica en presencia de un agente estabilizante para controlar el tamaño de partícula, con una posterior deposición sobre el OG mediante agitación. (d) Reducción fotoquímica irradiando el OG en una disolución acuosa en presencia de un agente sacrificante (MeOH), donde tiene lugar una separación de cargas fotoinducida en el OG que produce la reducción del metal de transición a NPs sobre la superficie de G.

Puesto que una característica común ya indicada de la forma de preparación es la interacción débil entre el grafeno y las NPs metálicas y siempre es deseable aumentar la fuerza de esta interacción, se han descrito artículos donde se introduce un polímero, como, por ejemplo, polianilina o polilisina, que es capaz de interactuar fuertemente tanto con NPs metálicas como con el grafeno,

favoreciendo la adhesión entre los dos componentes. Sin embargo, parece lógico considerar que la actividad catalítica de los materiales que se preparen utilizando polímeros como ligantes se debería ver reducida, debido al recubrimiento de la superficie de la NP y del grafeno por el polímero.

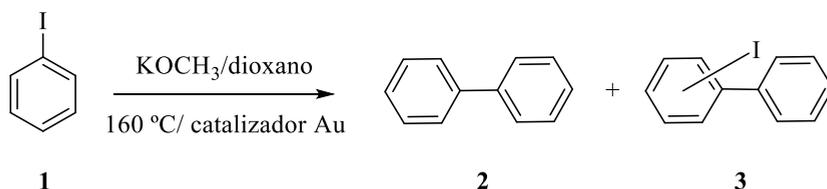
En la presente tesis doctoral se describirá un procedimiento innovador no descrito anteriormente en el que, en una sola etapa, se genera simultáneamente el grafeno y la NP metálica, sin necesidad de ningún reactivo químico y promoviendo el establecimiento de una interacción fuerte entre los dos componentes debido a las altas temperaturas del proceso, que permiten que la NP metálica se genere al mismo tiempo que la estructura del grafeno se va creando.

Además de la interacción fuerte, el método que se describirá dará lugar a NPs metálicas exhibiendo una orientación cristalográfica preferente en sus caras. A este respecto, una de las líneas actuales de investigación en la catálisis por NPs metálicas consiste en determinar la actividad específica de formas cristalográficas definidas donde se expongan ciertas caras cristalográficas.<sup>122,179-181</sup> Como se ha comentado anteriormente, gran parte de la actividad catalítica de las NPs metálicas se debe a átomos localizados en vértices, aristas y periferia con índices de coordinación bajos. También las caras cristalográficas presentan átomos metálicos con diferente grado de coordinación dependiendo de la cara expuesta. En general, la cara 111 es la que posee un índice de coordinación más elevado para átomos metálicos con máximo empaquetamiento cubico centrado en caras. Otras caras con mayores índices poseen los átomos con una menor coordinación y, por tanto, según los modelos teóricos deberían exhibir una mayor actividad catalítica. El control de la morfología y la orientación preferente de las caras de las partículas es un tema de investigación actual. Se han conseguido avances importantes mediante el empleo de agentes ligantes tales como fluoruros o surfactantes. Estos agentes se unen fuertemente a ciertas caras de los cristales durante su crecimiento, impidiendo un crecimiento adicional y favoreciendo de esta manera que parezcan otras caras donde la coordinación del agente ligante no es tan favorable. En cualquier caso, es de interés establecer la actividad catalítica de las NPs metálicas con orientación preferente a fin de conseguir la máxima actividad posible de estos materiales.

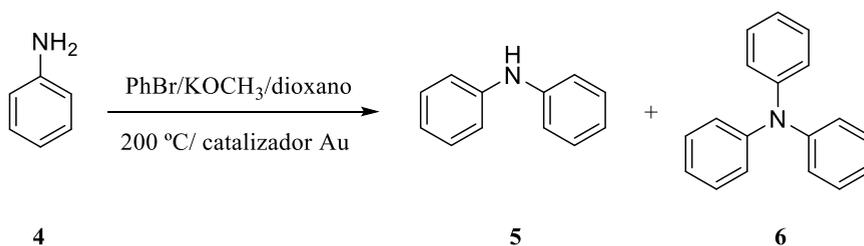
En la presente tesis doctoral, las NPs metálicas soportadas en grafeno cuya preparación se va a describir, serán utilizadas como catalizador en la reacción del reformado en fase acuosa del etilenglicol ya comentada en la sección anterior (Capítulo 5) y en reacciones de acoplamiento cruzado y no cruzado, así como

acoplamiento oxidativo. Las reacciones de acoplamiento cruzado, promovidas por metales tales como el Pd, constituye una de las herramientas más potentes en la síntesis orgánica actual. Ello es debido a la posibilidad de formar enlaces C-C, e incluso en compuestos aromáticos, en condiciones suaves, con elevado rendimiento y siendo compatible con la presencia de una gran diversidad de grupos funcionales que no sufren transformación. En la presente tesis doctoral se llevará a cabo el estudio la actividad catalítica de NPs soportadas en G para la reacción de homoacoplamiento tipo Ullmann del iodobenceno a bifenil, el acoplamiento cruzado C-N de anilina con haluros de arilo, y el acoplamiento oxidativo de benceno a ácido benzoico que se indican en el Esquema 1.19 y cuyos resultados se comentaran en el Capítulo 3 de a presente tesis.

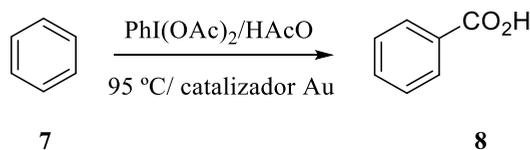
(a)



(b)



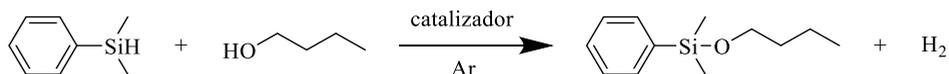
(c)



**Esquema 1.19.** Reacciones estudiadas en el Capítulo 3. (a) Reacción de homoacoplamiento tipo Ullmann del iodobenceno a bifenil, (b) acoplamiento cruzado C-N de anilina con haluros de arilo, y (c) acoplamiento oxidativo de benceno a ácido benzoico.

Además, otra reacción que será objeto de estudio es el acoplamiento deshidrogenante de silanos y alcoholes para dar lugar a alcoxisilanos. Estos alcoxisilanos son reactivos de gran interés en la modificación de superficies y en la preparación de compuestos sililados.

Entre las formas de preparación de alcoxisilanos, una de las más habituales es la reacción de clorosilanos con alcoholes. Aunque esta reacción ocurre a temperatura ambiente en condiciones suaves y en ausencia de catalizador, el proceso da lugar como subproducto a la formación de cloruro de hidrógeno (HCl), además de requerir el empleo de clorosilano, que es altamente reactivo. Como alternativa a este proceso se ha descrito recientemente la formación de alcoxisilanos directamente a partir de silanos mediante al acoplamiento deshidrogenante, requiriéndose en este caso la presencia de un catalizador. El Esquema 1.20 ilustra esta reacción de silanización de alcoholes. Entre los catalizadores que se han descrito se encuentra el Au, y sería de interés desarrollar catalizadores basados en otros metales más abundantes y de menor coste. En la presente tesis doctoral se describirá que la plata soportada sobre grafeno es un catalizador eficiente para este proceso de silanización (Capítulo 4).



**Esquema 1.20.** Reacción de acoplamiento deshidrogenante de silanos y alcoholes para dar lugar a alcoxisilanos.

Por consiguiente, a la vista del estado del arte que se acaba de comentar, donde el G se está empezando a utilizar como carbocatalizador y ya es ampliamente utilizado como soporte de NPs metálicas, la presente tesis doctoral va encaminada a avanzar en estas dos áreas, aplicando grafenos como carbocatalizadores para la reacción de APR de etilenglicol (Capítulo 6), y glicerina y glucosa (Capítulo 7). Actualmente, no existe aún un proceso industrial de APR, y el uso de grafenos bien como carbocatalizadores o bien como soporte de NPs metálicas sería de interés (Capítulo 5). En el caso del empleo de grafeno como soporte de NPs metálicas se van a estudiar tres metales nobles diferentes con el fin de cubrir un rango lo más amplio posible en el desarrollo de una metodología de preparación innovadora y que, como se describirá, da lugar a NPs metálicas con morfología de nanoscamas y con orientación preferente de las caras en el plano cristalográfico 111. Estos carbocatalizadores a base de NPs metálicas soportadas en grafeno se emplearán en reacciones de acoplamiento (Capítulo 3) y silanización de alcoholes (Capítulo 4).

## 1.7. Referencias

- (1) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1913**, 88 (605), 428.
- (2) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, 306 (5696), 666.
- (3) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, 438 (7065), 197.
- (4) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, 102 (30), 10451.
- (5) Tan, J. C.; Cheetham, A. K. Mechanical properties of hybrid inorganic-organic framework materials: establishing fundamental structure-property relationships. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40 (2), 1059.
- (6) Mishra, S. K.; Tripathi, S. N.; Choudhary, V.; Gupta, B. D. SPR based fibre optic ammonia gas sensor utilizing nanocomposite film of PMMA/reduced graphene oxide prepared by in situ polymerization. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, 199 (Supplement C), 190.
- (7) Peigney, A.; Laurent, C.; Flahaut, E.; Bacsá, R. R.; Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* **2001**, 39 (4), 507.
- (8) Park, S.; Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nano* **2009**, 4 (4), 217.
- (9) Ding, W.; Cui, Y.; Li, J.; Yang, Y.; Fang, W. Promoting effect of dual modification of H-ZSM-5 catalyst by alkali treating and Mg doping on catalytic performances for alkylation of benzene with ethanol to ethylbenzene. *RSC Advances* **2014**, 4 (91), 50123.
- (10) Yates, D. J. C. Studies on the surface area of zeolites, as determined by physical adsorption and X-ray crystallography. *Canadian Journal of Chemistry* **1968**, 46 (10), 1695.
- (11) Yang, H. G.; Liu, G.; Qiao, S. Z.; Sun, C. H.; Jin, Y. G.; Smith, S. C.; Zou, J.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q. Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Dominant {001} Facets. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (11), 4078.
- (12) Primo, A.; Marino, T.; Corma, A.; Molinari, R.; García, H. Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting by Minute Amounts of Gold Supported on Nanoparticulate CeO<sub>2</sub> Obtained by a Biopolymer Templating Method. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (18), 6930.
- (13) Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chemical Reviews* **1997**, 97 (6), 2373.
- (14) Burleigh, M. C.; Markowitz, M. A.; Spector, M. S.; Gaber, B. P. Direct Synthesis of Periodic Mesoporous Organosilicas: Functional Incorporation by Co-

- condensation with Organosilanes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (41), 9935.
- (15) Gamby, J.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Fauvarque, J. F.; Chesneau, M. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources* **2001**, *101* (1), 109.
- (16) Latroche, M.; Surblé, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Llewellyn, P. L.; Lee, J.-H.; Chang, J.-S.; Jung, S. H.; Férey, G. Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. *Angewandte Chemie* **2006**, *118* (48), 8407.
- (17) Zheng, Y.; Li, X.; Dutta, P. K. Exploitation of Unique Properties of Zeolites in the Development of Gas Sensors. *Sensors* **2012**, *12* (4), 5170.
- (18) Davis, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* **2002**, *417* (6891), 813.
- (19) Liang, C.; Li, Z.; Dai, S. Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (20), 3696.
- (20) Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (11), 6156.
- (21) Cao, M.; Fu, A.; Wang, Z.; Liu, J.; Kong, N.; Zong, X.; Liu, H.; Gooding, J. J. Electrochemical and Theoretical Study of  $\pi$ – $\pi$  Stacking Interactions between Graphitic Surfaces and Pyrene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (5), 2650.
- (22) Keller, M.; Collière, V.; Reiser, O.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P.; Ouali, A. Pyrene-Tagged Dendritic Catalysts Noncovalently Grafted onto Magnetic Co/C Nanoparticles: An Efficient and Recyclable System for Drug Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (13), 3626.
- (23) Mann, J. A.; Rodríguez-López, J.; Abruña, H. D.; Dichtel, W. R. Multivalent Binding Motifs for the Noncovalent Functionalization of Graphene. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (44), 17614.
- (24) Wittmann, S.; Schätz, A.; Grass, R. N.; Stark, W. J.; Reiser, O. A Recyclable Nanoparticle-Supported Palladium Catalyst for the Hydroxycarbonylation of Aryl Halides in Water. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (10), 1867.
- (25) Xu, Y.; Bai, H.; Lu, G.; Li, C.; Shi, G. Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (18), 5856.
- (26) Sabater, S.; Mata, J. A.; Peris, E. Catalyst Enhancement and Recyclability by Immobilization of Metal Complexes onto Graphene Surface by Noncovalent Interactions. *ACS Catalysis* **2014**, *4* (6), 2038.
- (27) Sabater, S.; Mata, J. A.; Peris, E. Immobilization of Pyrene-Tagged Palladium and Ruthenium Complexes onto Reduced Graphene Oxide: An Efficient and Highly Recyclable Catalyst for Hydrodefluorination. *Organometallics* **2015**, *34* (7), 1186.
- (28) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *312* (Supplement C), 99.
- (29) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat Mater* **2007**, *6* (3), 183.

- (30) Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* **2008**, *146* (9), 351.
- (31) Morozov, S. V.; Novoselov, K. S.; Schedin, F.; Jiang, D.; Firsov, A. A.; Geim, A. K. Two-dimensional electron and hole gases at the surface of graphite. *Physical Review B* **2005**, *72* (20), 201401.
- (32) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81* (1), 109.
- (33) Mali, K. S.; Greenwood, J.; Adisojoso, J.; Phillipson, R.; De Feyter, S. Nanostructuring graphene for controlled and reproducible functionalization. *Nanoscale* **2015**, *7* (5), 1566.
- (34) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (12), 6179.
- (35) Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem* **2009**, *1* (5), 403.
- (36) Li, R.; Wei, Z.; Gou, X.; Xu, W. Phosphorus-doped graphene nanosheets as efficient metal-free oxygen reduction electrocatalysts. *RSC Advances* **2013**, *3* (25), 9978.
- (37) Panchakarla, L. S.; Subrahmanyam, K. S.; Saha, S. K.; Govindaraj, A.; Krishnamurthy, H. R.; Waghmare, U. V.; Rao, C. N. R. Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene. *Advanced Materials* **2009**, *21* (46), 4726.
- (38) Wang, H.; Zhou, Y.; Wu, D.; Liao, L.; Zhao, S.; Peng, H.; Liu, Z. Synthesis of Boron-Doped Graphene Monolayers Using the Sole Solid Feedstock by Chemical Vapor Deposition. *Small* **2013**, *9* (8), 1316.
- (39) Wang, X.; Li, X.; Zhang, L.; Yoon, Y.; Weber, P. K.; Wang, H.; Guo, J.; Dai, H. N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia. *Science* **2009**, *324* (5928), 768.
- (40) Yang, Z.; Yao, Z.; Li, G.; Fang, G.; Nie, H.; Liu, Z.; Zhou, X.; Chen, X. a.; Huang, S. Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction. *ACS Nano* **2012**, *6* (1), 205.
- (41) Duan, X.; Indrawirawan, S.; Sun, H.; Wang, S. Effects of nitrogen-, boron-, and phosphorus-doping or codoping on metal-free graphene catalysis. *Catalysis Today* **2015**, *249* (Supplement C), 184.
- (42) Tang, Y.; Liu, Z.; Dai, X.; Yang, Z.; Chen, W.; Ma, D.; Lu, Z. Theoretical study on the Si-doped graphene as an efficient metal-free catalyst for CO oxidation. *Applied Surface Science* **2014**, *308* (Supplement C), 402.
- (43) Latorre-Sánchez, M.; Primo, A.; Atienzar, P.; Forneli, A.; García, H. p-n Heterojunction of Doped Graphene Films Obtained by Pyrolysis of Biomass Precursors. *Small* **2015**, *11* (8), 970.
- (44) Barrejon, M.; Primo, A.; Gomez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L. G.; Garcia, H.; Langa, F. Covalent functionalization of N-doped graphene by N-alkylation. *Chemical Communications* **2015**, *51* (95), 16916.
- (45) Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E. et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* **2009**, *324* (5932), 1312.

- (46) Lee, Y.; Bae, S.; Jang, H.; Jang, S.; Zhu, S.-E.; Sim, S. H.; Song, Y. I.; Hong, B. H.; Ahn, J.-H. Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films. *Nano Letters* **2010**, *10* (2), 490.
- (47) Mattevi, C.; Kim, H.; Chhowalla, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (10), 3324.
- (48) Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (31), 7640.
- (49) Narita, A.; Wang, X.-Y.; Feng, X.; Mullen, K. New advances in nanographene chemistry. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (18), 6616.
- (50) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (6), 1339.
- (51) SON In Hyuk, L. S. J.; SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD, 2013.
- (52) Zhao, L.; Rim, K. T.; Zhou, H.; He, R.; Heinz, T. F.; Pinczuk, A.; Flynn, G. W.; Pasupathy, A. N. Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene. *Solid State Communications* **2011**, *151* (7), 509.
- (53) Kumar, A.; Lee, C. H. In *Advances in Graphene Science*; Aliofkhaezraei, M., Ed.; InTech: Rijeka, 2013, DOI:10.5772/55728 10.5772/55728.
- (54) Lee; Joo-ho, K. Y.-s., Moon; Chang-youl, Lee; Sung-hee, Lee; Chang-seung; Samsung Electronics Co., Ltd., 2013.
- (55) Lee; Joo-ho (Hwaseong-si, K., Lee; Chang-seung (Yongin-si, KR), Kim; Yong-sung (Namyangju-si, KR), Song; Hyun-jae (Hwaseong-si, KR); Samsung Electronics Co., Ltd.: korea, 2011.
- (56) Fogel, Y.; Zhi, L.; Rouhanipour, A.; Andrienko, D.; Räder, H. J.; Müllen, K. Graphitic Nanoribbons with Dibenzo[e,l]pyrene Repeat Units: Synthesis and Self-Assembly. *Macromolecules* **2009**, *42* (18), 6878.
- (57) Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* **2008**, *24* (19), 10560.
- (58) Bourlinos, A. B.; Georgakilas, V.; Zboril, R.; Steriotis, T. A.; Stubos, A. K. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes. *Small* **2009**, *5* (16), 1841.
- (59) Cai, M.; Thorpe, D.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C. Methods of graphite exfoliation. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (48), 24992.
- (60) Dhakate, S. R.; Chauhan, N.; Sharma, S.; Tawale, J.; Singh, S.; Sahare, P. D.; Mathur, R. B. An approach to produce single and double layer graphene from re-exfoliation of expanded graphite. *Carbon* **2011**, *49* (6), 1946.
- (61) Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nano* **2008**, *3* (9), 563.
- (62) Khan, U.; O'Neill, A.; Lotya, M.; De, S.; Coleman, J. N. High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. *Small* **2010**, *6* (7), 864.
- (63) Khan, U.; Porwal, H.; O'Neill, A.; Nawaz, K.; May, P.; Coleman, J. N. Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration. *Langmuir* **2011**, *27* (15), 9077.

- (64) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Graphene-based composite materials. *Nature* **2006**, *442* (7100), 282.
- (65) Stankovich, S.; Piner, R. D.; Chen, X.; Wu, N.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16* (2), 155.
- (66) Dreyer, D. R.; Ruoff, R. S.; Bielawski, C. W. From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (49), 9336.
- (67) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials* **2010**, *22* (35), 3906.
- (68) Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4806.
- (69) Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1898**, *31* (2), 1481.
- (70) Primo, A.; Atienzar, P.; Sanchez, E.; Maria Delgado, J.; Garcia, H. From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates. *Chemical Communications* **2012**, *48* (74), 9254.
- (71) Primo, A.; Forneli, A.; Corma, A.; García, H. From Biomass Wastes to Highly Efficient CO<sub>2</sub> Adsorbents: Graphitisation of Chitosan and Alginate Biopolymers. *ChemSusChem* **2012**, *5* (11), 2207.
- (72) Delgado Sanchez, J. M. S.-C., Emilio; Atienzar Corvillo, Pedro; Primo Arnau, Ana Maria; Garcia Gomez, Hermenegildo; ABENGOA SOLAR NEW TECH SA: Spain, 2012; Vol. ES 2383356 A1.
- (73) Ana Maria PRIMO ARNAU, H. G. G., Emílio SÁNCHEZ CORTEZÓN, José María DELGADO SÁNCHEZ, ; ABENGOA SOLAR NEW TECH SA: Spain, 2012; Vol. ES2471318 (A1).
- (74) Primo, A.; Sánchez, E.; Delgado, J. M.; García, H. High-yield production of N-doped graphitic platelets by aqueous exfoliation of pyrolyzed chitosan. *Carbon* **2014**, *68* (Supplement C), 777.
- (75) Dhakshinamoorthy, A.; Latorre-Sanchez, M.; Asiri, A. M.; Primo, A.; Garcia, H. Sulphur-doped graphene as metal-free carbocatalysts for the solventless aerobic oxidation of styrenes. *Catalysis Communications* **2015**, *65* (Supplement C), 10.
- (76) Zheng, T.; Xue, J. S.; Dahn, J. R. Lithium Insertion in Hydrogen-Containing Carbonaceous Materials. *Chemistry of Materials* **1996**, *8* (2), 389.
- (77) Ruiz-Hitzky, E.; Darder, M.; Fernandes, F. M.; Zatile, E.; Palomares, F. J.; Aranda, P. Supported Graphene from Natural Resources: Easy Preparation and Applications. *Advanced Materials* **2011**, *23* (44), 5250.
- (78) Kubo, S.; White, R. J.; Yoshizawa, N.; Antonietti, M.; Titirici, M.-M. Ordered Carbohydrate-Derived Porous Carbons. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (22), 4882.

- (79) Zhao, L.; Baccile, N.; Gross, S.; Zhang, Y.; Wei, W.; Sun, Y.; Antonietti, M.; Titirici, M.-M. Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives. *Carbon* **2010**, *48* (13), 3778.
- (80) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (37), 7743.
- (81) Titirici, M.-M.; Antonietti, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (1), 103.
- (82) Lavorato, C.; Primo, A.; Molinari, R.; Garcia, H. N-Doped Graphene Derived from Biomass as a Visible-Light Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water/Methanol Mixtures. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20* (1), 187.
- (83) Dhakshinamoorthy, A.; Primo, A.; Concepcion, P.; Alvaro, M.; Garcia, H. Doped Graphene as a Metal-Free Carbocatalyst for the Selective Aerobic Oxidation of Benzylic Hydrocarbons, Cyclooctane and Styrene. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (23), 7547.
- (84) Latorre-Sánchez, M.; Primo, A.; García, H. P-Doped Graphene Obtained by Pyrolysis of Modified Alginate as a Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water–Methanol Mixtures. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (45), 11813.
- (85) Dhakshinamoorthy, A.; Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Alvaro, M.; Garcia, H. Boron Nitride Nanoplatelets as a Solid Radical Initiator for the Aerobic Oxidation of Thiophenol to Diphenyldisulfide. *Chemcatchem* **2015**, *7* (5), 776.
- (86) Latorre-Sanchez, M.; Esteve-Adell, I.; Primo, A.; Garcia, H. Innovative preparation of MoS<sub>2</sub>-graphene heterostructures based on alginate containing (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> and their photocatalytic activity for H<sub>2</sub> generation. *Carbon* **2015**, *81*, 587.
- (87) Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W. Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry. *Chemical Science* **2011**, *2* (7), 1233.
- (88) Dreyer, D. R.; Jia, H.-P.; Bielawski, C. W. Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (38), 6813.
- (89) Primo, A.; Neatu, F.; Florea, M.; Parvulescu, V.; Garcia, H. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nature Communications* **2014**, *5*, 5291.
- (90) Pyun, J. Graphene Oxide as Catalyst: Application of Carbon Materials beyond Nanotechnology. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (1), 46.
- (91) Su, C.; Loh, K. P. Carbocatalysts: Graphene Oxide and Its Derivatives. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (10), 2275.
- (92) Primo, A.; Parvulescu, V.; Garcia, H. Graphenes as Metal-Free Catalysts with Engineered Active Sites. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (1), 264.
- (93) Wildgoose, G. G.; Banks, C. E.; Compton, R. G. Metal Nanoparticles and Related Materials Supported on Carbon Nanotubes: Methods and Applications. *Small* **2006**, *2* (2), 182.

- (94) Dreyer, D. R.; Jia, H.-P.; Todd, A. D.; Geng, J.; Bielawski, C. W. Graphite oxide: a selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, *9* (21), 7292.
- (95) Stephan, D. W.; Erker, G. Frustrated Lewis Pairs: Metal-free Hydrogen Activation and More. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (1), 46.
- (96) Stephan, D. W. "Frustrated Lewis pairs": a concept for new reactivity and catalysis. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2008**, *6* (9), 1535.
- (97) Stephan, D. W. Frustrated Lewis pairs: a new strategy to small molecule activation and hydrogenation catalysis. *Dalton Transactions* **2009**, DOI:10.1039/B819621D 10.1039/B819621D(17), 3129.
- (98) Hounjet, L. J.; Stephan, D. W. Hydrogenation by Frustrated Lewis Pairs: Main Group Alternatives to Transition Metal Catalysts? *Organic Process Research & Development* **2014**, *18* (3), 385.
- (99) Dalko, P. I.; Moisan, L. In the Golden Age of Organocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (39), 5138.
- (100) MacMillan, D. W. C. The advent and development of organocatalysis. *Nature* **2008**, *455* (7211), 304.
- (101) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (12), 5606.
- (102) List, B.; Yang, J. W. The Organic Approach to Asymmetric Catalysis. *Science* **2006**, *313* (5793), 1584.
- (103) Qin, Y.; Zhang, L.; Lv, J.; Luo, S.; Cheng, J.-P. Bioinspired Organocatalytic Aerobic C–H Oxidation of Amines with an ortho-Quinone Catalyst. *Organic Letters* **2015**, *17* (6), 1469.
- (104) Berkefeld, A.; Piers, W. E.; Parvez, M. Tandem Frustrated Lewis Pair/Tris(pentafluorophenyl)borane-Catalyzed Deoxygenative Hydrosilylation of Carbon Dioxide. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (31), 10660.
- (105) Algara-Siller, G.; Severin, N.; Chong, S. Y.; Björkman, T.; Palgrave, R. G.; Laybourn, A.; Antonietti, M.; Khimiyak, Y. Z.; Krasheninnikov, A. V.; Rabe, J. P. et al. Triazine-Based Graphitic Carbon Nitride: a Two-Dimensional Semiconductor. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (29), 7450.
- (106) Bojdys, M. J.; Müller, J.-O.; Antonietti, M.; Thomas, A. Ionothermal Synthesis of Crystalline, Condensed, Graphitic Carbon Nitride. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14* (27), 8177.
- (107) Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* **2002**, *418* (6901), 964.
- (108) Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *43* (1), 13.
- (109) Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Davda, R. R.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol Over Supported Platinum Catalysts. *Catalysis Letters* **2003**, *88* (1), 1.
- (110) Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *56* (1–2), 171.

- (111) Huber, G. W.; Shabaker, J. W.; Evans, S. T.; Dumesic, J. A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *62* (3–4), 226.
- (112) Huber, G. W.; Dumesic, J. A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today* **2006**, *111* (1), 119.
- (113) Soares, R. R.; Simonetti, D. A.; Dumesic, J. A. Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (24), 3982.
- (114) Xu, C.; Wang, X.; Zhu, J. Graphene - Metal particle nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (50), 19841.
- (115) Li, D.; Kaner, R. B. Graphene-Based Materials. *Science* **2008**, *320* (5880), 1170.
- (116) White, R. J.; Luque, R.; Budarin, V. L.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (2), 481.
- (117) Rodríguez-reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* **1998**, *36* (3), 159.
- (118) Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. *ChemSusChem* **2009**, *2* (1), 18.
- (119) Karimi, B.; Abedi, S.; Clark, J. H.; Budarin, V. Highly Efficient Aerobic Oxidation of Alcohols Using a Recoverable Catalyst: The Role of Mesoporous Channels of SBA-15 in Stabilizing Palladium Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (29), 4776.
- (120) Pan, X.; Bao, X. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2008**, DOI:10.1039/B810994J 10.1039/B810994J(47), 6271.
- (121) Tian, N.; Zhou, Z.-Y.; Sun, S.-G.; Ding, Y.; Wang, Z. L. Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity. *Science* **2007**, *316* (5825), 732.
- (122) Quan, Z.; Wang, Y.; Fang, J. High-Index Faceted Noble Metal Nanocrystals. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (2), 191.
- (123) Zhou, Z.-Y.; Tian, N.; Li, J.-T.; Broadwell, I.; Sun, S.-G. Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (7), 4167.
- (124) Campbell, C. T.; Parker, S. C.; Starr, D. E. The Effect of Size-Dependent Nanoparticle Energetics on Catalyst Sintering. *Science* **2002**, *298* (5594), 811.
- (125) Chiu, C.-Y.; Chung, P.-J.; Lao, K.-U.; Liao, C.-W.; Huang, M. H. Facet-Dependent Catalytic Activity of Gold Nanocubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedra toward 4-Nitroaniline Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (44), 23757.
- (126) Fujita, T.; Guan, P.; McKenna, K.; Lang, X.; Hirata, A.; Zhang, L.; Tokunaga, T.; Arai, S.; Yamamoto, Y.; Tanaka, N. et al. Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold. *Nat Mater* **2012**, *11* (9), 775.
- (127) Munnik, P.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (14), 6687.

- (128) Sonstrom, P.; Baumer, M. Supported colloidal nanoparticles in heterogeneous gas phase catalysis: on the way to tailored catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (43), 19270.
- (129) Moshfegh, A. Z. Nanoparticle catalysts. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, *42* (23), 233001.
- (130) Somorjai, G. A.; Park, J. Y. Molecular Factors of Catalytic Selectivity. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (48), 9212.
- (131) Gracia-Espino, E.; Hu, G.; Shchukarev, A.; Wågberg, T. Understanding the Interface of Six-Shell Cuboctahedral and Icosahedral Palladium Clusters on Reduced Graphene Oxide: Experimental and Theoretical Study. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (18), 6626.
- (132) Granatier, J.; Lazar, P.; Prucek, R.; Šafářová, K.; Zbořil, R.; Otyepka, M.; Hobza, P. Interaction of Graphene and Arenes with Noble Metals. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (26), 14151.
- (133) Schneider, W. B.; Benedikt, U.; Auer, A. A. Interaction of Platinum Nanoparticles with Graphitic Carbon Structures: A Computational Study. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (13), 2984.
- (134) Cuenya, B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (12), 3127.
- (135) Tao, A. R.; Habas, S.; Yang, P. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. *Small* **2008**, *4* (3), 310.
- (136) Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J.; Delmon, B. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Catalysis* **1993**, *144* (1), 175.
- (137) Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today* **1997**, *36* (1), 153.
- (138) Corma, A.; Garcia, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (9), 2096.
- (139) Hashmi, A. S. K.; Hutchings, G. J. Gold Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (47), 7896.
- (140) Miró, J.; del Pozo, C. Fluorine and Gold: A Fruitful Partnership. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (19), 11924.
- (141) Freakley, S. J.; He, Q.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Gold Catalysis: A Reflection on Where We are Now. *Catalysis Letters* **2015**, *145* (1), 71.
- (142) Lopez, N.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T.; Nørskov, J. K. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis* **2004**, *223* (1), 232.
- (143) Rashkeev, S. N.; Lupini, A. R.; Overbury, S. H.; Pennycook, S. J.; Pantelides, S. T. Role of the nanoscale in catalytic CO oxidation by supported Au and Pt nanostructures. *Physical Review B* **2007**, *76* (3), 035438.
- (144) Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Carley, A. F.; Landon, P.; Hutchings, G. J. Identification of Active Gold Nanoclusters on Iron Oxide Supports for CO Oxidation. *Science* **2008**, *321* (5894), 1331.
- (145) Haruta, M. When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles. *The Chemical Record* **2003**, *3* (2), 75.

- (146) Huang, H.; Yang, X. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method. *Carbohydrate Research* **2004**, 339 (15), 2627.
- (147) Nakamoto, M.; Kashiwagi, Y.; Yamamoto, M. Synthesis and size regulation of gold nanoparticles by controlled thermolysis of ammonium gold(I) thiolate in the absence or presence of amines. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358 (14), 4229.
- (148) Shem, P. M.; Sardar, R.; Shumaker-Parry, J. S. One-Step Synthesis of Phosphine-Stabilized Gold Nanoparticles Using the Mild Reducing Agent 9-BBN. *Langmuir* **2009**, 25 (23), 13279.
- (149) Vivek, J. P.; Burgess, I. J. Quaternary Ammonium Bromide Surfactant Adsorption on Low-Index Surfaces of Gold. 1. Au(111). *Langmuir* **2012**, 28 (11), 5031.
- (150) Janowska, I.; Moldovan, M.-S.; Ersen, O.; Bulou, H.; Chizari, K.; Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. High temperature stability of platinum nanoparticles on few-layer graphene investigated by In Situ high resolution transmission electron microscopy. *Nano Research* **2011**, 4 (5), 511.
- (151) Khomyakov, P. A.; Giovannetti, G.; Rusu, P. C.; Brocks, G.; van den Brink, J.; Kelly, P. J. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals. *Physical Review B* **2009**, 79 (19), 195425.
- (152) Zan, R.; Bangert, U.; Ramasse, Q.; Novoselov, K. S. Interaction of Metals with Suspended Graphene Observed by Transmission Electron Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, 3 (7), 953.
- (153) Sarkar, S.; Moser, M. L.; Tian, X.; Zhang, X.; Al-Hadeethi, Y. F.; Haddon, R. C. Metals on Graphene and Carbon Nanotube Surfaces: From Mobile Atoms to Atomtronics to Bulk Metals to Clusters and Catalysts. *Chemistry of Materials* **2014**, 26 (1), 184.
- (154) Pulido, A.; Boronat, M.; Corma, A. Theoretical investigation of gold clusters supported on graphene sheets. *New Journal of Chemistry* **2011**, 35 (10), 2153.
- (155) Wu, S.; He, Q.; Zhou, C.; Qi, X.; Huang, X.; Yin, Z.; Yang, Y.; Zhang, H. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Pt nanoparticles on reduced graphene oxide and their use as a recyclable catalyst. *Nanoscale* **2012**, 4 (7), 2478.
- (156) Wu, G.; Wang, X.; Guan, N.; Li, L. Palladium on graphene as efficient catalyst for solvent-free aerobic oxidation of aromatic alcohols: Role of graphene support. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 136-137 (Supplement C), 177.
- (157) Yu, X.; Huo, Y.; Yang, J.; Chang, S.; Ma, Y.; Huang, W. Reduced graphene oxide supported Au nanoparticles as an efficient catalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohol. *Applied Surface Science* **2013**, 280 (Supplement C), 450.
- (158) Wang, R.; Wu, Z.; Chen, C.; Qin, Z.; Zhu, H.; Wang, G.; Wang, H.; Wu, C.; Dong, W.; Fan, W. et al. Graphene-supported Au-Pd bimetallic nanoparticles with excellent catalytic performance in selective oxidation of methanol to methyl formate. *Chemical Communications* **2013**, 49 (74), 8250.
- (159) Fan, G.-Y.; Huang, W.-J. Synthesis of ruthenium/reduced graphene oxide composites and application for the selective hydrogenation of halonitroaromatics. *Chinese Chemical Letters* **2014**, 25 (2), 359.
- (160) Yang, J.-H.; Ma, D. Graphene-supported Pd nanoparticles: microwave-assisted synthesis and as microwave-active selective hydrogenation catalysts. *RSC Advances* **2013**, 3 (26), 10131.

- (161) Nishina, Y.; Miyata, J.; Kawai, R.; Gotoh, K. Recyclable Pd-graphene catalyst: mechanistic insights into heterogeneous and homogeneous catalysis. *RSC Advances* **2012**, *2* (25), 9380.
- (162) Wang, X.; Song, L.; Yang, H.; Xing, W.; Lu, H.; Hu, Y. Cobalt oxide/graphene composite for highly efficient CO oxidation and its application in reducing the fire hazards of aliphatic polyesters. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (8), 3426.
- (163) Salam, N.; Sinha, A.; Mondal, P.; Roy, A. S.; Jana, N. R.; Islam, S. M. Efficient and reusable graphene-[gamma]-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nano-composite for selective oxidation and one-pot synthesis of 1,2,3-triazole using a green solvent. *RSC Advances* **2013**, *3* (39), 18087.
- (164) Sheng, B.; Hu, L.; Yu, T.; Cao, X.; Gu, H. Highly-dispersed ultrafine Pt nanoparticles on graphene as effective hydrogenation catalysts. *RSC Advances* **2012**, *2* (13), 5520.
- (165) Kılıç, B.; Şencanlı, S.; Metin, Ö. Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by reduced graphene oxide supported monodisperse palladium nanoparticles: High activity and detailed reaction kinetics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *361-362* (Supplement C), 104.
- (166) Li, G.; Nagasawa, H.; Kanezashi, M.; Yoshioka, T.; Tsuru, T. Graphene nanosheets supporting Ru nanoparticles with controlled nanoarchitectures form a high-performance catalyst for CO<sub>x</sub>-free hydrogen production from ammonia. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (24), 9185.
- (167) Ping, Y.; Yan, J.-M.; Wang, Z.-L.; Wang, H.-L.; Jiang, Q. Ag<sub>0.1</sub>-Pd<sub>0.9</sub>/rGO: an efficient catalyst for hydrogen generation from formic acid/sodium formate. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (39), 12188.
- (168) Shao, L.; Huang, X.; Teschner, D.; Zhang, W. Gold Supported on Graphene Oxide: An Active and Selective Catalyst for Phenylacetylene Hydrogenations at Low Temperatures. *ACS Catalysis* **2014**, *4* (7), 2369.
- (169) Liu, W.; Sun, D.; Fu, J.; Yuan, R.; Li, Z. Assembly of evenly distributed Au nanoparticles on thiolated reduced graphene oxide as an active and robust catalyst for hydrogenation of 4-nitroarenes. *RSC Advances* **2014**, *4* (21), 11003.
- (170) Seral-Ascaso, A.; Luquin, A.; Lázaro, M. J.; de la Fuente, G. F.; Laguna, M.; Muñoz, E. Synthesis and application of gold-carbon hybrids as catalysts for the hydroamination of alkynes. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *456* (Supplement C), 88.
- (171) Li, Y.; Fan, X.; Qi, J.; Ji, J.; Wang, S.; Zhang, G.; Zhang, F. Gold nanoparticles-graphene hybrids as active catalysts for Suzuki reaction. *Materials Research Bulletin* **2010**, *45* (10), 1413.
- (172) Movahed, S. K.; Fakharian, M.; Dabiri, M.; Bazgir, A. Gold nanoparticle decorated reduced graphene oxide sheets with high catalytic activity for Ullmann homocoupling. *RSC Advances* **2014**, *4* (10), 5243.
- (173) Choi, Y.; Bae, H. S.; Seo, E.; Jang, S.; Park, K. H.; Kim, B.-S. Hybrid gold nanoparticle-reduced graphene oxide nanosheets as active catalysts for highly efficient reduction of nitroarenes. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (39), 15431.

- (174) Huang, J.; Zhang, L.; Chen, B.; Ji, N.; Chen, F.; Zhang, Y.; Zhang, Z. Nanocomposites of size-controlled gold nanoparticles and graphene oxide: Formation and applications in SERS and catalysis. *Nanoscale* **2010**, *2* (12), 2733.
- (175) Kılıç, B.; Şencanlı, S.; Metin, Ö. Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by reduced graphene oxide supported monodisperse palladium nanoparticles: High activity and detailed reaction kinetics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *361* (Supplement C), 104.
- (176) Metin, Ö.; Kayhan, E.; Özkar, S.; Schneider, J. J. Palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: An efficient and reusable catalyst for the dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (10), 8161.
- (177) Park, B. K.; Jeong, S.; Kim, D.; Moon, J.; Lim, S.; Kim, J. S. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *J. Coll. Inter. Sci.* **2007**, *311*, 417.
- (178) Li, Y.; Gao, W.; Ci, L.; Wang, C.; Ajayan, P. M. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. *Carbon* **2010**, *48* (4), 1124.
- (179) Jana, S. Advances in nanoscale alloys and intermetallics: low temperature solution chemistry synthesis and application in catalysis. *Dalton Transactions* **2015**, *44* (43), 18692.
- (180) Chen, J.; Lim, B.; Lee, E. P.; Xia, Y. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. *Nano Today* **2009**, *4* (1), 81.
- (181) Zhang, L.; Niu, W.; Xu, G. Synthesis and applications of noble metal nanocrystals with high-energy facets. *Nano Today* **2012**, *7* (6), 586.



# **Capítulo 2**

## **Objetivos**



## 2. Objetivos

Teniendo en cuenta la novedad del empleo de grafenos como catalizadores sostenibles libre de metales y la oportunidad que ofrecen procesos químicos nuevos que se van a desarrollar, basados en el empleo de biomasa como fuente de materia prima en sustitución de hidrocarburos fósiles, unos de los objetivos generales de la presente tesis doctoral va a ir encaminado al estudio de la actividad catalítica de grafenos y grafenos dopados, en ausencia de metales, como carbocatalizadores para la reacción de reformado (APR) de polioles. Como se ha indicado en la introducción, la elección de este proceso se basa en la consideración de que, aunque aún no se lleva a cabo a escala industrial, existe un cierto interés por implementar este tipo de procesos a gran escala en un plazo medio de 5-10 años. Por tanto, este proceso ofrece una posibilidad real para el desarrollo de catalizadores eficientes y competitivos que, siendo sostenibles, compitan en términos de actividad y selectividad con aquellos catalizadores que puedan basarse en el empleo de metales nobles y, en particular, con los catalizadores basados en Pt que son los catalizadores más eficientes actualmente.

El segundo objetivo general de la presente tesis doctoral va a consistir en la preparación de partículas metálicas soportadas en grafeno, como catalizadores altamente activos en procesos de interés en síntesis orgánica, intermedios en química fina o en la reacción de APR comentada anteriormente. Se pretende demostrar que es posible la preparación de estas NPs metálicas adsorbidas en grafeno en una sola etapa, a la vez que se introduce una fuerte interacción metal-grafeno, derivada de las altas temperaturas del proceso y de la ausencia de agentes complejantes que interfieran en la superficie externa de las NPs metálicas.

Específicamente, los objetivos de la presente tesis doctoral son los siguientes:

- 1- Preparación de un material consistente en NPs metálicas de oro soportadas sobre grafeno, con una fuerte interacción entre ambos componentes, mediante pirólisis de precursores adecuados basados en polisacáridos naturales conteniendo adsorbidos en sus fibrilas sales de oro. Los materiales que se obtengan se ensayaran como catalizadores en reacciones de acoplamiento que han sido previamente descritas para otros materiales conteniendo oro soportado, en particular, el acoplamiento cruzado de Suzuki y el homoacoplamiento de Ullmann, además del acoplamiento oxidativo de hidrocarburos aromáticos. Se comparará la actividad catalítica

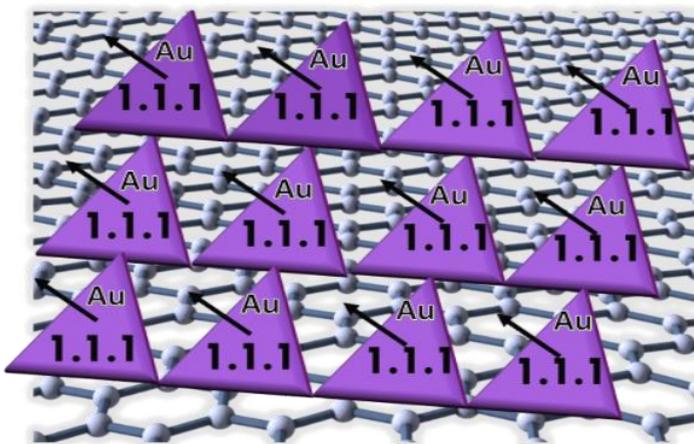
de los nuevos materiales, preparados en una etapa por pirólisis, con otros catalizadores de Au adsorbidos en grafeno y con otros catalizadores descritos en el estado del arte.

- 2- Preparación de NPs de plata sobre grafeno, presentado una fuerte interacción Ag-G, obtenidas en una sola etapa por pirólisis de precursores adecuados. Estos precursores serán polisacáridos naturales conteniendo adsorbidas en sus fibrilas sales de Ag. Los materiales así obtenidos se ensayarán como catalizadores heterogéneos en la reacción de acoplamiento deshidrogenante de silanos y alcoholes, comparando su actividad catalítica con la de otros catalizadores de Ag, u otros metales, que posean actividad en esta reacción.
- 3- Preparación de NPs de platino soportadas sobre grafenos, donde se establezca una fuerte interacción Pt-G y que se obtenga en una sola etapa por pirólisis de precursores. Al igual que en los objetivos anteriores, estos catalizadores de Pt se prepararán a partir de precursores constituidos por polisacáridos naturales conteniendo iones de Pt adsorbidos en sus fibrilas. Se evaluará la actividad catalítica de estos materiales de Pt soportados en grafeno en la reacción de APR de etilenglicol, comparándose con la de otros catalizadores relacionados.
- 4- Estudio de la actividad catalítica de grafenos en la reacción de APR de etilenglicol, determinando el mecanismo de reacción y proponiendo centros activos para la generación de  $H_2$  a partir de biomasa. Se estudiará la estabilidad del material con el reuso y las causas probables de desactivación.
- 5- Evaluación de la actividad catalítica de grafenos dopados en la reacción de APR de la glicerina, determinando el mecanismo de reacción y proponiendo centros activos en el proceso. Asimismo, se procederá a la reutilización del material a fin de establecer su estabilidad en las condiciones de reacción.

En el caso de que se logran los objetivos indicados, se habría contribuido al empleo de grafeno como carbocatalizador en reacciones nuevas de interés en la transformación de la biomasa y en el desarrollo de energías renovables, así como en la preparación de nuevos catalizadores metálicos soportados en grafeno. Los resultados que se esperan conseguir es que los grafenos, en ausencia de metales, poseen actividad deshidrogenante suficiente como para llevar a cabo la generación de  $H_2$  a partir de polioles, a la vez que la preparación de una generación de catalizadores metálicos soportados en grafeno con una actividad catalítica muy superior a la que es conocida en el estado del arte.

# Capítulo 3

## Preparación de nanoescamas de Au orientadas en la cara 111 soportadas en grafeno y su actividad catalítica





### 3.1. Introducción

Como se ha venido comentado en la introducción, el grafeno es uno de los soportes más adecuados de NPs metálicas.<sup>1,2</sup> La mayoría de los ejemplos descritos en la literatura tienen en común el que el proceso de preparación de estos materiales se basa en la deposición de estas NPs metálicas sobre materiales grafénicos previamente obtenidos.<sup>3-7</sup> En el presente capítulo, y en los dos siguientes, se va a describir un procedimiento diferente, e innovador, de preparación de NPs metálicas soportadas sobre grafenos defectuosos en una sola etapa, donde a partir de precursores adecuados se van a formar en el mismo tratamiento las NPs metálicas y el material grafénico.

Por otra parte, tal y como también se ha presentado en la introducción, los modelos teóricos y los relativamente escasos ejemplos experimentales indican que la cara cristalográfica que presentan las NPs metálicas, y específicamente, las NPs de oro, deben exhibir una actividad catalítica diferente, reflejando el diferente grado de coordinación y la disposición de los átomos de oro presentes en la superficie.<sup>8,9</sup> La evidencia experimental para apoyar estas predicciones teóricas ha venido resultando difícil de obtener, debido a la falta de procedimientos experimentales que conduzcan a la síntesis selectiva de NPs metálicas presentando orientación preferente en las caras cristalográficas expuestas.<sup>9-17</sup> Existe, por tanto, un gran interés en desarrollar procedimientos sintéticos que conduzcan, de una forma confiable y reproducible, a la preparación de NPs de Au, y en general de cualquier metal, orientadas.

En el presente capítulo se describirá la preparación de nanoescamas de Au, presentando orientación preferente en la cara 111, soportadas sobre grafeno dopado con nitrógeno. Las dimensiones laterales promedio de estas partículas de Au son de 20 nm y la altura de las mismas se encuentra entre 3 y 4 nm. Las películas de grafeno dopado contienen varias capas de este material. A partir de aquí, este material se denotará como  $\overline{Au}/fl-G$ , donde  $\overline{Au}$  indica que se trata de nanoescamas de Au orientadas en su cara 111, *fl-* corresponde a pocas capas (de las siglas en inglés; “*few-layers*”) y G corresponde a grafeno. Se presentarán datos catalíticos para reacciones de acoplamiento cruzado C-C, C-N y acoplamiento oxidativo de benceno que indican que este material,  $\overline{Au}/fl-G$ , es sumamente activo como catalizador con respecto a un material análogo  $Au/fl-G$ , preparado por otro procedimiento, basado en la adsorción sobre grafeno de NPs de Au.

## 3.2. Resultados y discusión

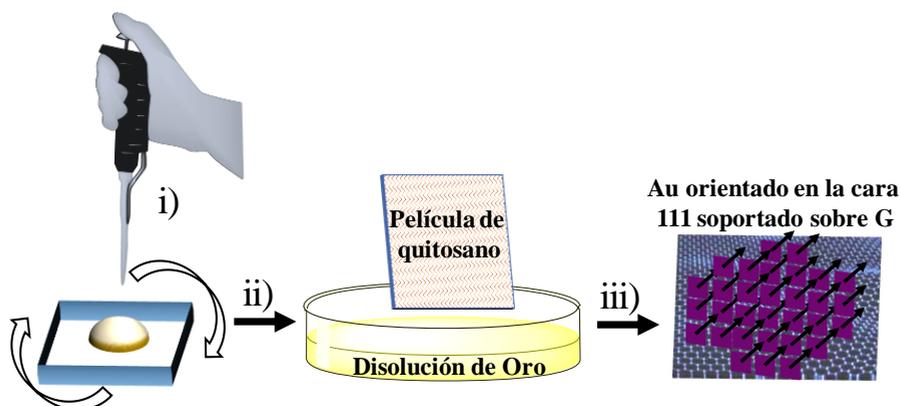
### 3.2.1. Preparación y caracterización de la muestra

La preparación de  $\overline{Au}/fl-G$  se basa en la formación simultánea de  $fl-G$ , correspondiendo a un grafeno dopado con nitrógeno, y las nanoescamas de  $\overline{Au}$ , mediante pirólisis de películas nanométricas sobre cuarzo, bajo atmósfera inerte a 900 °C de un precursor. Esta capa nanométrica precursora consiste en un biopolímero natural, quitosano, que contiene adsorbido  $HAuCl_4$ . En el proceso de pirólisis, el Au (III) sufre una reducción química, dando lugar a átomos de Au (0) que se aglomeran viniendo a resultar NPs de Au. Estas NPs de Au, presentan una morfología de escamas de dimensiones nanométricas, presentando una superficie lateral de dimensiones entre 20 nm hasta los 1000 nm, dependiendo de la carga de Au en el biopolímero precursor.

Trabajos previos de nuestro grupo habían demostrado en 2012, que la pirólisis en atmósfera inerte convierte al quitosano, y a otros polisacáridos filmógenos, en materiales grafénicos que pueden contener heteroátomos.<sup>18</sup> Aparentemente, las fibrilas de quitosano, y los residuos carbonosos en los que se va transformando en el proceso de pirólisis y que finalmente darán lugar a grafeno dopado con nitrógeno, impiden en cada etapa del proceso de pirólisis el crecimiento libre de las NPs de Au, que se van formando simultáneamente durante el tratamiento. Como consecuencia del ambiente reductor (ausencia de oxígeno y presencia de carbono elemental) en las que tiene lugar la síntesis de grafeno, se produce la reducción térmica de Au (III) a Au (0). Por otro lado, la falta de reactividad del Au frente al carbono elemental, ya que es conocido que el Au no forma el correspondiente carburo metálico, y la baja “solubilidad” y miscibilidad de la fase Au y carbono, determinan una separación de fases con la aparición de grafeno por un lado y NPs de Au por otro.<sup>19,20</sup> Mientras gran número de metales dan lugar a los correspondientes carburos metálicos cuando son calentados el metal y el carbono a altas temperaturas, la baja reactividad del Au resulta en una separación de fases conduciendo en un mismo proceso de pirólisis a la formación de grafeno dopado con nitrógeno ((N)G) y NPs de Au. Es importante resaltar que, a pesar de la alta temperatura de pirólisis, el tamaño promedio de las NPs de Au puede ser tan pequeño como 20 nm para aquellas películas donde la carga de Au en el film es baja, en torno a  $ng\ cm^{-2}$ . Además de ser un precursor de (N)G, uno de los puntos clave en la síntesis de  $\overline{Au}/fl-G$ , es la capacidad de las películas de quitosano de adsorber iones metálicos presentes en

disoluciones acuosas debido a la fuerte interacción *Coulómbica* con los grupos amino protonados de las unidades de glucosamina de las fibrilas del polisacárido y los iones metálicos, en el presente caso  $\text{AuCl}_4^-$ .

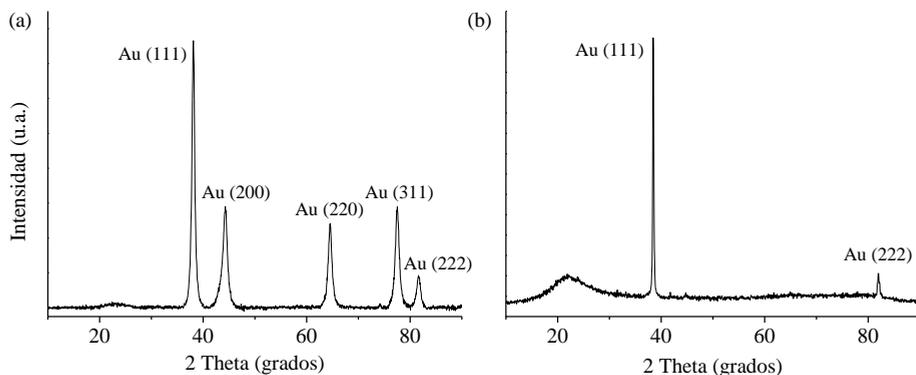
El Esquema 3.1 presenta el procedimiento seguido en la preparación de  $\overline{\text{Au}}/\text{fl-G}$ . La carga de NPs de Au sobre la película de grafeno se puede controlar variando la concentración de  $\text{AuCl}_4^-$  en la disolución acuosa durante el proceso de impregnación de las películas de quitosano depositadas sobre cuarzo. De esta manera, se pudieron conseguir de una forma reproducible contenidos de Au en la película final  $\overline{\text{Au}}/\text{fl-G}$  desde unos pocos  $\text{ng cm}^{-2}$ , hasta  $\mu\text{g cm}^{-2}$ . El procedimiento de preparación fue repetido muchas veces (más de 10), de forma independiente, con idénticos resultados en cuanto a lo orientación de los cristales de Au y exhibiendo datos de caracterización consistentes de una preparación a otra. Este procedimiento de preparación basado en una etapa de pirólisis, que se llevó a cabo en la preparación de  $\overline{\text{Au}}/\text{fl-G}$ , contrasta con otros métodos descritos para la preparación de NPs de Au soportadas sobre grafeno. En la mayoría de los casos, los métodos descritos requieren la preparación previa de  $\text{G}^{1,7,21,22}$  e incluso la modificación mediante funcionalización de la superficie de G para adecuarla a su uso como soporte de NPs de Au.<sup>3,23,24</sup>



**Esquema 3.1.** Procedimiento de preparación de películas de  $\overline{\text{Au}}/\text{fl-G}$ . (i) recubrimiento por giro de un cristal de cuarzo (dimensiones, 2 x 2 cm) con una disolución acuosa de quitosano; (ii) adsorción de  $\text{AuCl}_4^-$  sobre la película nanométrica de quitosano, seguido de (iii) pirólisis bajo atmósfera inerte a 900 °C.

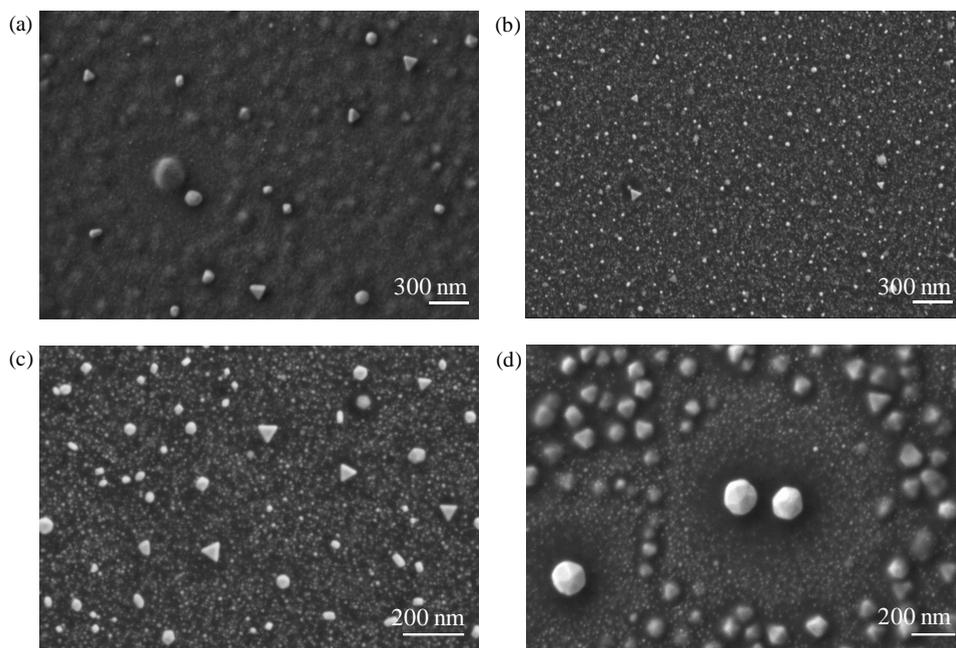
Con el fin de comparar sus actividades catalíticas, se prepararon polvos de un material conteniendo NPs de Au soportadas sobre *fl*-G (Au/*fl*-G), siguiendo un procedimiento basado en la adsorción de NPs de Au previamente formadas, sobre (N)G. Esta muestra de (N)G obtenida a partir del quitosano es de la misma naturaleza que el material presente en  $\overline{Au}/fl$ -G, y es sometida a exfoliación antes de proceder a la adsorción de las NPs de Au. El Capítulo 9 que describe el procedimiento experimental contiene los detalles sobre la preparación de  $\overline{Au}/fl$ -G.

Los modelos de difracción de rayos X de las muestras  $\overline{Au}/fl$ -G (carga de oro 3.2 ng cm<sup>-2</sup>), no presentan ningún pico debido al pequeño espesor de la película y a la baja carga de Au. En contraste, muestras de películas más gruesas conteniendo muchas capas de G (*ml*-G, *ml*: de las siglas en inglés; “*multi-layers*”, espesor mayor a 40 nm) conteniendo Au, presentaron un único pico a 39° asignable a la difracción en el plano 111, acompañado por otro de mucha menor intensidad a 82°, correspondiente a la difracción en el plano 222. Esta difracción 222 acompaña siempre a la difracción en el plano 111, presentando una menor intensidad. La Figura 3.1 muestra la difracción de rayos X de la muestra  $\overline{Au}/ml$ -G (carga de Au 2.4 μg cm<sup>-2</sup>), comparado con el difractograma de la muestra Au/*fl*-G (carga de Au 1 % en peso). Esta última muestra no presenta ninguna orientación preferente y, por tanto, en su modelo de difracción de rayos X aparecen picos que corresponden a cristales cúbicos de Au de acuerdo con la base de datos JCPDS (número 01-1174). Como puede verse en la Figura 3.1, la consecuencia de la formación simultánea de (N)G y NPs de Au, es la orientación de los cristales de las NPs de Au que resultan en el proceso.

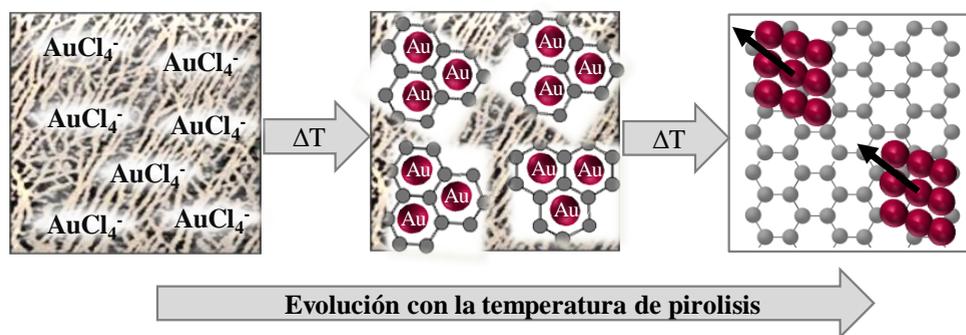


**Figura 3.1.** Patrones de difracción de rayos X para la muestra (a) Au/fl-G (1 % de Au en peso) y (b) Au/ml-G ( $2.4 \mu\text{g cm}^{-2}$ ), con la diferente asignación de los picos cristalográficos. La banda ancha que aparece sobre  $22^\circ$  en la muestra Au/ml-G corresponde a la difracción característica de ml-G.

Entre las posibles razones para justificar el crecimiento preferente de los planos 111 caben mencionar, la combinación de la mayor estabilidad termodinámica de esta cara, junto con el efecto plantilla que podría ejercer el (N)G en el crecimiento de las nanoescamas de Au. Esta última explicación está basada en el mecanismo aceptado para la formación de láminas de G sobre superficies metálicas en el proceso de deposición química de vapor.<sup>19,25,26</sup> En esta síntesis de grafeno se acepta que los átomos de carbono generados en la descomposición de las moléculas gaseosas tales como  $\text{CH}_4$ , comienzan a depositarse sobre la superficie del metal, y los átomos metálicos organizan la geometría hexagonal de la lámina de G en crecimiento que se formaría como réplica de la superficie metálica. En nuestro sistema el proceso sería el reverso, es decir, a medida que las láminas de G se van formando en el proceso de pirólisis a partir de quitosano, los átomos de oro surgiendo de las fibrilas poliméricas se irían colocando sobre la superficie de la lámina de G viniendo a resultar un crecimiento epitaxial de las caras 111 en las nanoescamas de Au a medida que éstas se van formando sobre G. De esta manera, se maximizaría la interacción entre los átomos de Au y G. La Figura 3.2 muestra imágenes sobre la evolución de la muestra a diferentes temperaturas y el Esquema 3.2 ilustra el mecanismo propuesto para la orientación preferente de las nanoescamas de Au basado en el efecto plantilla.

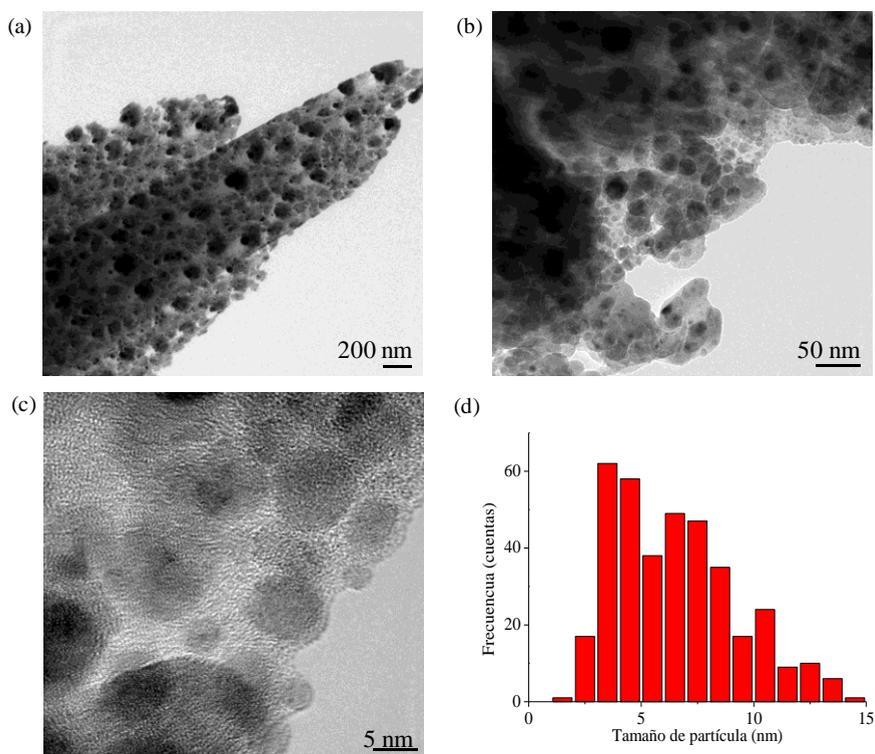


**Figura 3.2.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas para la muestra  $\overline{Au}/fl-G$  cuando la pirólisis se lleva a cabo a diferentes temperaturas: (a) 500, (b) 600, (c) 700 y (d) 900 °C.



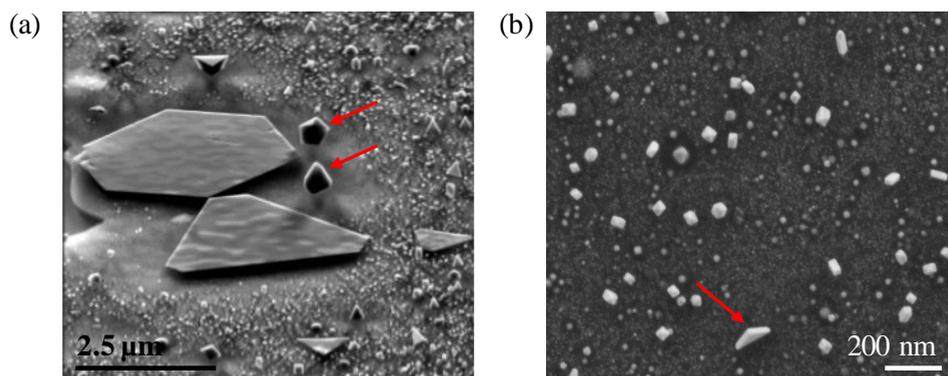
**Esquema 3.2.** Ilustración del mecanismo propuesto para justificar la formación preferente de la cara 111 en las nanoescamas de Au soportadas sobre G, basado en la formación inicial de zonas gráficas que actuarían como plantillas orientando el crecimiento de la cara 111 en las NPs de Au.

Se obtuvo información directa sobre la morfología de los cristales de Au y su orientación preferente en las caras 111, incluso en las muestras donde la carga de Au y el espesor de G no permite obtener difractogramas de rayos X, mediante microscopía electrónica. Las imágenes de TEM de  $\overline{Au}/fl-G$  (tanto para las muestras *fl-* como *ml-*), indicaron que la morfología de los nanocristales de Au corresponde a nanoescamas, donde la distribución de tamaños y las dimensiones promedio dependen de la concentración de  $AuCl_4^-$  en la película de quitosano precursora. Cargas bajas de Au en las películas  $\overline{Au}/fl-G$  tienen un contenido de  $3.2 \text{ ng cm}^{-2}$  ( $16.2 \text{ pmoles cm}^{-2}$ ). Para películas de  $\overline{Au}/fl-G$  con baja carga de oro que no presentan ninguna difracción en rayos X, la dimensión lateral promedio de las nanoescamas determinada por TEM fue alrededor de 8 nm. La Figura 3.3 muestra imágenes de TEM a diferentes magnificaciones para la muestra  $\overline{Au}/fl-G$  con bajo contenido en oro ( $3.2 \text{ ng cm}^{-2}$ ).



**Figura 3.3.** Imágenes de TEM de películas de  $\overline{Au}/fl-G$  ( $3.2 \text{ ng cm}^{-2}$ ) a diferentes magnificaciones (a, b y c). La figura (d) corresponde a la distribución de tamaños de partícula.

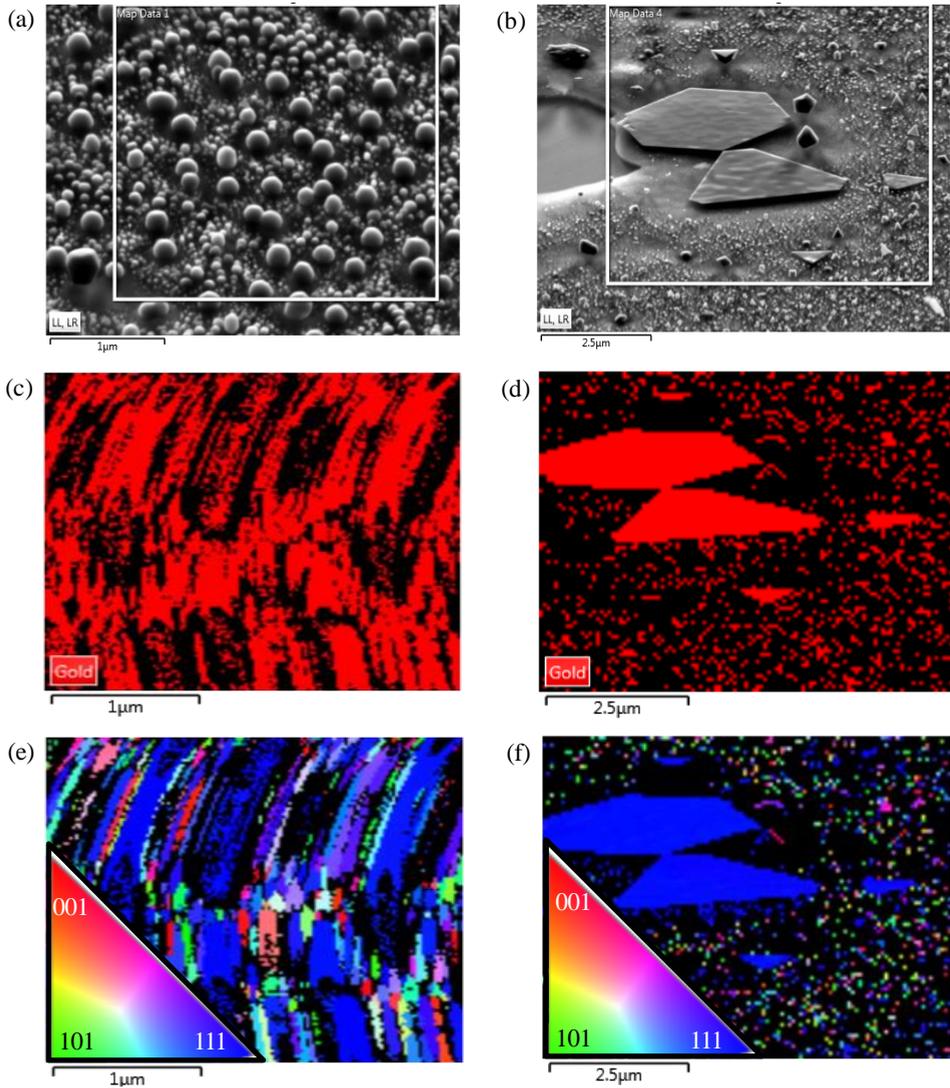
Ocasionalmente, se observó alguna nanoescama levantada sobre la superficie de G, lo que permitió estimar el espesor de estas nanoescamas en torno a un valor de 3-4 nm. La Figura 3.4 muestra imágenes de estas nanoescamas levantadas sobre la lámina de G que han permitido medir el espesor de las mismas. Estos valores de espesor para las nanoescamas de Au fueron confirmados y medidos con mayor exactitud por técnicas de AFM con resolución vertical sub-nanométrica.



**Figura 3.4.** Imágenes de FESEM de películas de  $\overline{Au}/fl-G$  con diferente carga de Au (a)  $2.4 \mu\text{g cm}^{-2}$  y (b)  $3.2 \text{ ng cm}^{-2}$ , donde se observan nanoescamas de Au levantadas (marcadas con una flecha).

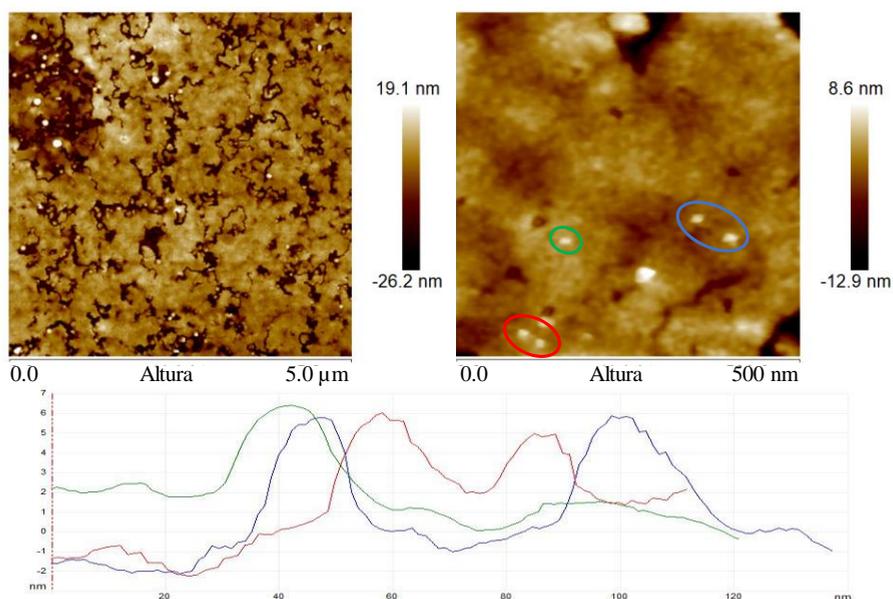
Es digno de hacer notar que estas dimensiones promedio son relativamente pequeñas considerando las altas temperaturas que se emplean en la síntesis de las películas de  $\overline{Au}/fl-G$ , y la tendencia conocida de las NPs de Au a crecer a temperaturas altas por aglomeración de partículas pequeñas. Este tipo de películas con baja carga de Au, así como aquellas otras con una carga mucho mayor de Au, susceptibles de ser estudiadas por rayos X, se midieron por microscopía electrónica de barrido empleando un detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD, se sus siglas en inglés; *Electron BackScatter Diffraction*),<sup>27</sup> midiendo la difracción de Kikuchi<sup>28,29</sup> para áreas de la película relativamente grandes ( $2.5 \mu\text{m}^2$ ). Esta técnica permite conocer las orientaciones individuales de las nanopartículas, a nivel local y punto por punto, pudiendo identificar las fases y distribución de orientaciones de la superficie del material. Estas imágenes de EBSD de Au, muestran la difracción preferente de los planos cristalográficos 111. La Figura 3.5

muestra imágenes de este tipo de difracción en las que se basa la conclusión de la orientación preferente de las caras. Los resultados del estudio por difracción de Kikuchi coinciden con los obtenidos por la técnica de difracción de rayos X para las muestras de mayor espesor  $\overline{Au/ml}$ -G, pero además proporcionan información concluyente para aquellas otras películas que no exhiben difracción de rayos X, y que también presentan orientación preferente en los nanocristales de Au. La comparación de las imágenes de FESEM mostrando la presencia de oro, con aquellas otras de EBSD correspondientes a la cara 111, indica una coincidencia en torno al 90 %, lo que confirma la orientación de los nanocristales de Au. Más aún, estas imágenes también revelan la orientación preferente 001 de los pequeños planos perpendiculares a la superficie 111 de mucha mayor dimensión. Otra observación interesante relacionada con la interacción entre Au y G, es la presencia sobre G de caminos y zonas alrededor de las nanoescamas de Au con un espesor en la lámina significativamente menor. Parecería que la formación de nanoescamas de Au causa la disminución en el número de láminas de G que se forman a su alrededor, posiblemente debido a que las nanoescamas de oro presentan actividad como centros catalíticos mejorando la grafitización del precursor por eliminación de un mayor número de grupos funcionales oxigenados residuales. La migración al azar de los nanocristales de oro sobre las láminas de G resultaría en la aparición y formación de caminos sobre estas láminas.

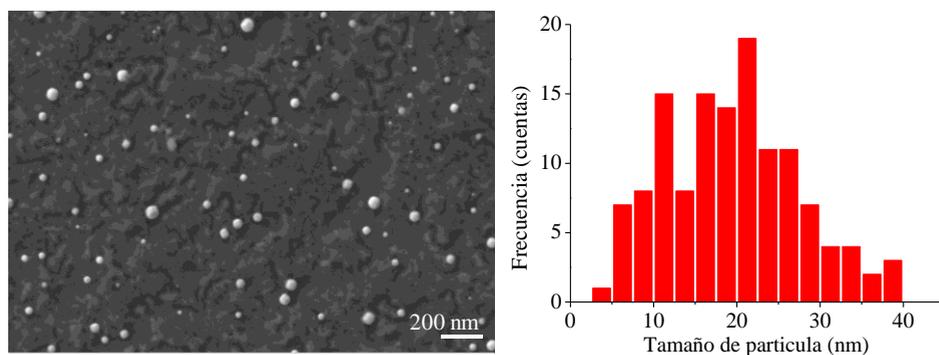


**Figura 3.5.** (a y b) Imágenes de FESEM de películas de  $\overline{Au}/f\text{-G}$  ( $3.2 \text{ ng cm}^{-2}$  y  $2.4 \mu\text{g cm}^{-2}$ ). Las imágenes (c y d) corresponden a los análisis de oro mediante la técnica de EBSD para dos películas distintas de  $\overline{Au}/f\text{-G}$  (carga de oro  $3.2 \text{ ng cm}^{-2}$  y  $2.4 \mu\text{g cm}^{-2}$ ) que muestran la presencia de oro en las zonas indicadas en color rojo. Las imágenes (e) y (f) muestran la orientación de las caras de las nanoescamas donde se indica en color azul la cara 111 y en color rojo los planos 001. Estas imágenes se han obtenido mediante la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) y los triángulos insertados en las imágenes (e) y (f) muestran los códigos de colores para los diferentes planos cristalográficos.

Mediadas de AFM en las películas  $\overline{Au}/fl-G$  también confirman la morfología en forma de nanoescamas de los cristales de Au y su altura uniforme en torno a 3–4 nm. Así, la Figura 3.6 presenta imágenes frontales de películas de  $\overline{Au}/fl-G$ , así como medidas de la altura de nanoescamas de Au distribuidas en un área relativamente grande de la película de  $\overline{Au}/fl-G$ . Cortes en la película permitieron, además, medir el espesor de la capa de G que se encuentra alrededor de 20 nm, aunque, como se ha indicado anteriormente, existen ciertas áreas alrededor de los cristales de Au donde el espesor de G es alrededor de 8 nm. La existencia de ciertos caminos alrededor de las nanoescamas de Au observadas en FESEM, también son visibles en las imágenes frontales de AFM de las películas  $\overline{Au}/fl-G$ , las cuales muestran que la mayoría de las nanoescamas de Au están localizadas en valles de las láminas de G.



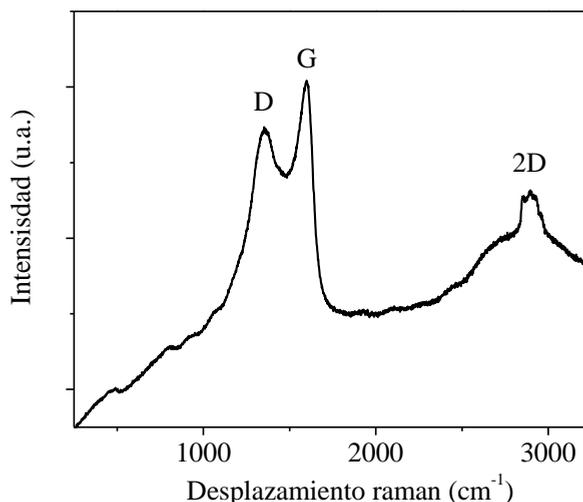
**Figura 3.6.** Imágenes frontales a dos expansiones diferentes, obtenidas mediante la técnica de AFM, para una película de  $\overline{Au}/fl-G$  ( $3.2 \text{ ng cm}^{-2}$ ). El tamaño (altura y dimensiones laterales) de cinco nanoescamas de Au representativas, indicadas por un círculo en la imagen superior derecha, se muestra en la parte inferior de la imagen. Hay que hacer notar que, de acuerdo con la imagen de menor aumento mostrada en la parte superior izquierda, las nanoescamas de Au se encuentran siempre localizadas en valles de las películas de G donde el espesor de G es inferior a 10 nm.



**Figura 3.7.** Imagen FESEM de la película  $\overline{Au}/f\text{-G}$  ( $3.2 \text{ ng cm}^{-2}$ ), con el correspondiente histograma de distribución de tamaño de partícula del Au.

El espectro Raman de la muestra  $\overline{Au}/f\text{-G}$  se presenta en la Figura 3.8. En este espectro se observan las bandas G y D características que aparecen sobre  $1600$  y  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . Estos picos van acompañados de una banda 2D ancha en torno a  $2700 \text{ cm}^{-1}$ . Este espectro Raman está de acuerdo con el descrito para grafenos con defectos obtenidos en la pirólisis del quitosano.<sup>18</sup> La relación de intensidades de la banda G frente a la D ( $I_G/I_D$ ) fue de 1.13, que es un valor muy común para este tipo de grafenos dopados con nitrógeno. El nitrógeno, proviene de las unidades de glucosamina que constituye el quitosano. La presencia de grupos funcionales oxigenados también contribuye a la banda D.<sup>30</sup> Sin embargo, una observación inusual en el espectro Raman fue la presencia de un pico agudo en torno a  $2850 \text{ cm}^{-1}$  que sobresale sobre la banda ancha 2D. La aparición de un pico estrecho 2D se asocia generalmente con muestras de grafeno de 1 o 2 capas.<sup>31,32</sup> Sería posible que este pico agudo 2D, no observado hasta ahora en muestras análogas de (N)G, fuera debido a la influencia que las nanoescamas de Au ejercen sobre la intensidad de los picos Raman de G, haciendo que la película de G en los alrededores de las nanoescamas de Au fuera, por un lado, de menor número de capas, y por otro, aumentando la intensidad Raman de estas zonas debidas al efecto del plasmón de Au (*efecto SERS*).<sup>33-35</sup> Conviene resaltar que la posición de la banda 2D se ha descrito habitualmente a valores por debajo de  $2750 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>23</sup> Otros grupos han observado un desplazamiento análogo al registrado en la Figura 3.8 y lo han atribuido a un proceso de transferencia de carga del grafeno al absorbato.<sup>31</sup> De acuerdo con estos precedentes, la posición anormal de la banda 2D observada para

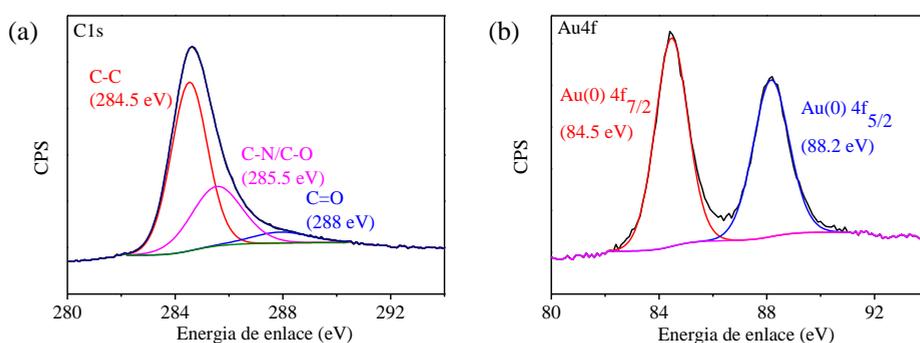
la muestra  $\overline{Au}/fl-G$  desplazada hacia valores más altos, podría ser atribuible a la transferencia de carga desde G a las NPs de Au, reflejando la diferencia en los valores de la función de trabajo (*work function*) de ambos componentes.



**Figura 3.8.** Espectro Raman de la película  $\overline{Au}/fl-G$  ( $3.2 \text{ ng cm}^{-2}$ ). Se observa la presencia de una banda aguda 2D sobresaliendo sobre una banda ancha en torno a  $2850 \text{ cm}^{-1}$ .

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) estableció la composición y distribución de cada elemento en el material, así como los diferentes entornos de coordinación. Como era esperable, las películas de  $\overline{Au}/fl-G$  contienen C (89 % atómico), N (1 % atómico), O (5 % atómico) y Au (4 % atómico). La Figura 3.9 muestra los picos de C1s y de Au4f de XPS de alta resolución medidos para la muestra  $\overline{Au}/fl-G$ . El pico experimental de C1s puede ser descompuesto en tres contribuciones principales de porcentajes 66, 28 y 6 % y que son atribuibles a carbonos de naturaleza grafénica  $sp^2$  (284.5 eV), carbonos enlazados a oxígeno/nitrógeno (C-O/C-N; 285.5 eV) y a grupos  $CO_2H$  (288 eV) respectivamente. El pico correspondiente a niveles internos de Au4f presenta las dos contribuciones esperables debidas a Au4f 5/2 y Au4f 7/2, que se encuentran separados por 3.73 eV y que surgen como consecuencia del acoplamiento spin-

orbital, apareciendo a 88-85 eV respectivamente. La forma del pico experimental del pico Au4f indica que hay un único componente de oro, Au (0), sin ninguna contribución significativa de Au (III). Los valores de energía de enlace de Au4f en la muestra  $\overline{Au}/fl-G$  se encuentran sin embargo, desplazados por 0.4 eV a valores de energía más altos con respecto al valor del oro elemental. Este desplazamiento en la energía de enlace es nuevamente compatible con la existencia de una interacción fuerte Au-G.



**Figura 3.9.** Picos de XPS de alta resolución correspondientes a C1s (a) y Au4f (b), así como los ajustes mejores a los componentes individuales para la muestra  $\overline{Au}/fl-G$  ( $3.2 \text{ ng cm}^{-2}$ ).

### 3.2.2. Actividad catalítica

Las NPs de Au soportadas en diferentes sólidos exhiben una notable actividad catalítica en una serie de reacciones que incluyen oxidaciones selectivas, reducciones y acoplamientos.<sup>36-39</sup> Para evaluar la influencia que la orientación preferente en la cara 111, así como la interacción fuerte metal-soporte ejercen en la actividad catalítica, se estudió el comportamiento de películas de  $\overline{Au}/fl-G$  (placas de cuarzo de  $1 \times 1 \text{ cm}$ ,  $3.2 \text{ ng cm}^{-2}$ ) comparándolo con el de una muestra análoga de  $Au/fl-G$  en la cual las NPs de Au fueron obtenidas por el método del poliol y se depositaron sobre láminas de  $fl-G$  en un porcentaje 0.1 % en peso. El método de reducción con poliol se sabe que da lugar a NPs de Au en torno a 5 nm de tamaño de partícula promedio.<sup>40-42</sup> En la preparación de esta muestra  $Au/fl-G$ , el grafeno se obtuvo por pirólisis de quitosano y posterior exfoliación por ultrasonidos del residuo

carbonoso que se obtiene.<sup>30</sup> Las NPs de Au, previamente generadas en etilenglicol, fueron adsorbidas a continuación sobre una suspensión de *fl*-G. La Figura 3.1 muestra el modelo de difracción de rayos X obtenido para Au/*fl*-G, observándose la presencia de picos de difracción para todos los planos, lo que indica la falta de orientación preferente de los planos cristalográficos en esta muestra. La influencia que la orientación preferente y la fuerte interacción metal-soporte puede jugar en la actividad catalítica del Au, se determinó evaluando la actividad catalítica de las muestras  $\overline{Au}/fl$ -G y Au/*fl*-G para dos tipos de reacciones de acoplamiento generales, como son el homoacoplamiento tipo Ullmann del iodobenceno a bifenil (ecuación 3.1) y el acoplamiento cruzado C-N de anilina con haluros de arilo (ecuación 3.2). También se estudió una tercera reacción correspondiente al acoplamiento oxidativo de benceno a ácido benzoico (ecuación 3.3).

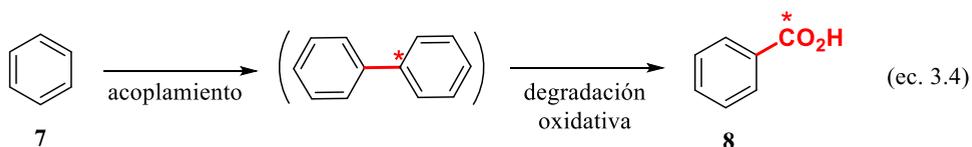
Experimentos de control indicaron que muestras de *fl*-G no poseen ninguna actividad catalítica destacable en comparación con la que presentan aquellas muestras que poseen Au. En contraste, las películas de  $\overline{Au}/fl$ -G sí presentaron una actividad catalítica destacable. Pruebas de filtración en caliente eliminado las placas de  $\overline{Au}/fl$ -G tras 8 h de reacción, mostraron que la conversión de los sustratos se detiene en las tres reacciones objeto de estudio. Más aún, análisis elementales de la fase líquida tras la eliminación de las películas  $\overline{Au}/fl$ -G a tiempos finales de reacción no fueron capaces de detectar la presencia de Au. Cuando la actividad catalítica de la muestra Au/*fl*-G, sin orientación preferente, fue evaluada a relaciones molares Au/sustrato idénticas a las que se dan cuando se emplean películas de  $\overline{Au}/fl$ -G (en torno a  $10^{-9}$ ), no se observó reacción alguna. Sin embargo, para relaciones molares Au/sustrato mayores (alrededor de  $10^{-3}$ ), la actividad de la muestra Au/*fl*-G fue también significativa, no observándose para esta muestra tampoco la existencia de lixiviado de Au del sólido a la disolución. Los resultados de conversión, selectividad y número de ciclos de ambos catalizadores a base de NPs de Au se indican en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Datos de actividad catalítica para las muestras de películas de  $\overline{Au}/fl-G$  y sólidos en dispersión de  $Au/fl-G$ .

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)	TON <sup>c</sup>
<p style="text-align: right;">(ec. 3.1)</p>			
$\overline{Au}/fl-G$	0.3	83 de <b>2</b> 16 de <b>3</b>	$3.7 \times 10^5$
$Au/fl-G$	0.2	100 de <b>2</b>	79
<p style="text-align: right;">(ec. 3.2)</p>			
$\overline{Au}/fl-G$	14.7	95.2 de <b>5</b> 4.8 de <b>6</b>	$9.2 \times 10^6$
$Au/fl-G$	5.1	100 de <b>5</b>	10
<p style="text-align: right;">(ec. 3.3)</p>			
$\overline{Au}/fl-G$	23.9	100	$1.4 \times 10^7$
$Au/fl-G$	35.2	100	21.8

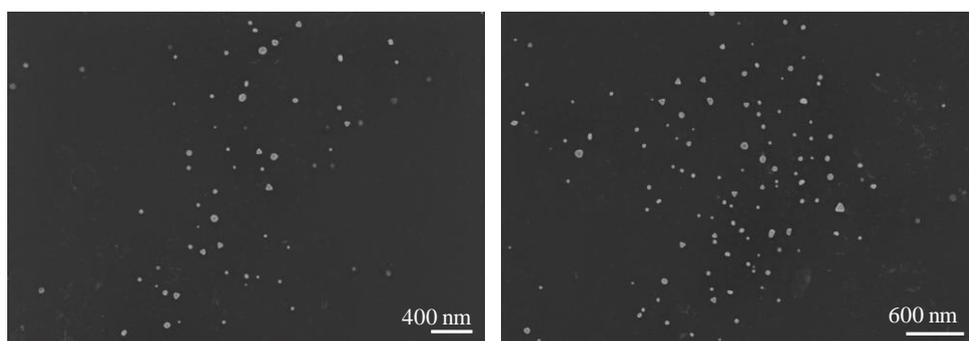
<sup>a</sup>Condiciones de reacción: Iodobenceno (2 mmol), 1,4-dioxano (4 mL), KOCH<sub>3</sub> (2 mmol), temperatura de reacción (160 °C), tiempo 24 h, catalizador (1 película de 1x1 cm de  $\overline{Au}/fl-G$  o 10 mg de  $Au/fl-G$ ). <sup>b</sup>Cuando exactamente la misma cantidad de Au presente en  $\overline{Au}/fl-G$  se usa para  $Au/fl-G$ , no se observa reacción alguna. <sup>c</sup>Condiciones de reacción: Bromobenceno (1.2 mmol), anilina (1 mmol), KOCH<sub>3</sub> (2.1 mmol), 1,4-dioxano (4 mL), temperatura de reacción (200 °C), tiempo 24 h. <sup>d</sup>Condiciones de reacción: Benceno (10 mmol), PhI(OAc)<sub>2</sub> (1 mmol), HOAc (17 mmol), temperatura de reacción (95 °C), tiempo 24 h, catalizador (1 película de 1x1 cm de  $\overline{Au}/fl-G$  o 10 mg de  $Au/fl-G$ ).

El acoplamiento tipo Ullmann del iodobenceno da lugar a bifenilo como producto principal, acompañado por cantidades menores de los isómeros *orto* y *para* del iodobifenilo. De manera análoga, la reacción de anilina y bromobenceno en presencia de base, da lugar a la difenilamina acompañada ( $\overline{Au}/fl-G$ ), o no ( $Au/fl-G$ ) por trifenilamina. Esta última amina resulta de un doble acoplamiento C-N. En el caso del acoplamiento oxidativo del benceno a ácido benzoico empleando diacetato de feniliodo como agente oxidante, el bifenilo es el producto primario, el cual sufre una degradación a ácido benzoico. Como puede verse en la ecuación 3.4, el átomo de carbono del grupo carboxílico del ácido benzoico proviene de un anillo fenilo del bifenilo que es el producto intermedio.



El hecho más destacable de la Tabla 3.1 es que los valores de número de ciclos (turnover, TON) que se alcanza para las películas de  $\overline{Au}/fl-G$  son en las tres reacciones entre 4 y 6 órdenes de magnitud mayores que aquellos que se determinan para  $\overline{Au}/fl-G$  en las mismas reacciones. Esta actividad catalítica de  $\overline{Au}/fl-G$  fue muy superior y deriva probablemente del empleo de cantidades ínfimas de Au depositadas sobre *fl-G* y que presentan una orientación cristalográfica y morfología preferentes, así como de la existencia de una fuerte interacción Au-G. Esta fuerte interacción se evidencia por la morfología de las partículas (nanoescamas frente a partículas esféricas que se forman en ausencia de interacción), el tamaño de partícula promedio relativamente pequeño a pesar de la temperatura del tratamiento, el valor del número de onda de la banda 2D en Raman, y el valor de la energía de enlace del pico Au4f. Cuando se usaron películas de  $\overline{Au}/fl-G$  con cantidades de oro superiores ( $2.4 \mu\text{g cm}^{-2}$ ) como catalizador, se observaron valores de actividad catalítica a tiempos finales de reacción similares, pero en estas condiciones no óptimas, los valores de TON fueron en torno a 2 órdenes de magnitud inferiores, probablemente debido a los tamaños de los cristales de Au en estas muestras, que fueron mayores (hasta 1000 nm). Al final de la reacción se observó que la película de  $\overline{Au}/fl-G$  se despegaba de la placa de cuarzo y puede ser recuperada de la mezcla de

reacción en forma de una película fina. Un segundo uso de esta película de  $\overline{Au}/fl-G$  tras separarse de la placa de cuarzo para el acoplamiento oxidativo del benceno, condujo a valores de conversión similares (22 %) a los que se consiguen con la película inicial. Más aun, imágenes de SEM para el catalizador  $\overline{Au}/fl-G$  usado no permitieron observar cambios apreciables ni en la morfología de las nanoescamas, ni en la distribución de tamaños de estas partículas. En la Figura 3.10 se presentan imágenes seleccionadas para la muestra de  $\overline{Au}/fl-G$  usada en dos reacciones de acoplamiento oxidativo del benceno consecutivas.



**Figura 3.10.** Imágenes de FESEM de una película de  $\overline{Au}/fl-G$  ( $2.4 \text{ ng cm}^2$ ) usada en dos reacciones de acoplamiento oxidativo del benceno consecutivas.

### 3.3. Conclusiones

En el presente capítulo se ha descrito un procedimiento innovador para la preparación de nanoescamas de Au soportadas sobre *fl*-G, basado en la pirólisis en atmósfera inerte a 900 °C de una película de quitosano conteniendo adsorbido  $\text{AuCl}_4^-$ . Las películas resultantes de  $\overline{\text{Au}}/\text{fl-G}$ , presentan una orientación preferente del plano cristalográfico 111. Estas películas de  $\overline{\text{Au}}/\text{fl-G}$  exhiben un actividad catalítica en reacciones de acoplamiento y oxidación extremadamente superiores a las que se alcanzan con muestras análogas de  $\text{Au}/\text{fl-G}$  sin orientación preferente, preparadas por adsorción de NPs de Au sobre *fl*-G. Los datos obtenidos sugieren que el origen de esta actividad catalítica tan destacable podría ser la combinación de una interacción fuerte metal-soporte, y de una orientación cristalográfica preferente. En los capítulos siguientes se presentará que este procedimiento de preparación de partículas metálicas sobre grafeno es también aplicable a otros metales.

### 3.4. Referencias

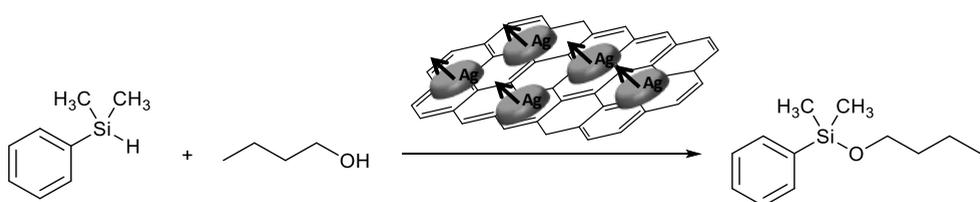
- (1) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, 312 (Supplement C), 99.
- (2) Xu, C.; Wang, X.; Zhu, J. Graphene - Metal particle nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112 (50), 19841.
- (3) Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chemical Reviews* **2012**, 112 (11), 6156.
- (4) Choi, Y.; Bae, H. S.; Seo, E.; Jang, S.; Park, K. H.; Kim, B.-S. Hybrid gold nanoparticle-reduced graphene oxide nanosheets as active catalysts for highly efficient reduction of nitroarenes. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21 (39), 15431.
- (5) Huang, J.; Zhang, L.; Chen, B.; Ji, N.; Chen, F.; Zhang, Y.; Zhang, Z. Nanocomposites of size-controlled gold nanoparticles and graphene oxide: Formation and applications in SERS and catalysis. *Nanoscale* **2010**, 2 (12), 2733.
- (6) Lu, W.; Ning, R.; Qin, X.; Zhang, Y.; Chang, G.; Liu, S.; Luo, Y.; Sun, X. Synthesis of Au nanoparticles decorated graphene oxide nanosheets: Noncovalent functionalization by TWEEN 20 in situ reduction of aqueous chloroaurate ions for hydrazine detection and catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 197 (Supplement C), 320.
- (7) Metin, Ö.; Kayhan, E.; Özkar, S.; Schneider, J. J. Palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: An efficient and reusable catalyst for the dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37 (10), 8161.
- (8) Boronat, M.; Combita, D.; Concepción, P.; Corma, A.; García, H.; Juárez, R.; Laursen, S.; de Dios López-Castro, J. Making C-C Bonds with Gold: Identification of Selective Gold Sites for Homo- and Cross-Coupling Reactions between Iodobenzene and Alkynes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116 (47), 24855.
- (9) Lin, J.; Abroshan, H.; Liu, C.; Zhu, M.; Li, G.; Haruta, M., 2015; Vol. 330.
- (10) Kanuru, V. K.; Kyriakou, G.; Beaumont, S. K.; Papageorgiou, A. C.; Watson, D. J.; Lambert, R. M. Sonogashira Coupling on an Extended Gold Surface in Vacuo: Reaction of Phenylacetylene with Iodobenzene on Au(111). *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (23), 8081.
- (11) Li, G.; Zeng, C.; Jin, R. Chemoselective Hydrogenation of Nitrobenzaldehyde to Nitrobenzyl Alcohol with Unsupported Au Nanorod Catalysts in Water. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119 (20), 11143.
- (12) Zhang, Q.; Wang, H. Facet-Dependent Catalytic Activities of Au Nanoparticles Enclosed by High-Index Facets. *ACS Catalysis* **2014**, 4 (11), 4027.
- (13) Chiu, C.-Y.; Chung, P.-J.; Lao, K.-U.; Liao, C.-W.; Huang, M. H. Facet-Dependent Catalytic Activity of Gold Nanocubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedra

- toward 4-Nitroaniline Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (44), 23757.
- (14) Hong, J. W.; Lee, S.-U.; Lee, Y. W.; Han, S. W. Hexoctahedral Au Nanocrystals with High-Index Facets and Their Optical and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (10), 4565.
- (15) Ming, T.; Feng, W.; Tang, Q.; Wang, F.; Sun, L.; Wang, J.; Yan, C. Growth of Tetrahedral Gold Nanocrystals with High-Index Facets. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (45), 16350.
- (16) Quan, Z.; Wang, Y.; Fang, J. High-Index Faceted Noble Metal Nanocrystals. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (2), 191.
- (17) Tian, N.; Zhou, Z.-Y.; Sun, S.-G.; Ding, Y.; Wang, Z. L. Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity. *Science* **2007**, *316* (5825), 732.
- (18) Primo, A.; Atienzar, P.; Sanchez, E.; Delgado, J. M.; Garcia, H. From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (74), 9254.
- (19) Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E. et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* **2009**, *324* (5932), 1312.
- (20) Takagi, D.; Kobayashi, Y.; Hlbirio, H.; Suzuki, S.; Homma, Y. Mechanism of gold-catalyzed carbon material growth. *Nano Letters* **2008**, *8* (3), 832.
- (21) Goncalves, G.; Marques, P. A. A. P.; Granadeiro, C. M.; Nogueira, H. I. S.; Singh, M. K.; Grácio, J. Surface Modification of Graphene Nanosheets with Gold Nanoparticles: The Role of Oxygen Moieties at Graphene Surface on Gold Nucleation and Growth. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (20), 4796.
- (22) Kiliç, B.; Şencanlı, S.; Metin, Ö. Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by reduced graphene oxide supported monodisperse palladium nanoparticles: High activity and detailed reaction kinetics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *361* (Supplement C), 104.
- (23) Quintana, M.; Spyrou, K.; Grzelczak, M.; Browne, W. R.; Rudolf, P.; Prato, M. Functionalization of Graphene via 1,3-Dipolar Cycloaddition. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3527.
- (24) Xin, L.; Yang, F.; Rasouli, S.; Qiu, Y.; Li, Z.-F.; Uzunoglu, A.; Sun, C.-J.; Liu, Y.; Ferreira, P.; Li, W. et al. Understanding Pt Nanoparticle Anchoring on Graphene Supports through Surface Functionalization. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (4), 2642.
- (25) Liu, W.; Li, H.; Xu, C.; Khatami, Y.; Banerjee, K. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition. *Carbon* **2011**, *49*, 4122.
- (26) Mattevi, C.; Kima, H.; Chhowalla, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.* **2010**, *21*, 3324.
- (27) Schwartz, A. J., Kumar, M., Adams, B.L., Field, D.P. *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*; Springer, 2009.
- (28) Trimby, P. W. Orientation mapping of nanostructured materials using transmission Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope. *Ultramicroscopy* **2012**, *120*, 16.
- (29) Kikuchi, N. a. Diffraction of Cathode Rays by Calcite. *Nature* **1928**, *122*, 726.

- (30) Primo, A.; Sánchez, E.; Delgado, J. M.; García, H. High-yield production of N-doped graphitic platelets by aqueous exfoliation of pyrolyzed chitosan. *Carbon* **2014**, *68* (0), 777.
- (31) Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat Nano* **2013**, *8* (4), 235.
- (32) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters* **2006**, *97* (18), 187401.
- (33) Zhu, Z.; Meng, H.; Liu, W.; Liu, X.; Gong, J.; Qiu, X.; Jiang, L.; Wang, D.; Tang, Z. Superstructures and SERS Properties of Gold Nanocrystals with Different Shapes. *Angewandte Chemie* **2011**, *123* (7), 1631.
- (34) Nie, S.; Emory, S. R. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science* **1997**, *275* (5303), 1102.
- (35) Macomber, S. H.; Furtak, T. E. The short-range component of surface-enhanced Raman scattering: thiourea adsorbed on a silver electrode. *Chemical Physics Letters* **1982**, *90* (1), 59.
- (36) Hashmi, A. S. K. The catalysis gold rush: New claims. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44* (43), 6990.
- (37) Hashmi, A. S. K. Gold-catalyzed organic reactions. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, *107* (7), 3180.
- (38) Hashmi, A. S. K.; Hutchings, G. J. Gold catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45* (47), 7896.
- (39) Stratakis, M.; Garcia, H. Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (8), 4469.
- (40) Luo, C.; Zhang, Y.; Zeng, X.; Zeng, Y.; Wang, Y. The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles. *J. Coll. Inter. Sci.* **2005**, *288*, 444.
- (41) Park, B. K.; Jeong, S.; Kim, D.; Moon, J.; Lim, S.; Kim, J. S. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *J. Coll. Inter. Sci.* **2007**, *311*, 417.
- (42) Li, Y.; Gao, W.; Ci, L.; Wang, C.; Ajayan, P. M. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. *Carbon* **2010**, *48* (4), 1124.

# Capítulo 4

## Preparación de nanoescamas de Ag orientadas sobre películas de grafeno y su actividad catalítica en la reacción de acoplamiento silano-alcohol





## 4.1. Introducción

Como se ha venido comentando, las NPs metálicas exhiben una actividad catalítica muy notable en gran número de reacciones y el estudio de estos procesos ha constituido un área de investigación muy activa en los últimos 30 años. Objetivos generales en esta área han sido siempre el control de la morfología y dimensiones de las NPs metálicas a fin de aumentar la actividad catalítica de las mismas y controlar la selectividad de la reacción.<sup>1-3</sup> Tal como se ha visto en la introducción, una estrategia general para conseguir la recuperación de estas NPs metálicas tras su uso en reacción, a la vez que mejorar su estabilidad en condiciones de reacción, consiste en depositar estas NPs sobre un sólido con una elevada área superficial y en este sentido, el grafeno ha aparecido como uno de los soportes más adecuados.<sup>4</sup> <sup>9</sup> En esta área de catálisis, uno de los temas que ha surgido con gran interés es la preparación de NPs con formas y geometrías definidas que presenten ciertos planos cristalográficos, puesto que ello podría conducir a una mejora del comportamiento catalítico de las NPs metálicas.<sup>10-17</sup> En este contexto, cálculos teóricos recientes basados en modelos y que han sido apoyados por datos experimentales aislados, indican que las diferentes caras cristalográficas de las NPs metálicas deberían exhibir actividades catalíticas diferenciadas.<sup>18-21</sup> Por consiguiente, algunos estudios recientes han ido encaminados a desarrollar procedimientos fiables de preparación de estas NPs con morfología de cristal definida y donde se ofrezca a los reactivos caras cristalográficas preferentes.<sup>10,11,22</sup>

Por otra parte, ya se ha indicado también que el G como soporte puede presentar una fuerte interacción con átomos y agregados metálicos que deriva del solapamiento de orbitales *d* del metal con el orbital  $\pi$  extendido del grafeno.<sup>23-29</sup> Esta fuerte interacción metal-G, junto con otras propiedades características de G, son las que han conducido frecuentemente a la observación de que las NPs metálicas soportadas sobre G exhiben una mayor actividad catalítica que catalizadores análogos en los que el metal, con una distribución de partículas similar, se deposita sobre otras formas de carbono o sobre otro tipo de soporte, ya sean óxidos metálicos o polímeros.<sup>23,30,31</sup>

Continuando con la aplicación del procedimiento de preparación de NPs metálicas sobre G en forma de películas que se ha descrito en el capítulo anterior para el caso del oro, en el presente capítulo se describirá la preparación de nanoescamas de Ag soportadas sobre unas pocas láminas de G en forma de película y donde se observa

orientación preferente ( $\overline{Ag}/fl-G$ , siguiendo la notación ya indicada en el capítulo anterior). Se describirá que el tratamiento de pirólisis de precursores adecuados conduce a la formación de NPs de Ag con forma de nanoescamas que presentan una dimensión lateral entre 30 y 50 nm y una altura entre 4 y 7 nm. Estas películas de  $\overline{Ag}/fl-G$  se utilizarán como catalizadores del acoplamiento deshidrogenante de silanos y alcoholes, alcanzándose valores de números de ciclos en el rango de  $10^6$  y que, en cualquier caso, son mucho mayores que los de la actividad catalítica de un catalizador de  $Ag/fl-G$  análogo preparado por adsorción de Ag NPs sobre  $fl-G$ .

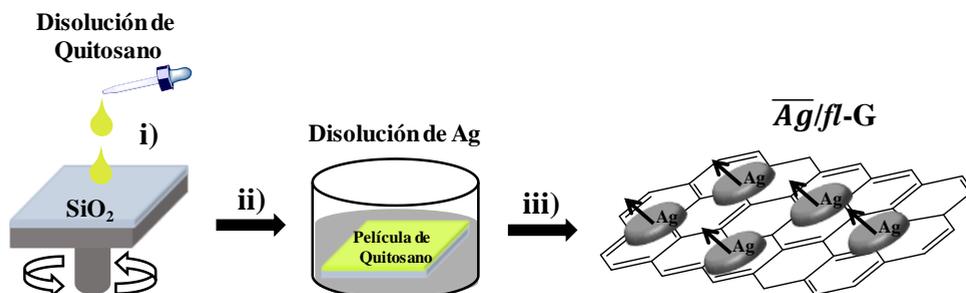
Como ya se comentó en la introducción, el acoplamiento deshidrogenante de silanos y alcoholes para formar alcoxisilanos, constituye una reacción medioambientalmente más favorable que la reacción de clorosilanos con alcoholes. Si bien esta última reacción no requiere el empleo de catalizadores, pero el transcurso de la misma produce la generación de HCl como subproducto. En contraste, el acoplamiento deshidrogenante de silanos y alcoholes requiere de catalizadores que promuevan la reacción, siendo el  $H_2$  molecular el único subproducto. Se ha descrito que catalizadores a base de cobre y plata son capaces de promover el acoplamiento silano-alcohol y sería ahora de interés establecer la actividad catalítica de Ag para la misma reacción.<sup>10,32,33</sup>

## 4.2. Resultados y Discusión

### 4.2.1. Preparación y caracterización de la muestra

El procedimiento de preparación de películas de  $\overline{Ag}/fl-G$  se ilustra en el Esquema 4.1. El proceso consiste, al igual que en el caso del  $\overline{Au}/fl-G$ , en la pirólisis a 900 °C en atmósfera de argón de una película de quitosano sobre cuarzo de espesor nanométrico y que contiene adsorbido  $AgNO_3$ . Ya se ha comentado, que la pirólisis del quitosano resulta en la formación de películas de grafeno.<sup>34</sup> En el caso presente, la película de quitosano conteniendo  $Ag^+$  adsorbido en las fibrilas de este polímero natural fue sometido a pirólisis dando lugar, de forma simultánea, a dos fases separadas, a  $fl-G$  y nanoescamas de Ag. La separación de fases es consecuencia de la baja solubilidad del Ag metal en carbono y la falta de formación del carburo de plata, así como la alta estabilidad termodinámica de G. Basándonos en el estudio del caso análogo  $\overline{Au}/fl-G$  comentado en el capítulo anterior, se esperaba que al segregarse las nanoescamas de Ag, éstas se encontraran homogéneamente

distribuidas sobre G y que presentaran una morfología y orientación de caras cristalográficas preferentes.

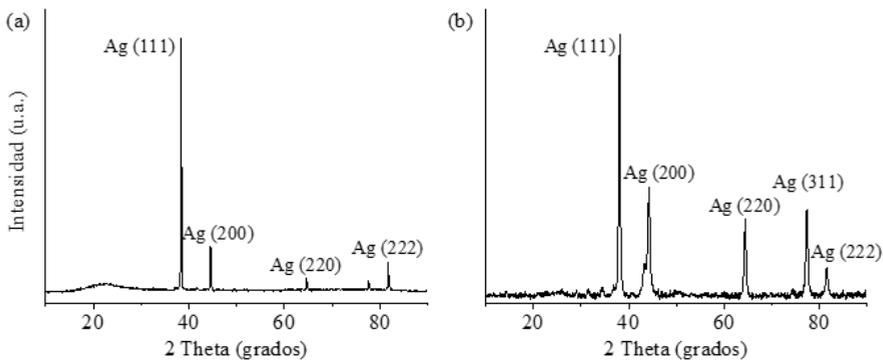


**Esquema 4.1.** Procedimiento de preparación de las películas de  $\overline{\text{Ag}}/\text{fl-G}$ . (i) recubrimiento por giro de una placa de cuarzo limpio con una disolución acuosa de quitosano; (ii) adsorción de  $\text{Ag}^+$  en la película de quitosano, y (iii) pirólisis de la película de quitosano- $\text{Ag}^+$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera inerte.

La cantidad exacta de Ag presente en las películas de  $\overline{\text{Ag}}/\text{fl-G}$  se determinó mediante análisis elemental (ICP-OES) de Ag tras disolver este elemento contenido en las películas de grafeno por tratamiento con *agua regia*. Se prepararon una serie de muestras, variando el contenido de plata desde unos pocos  $\text{ng}$  hasta  $\mu\text{g cm}^{-2}$ , mediante el empleo de diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  en la disolución acuosa que se usa en la preparación de la muestra (paso 2 en Esquema 4.1). Para concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  en el rango mM, se observó una casi completa adsorción del  $\text{Ag}^+$  presente en la disolución acuosa sobre la película de quitosano. Sin embargo, cuando la concentración de  $\text{AgNO}_3$  fue superior a mM, sólo una parte de la cantidad total de  $\text{Ag}^+$  presente en la disolución queda incorporada en la película de quitosano.

La técnica de difracción de rayos X proporciona una evidencia experimental firme para establecer la orientación preferente de las caras cristalográficas de las partículas de Ag en las películas. Sin embargo, esta técnica requiere la presencia de contenidos de Ag suficientemente elevados como para que los picos de difracción de este metal sean detectables. Así, como era de esperar, las muestras que tenían un contenido de Ag bajo no presentaron en difracción de rayos X ningún pico de difracción detectable. En contraste, para otras muestras de  $\overline{\text{Ag}}/\text{ml-G}$  donde se encuentra presente una alta carga de Ag en una película de grafeno de muchas capas (*ml*, de

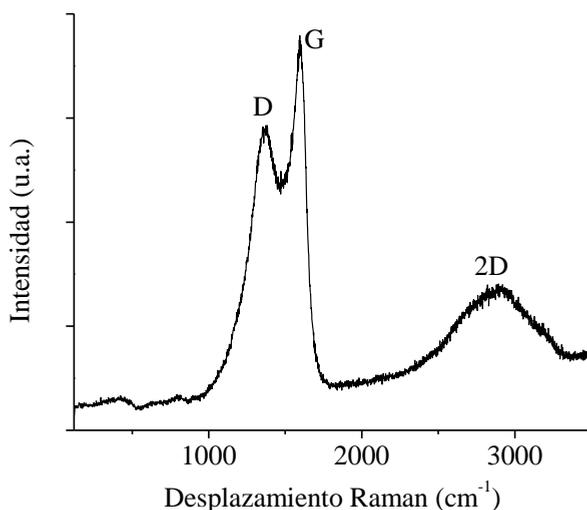
sus siglas en inglés, “*multi layers*”), la técnica de difracción de rayos X mostró que, a diferencia del modelo de difracción característico de las NPs de Ag no orientadas, el pico de difracción más importante de  $\overline{Ag}/ml-G$  corresponde a la cara cristalográfica 111, cuyo pico viene acompañado por otros de mucha menor intensidad correspondientes a los plano 200 y 311 (Figura 4.1). La banda ancha sobresaliendo sobre la línea base alrededor de  $2\theta$   $24^\circ$  que se observa igualmente en el difractograma de la película de  $\overline{Ag}/ml-G$  corresponde a la difracción del carbono grafitico de la película *ml-G*. Estos datos de cristalografía indican que las muestras  $\overline{Ag}/ml-G$  con un alto contenido en Ag presentan una orientación preferente en el plano cristalográfico 111, de la misma manera que se describió en el Capítulo 3 para el caso del Au. Sin embargo, en el caso de Ag, además de las caras correspondientes al plano 111, se encuentran también presentes otros planos en la muestra.



**Figura 4.1.** Comparación del modelo de difracción de rayos X mostrando la diferente intensidad relativa de los picos de difracción para la muestra  $\overline{Ag}/ml-G$  (a) con el de otra muestra de  $Ag/fl-G$  (b) donde las NPs de Ag no presentan orientación preferente.

La espectroscopía Raman para las películas de  $\overline{Ag}/fl-G$  muestra los picos esperados para grafeno dopado con nitrógeno, registrándose bandas a 2750, 1600 y 1650  $cm^{-1}$  que son característicos de muestras de películas de G con defectos. La Figura 4.2 muestra uno de estos espectros Raman representativos de las muestras preparadas. La intensidad relativa de la banda G respecto de la D es alrededor de 1.13, indicando que la película *fl-G* todavía contiene defectos que, en el presente caso, consisten principalmente en átomos de nitrógeno que actúan como elemento dopante y en

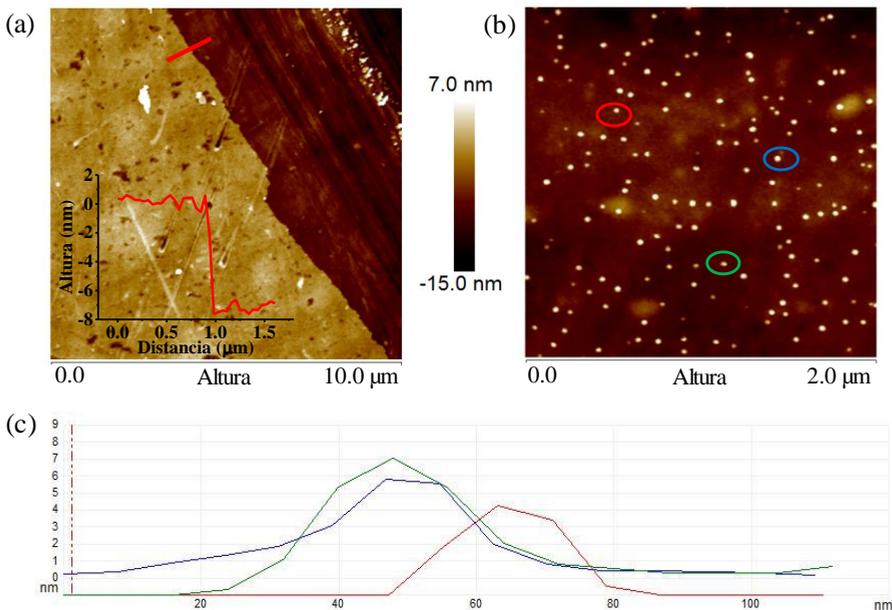
grupos oxigenados residuales.<sup>34</sup> No se observaron bandas en la región de baja frecuencia de los espectros Raman que pudieran ser atribuibles a la presencia de  $\text{Ag}_2\text{O}$  por lo que tanto la difracción de rayos X como la espectroscopía Raman confirman que se trata de muestras de Ag metálico.



**Figura 4.2.** Espectro Raman registrado para películas de  $\overline{\text{Ag}}/\text{fl-G}$  donde se observan las señales características de grafenos dopados con nitrógeno y con elevado contenido en defectos.

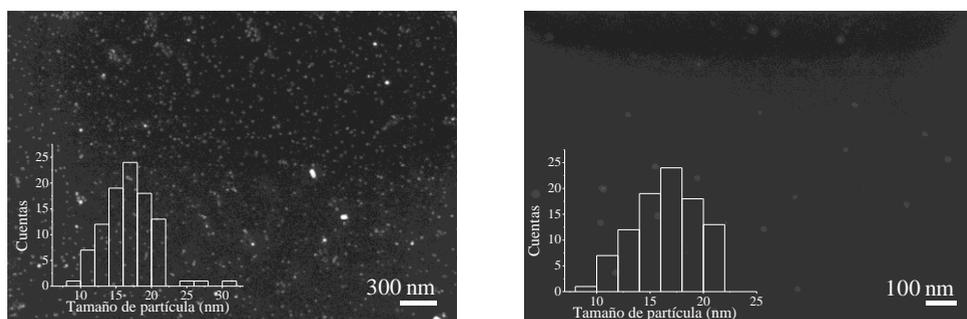
El espesor de la capa *fl-G* y la morfología de nanoescamas que presentan las partículas de Ag se determinaron mediante medidas de AFM con resolución vertical subnanométrica. Así, se pudo determinar que el espesor promedio de las capas de  $\overline{\text{Ag}}/\text{fl-G}$  se encuentra alrededor de 8 nm, aunque hay algunas áreas, particularmente alrededor de las nanoescamas de Ag, donde el espesor fue significativamente menor, en torno a 3 nm. Se midió un número estadísticamente elevado de partículas de Ag, lo que permitió estimar que las nanoescamas de Ag poseen una altura media entre 4 y 7 nm y que el tamaño lateral varía entre 30 y 50 nm. La morfología de nanoescamas de las partículas de Ag es compatible con la asunción de una interacción favorable fuerte entre Ag y grafeno, puesto que con esta morfología las partículas de Ag estarían “*mojando*” el soporte y habría una mayor área de interacción. Se ha propuesto con anterioridad que la morfología de las NPs bien con

forma esférica o hemisférica sobre superficies sólidas sirve para indicar la afinidad de las NP metálicas por la superficie del sólido.<sup>2</sup> Si este fuera el caso, la morfología de nanoescamas de las NPs de Ag indicarían una afinidad de estas por el grafeno. La Figura 4.3 presenta una imagen frontal de AFM de las películas de  $\overline{Ag}/fl-G$  donde se puede ver la distribución homogénea de las NPs de Ag soportadas sobre el grafeno. La Figura 4.3 presenta también algunas medidas representativas de las alturas de las nanoescamas de Ag y del espesor de la película de  $fl-G$ . Para explicar el menor espesor de las láminas de  $fl-G$  alrededor de las NPs de Ag, al igual que ocurría en el caso de las películas orientadas de  $\overline{Au}/fl-G$ , se propone que durante la etapa de pirólisis y nucleación de las NPs de estos metales de transición, estas actúan como catalizadores de grafitización mejorando la formación de la lámina de grafeno en las zonas en las que estas partículas metálicas están en contacto. Esta mayor grafitización se produciría por evolución de  $CO_2$  y  $CO$  durante el proceso resultando en una menor densidad de grupos oxigenados residuales, lo que favorecería el mayor apilamiento de las láminas de G y una mayor calidad de las mismas.



**Figura 4.3.** Vistas frontales del borde (a) y de la parte central (b) de la película de  $\overline{Ag}/fl-G$  donde se observa la distribución homogénea de las nanoescamas de Ag con un valor de altura entre 4 y 7 nm y tamaños laterales entre 30 y 50 nm (c). El recuadro en la parte (a) muestra la altura de la capa de  $fl-G$  en el borde, que es alrededor de 8 nm.

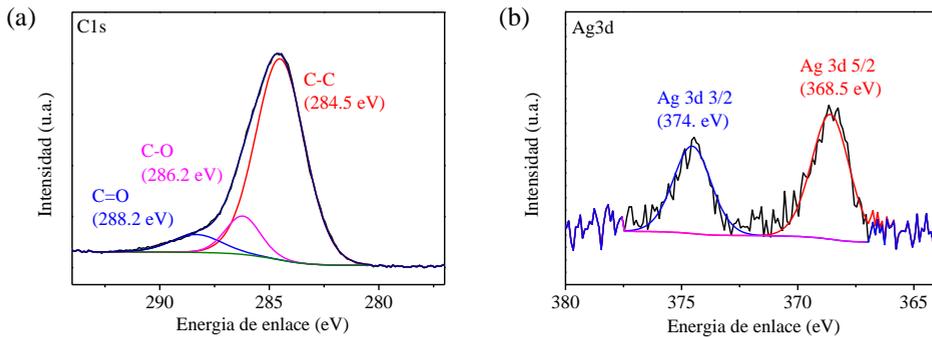
La morfología de nanoescamas de las partículas orientadas de Ag y su distribución de tamaño promedio fueron confirmadas también mediante microcopia electrónica de barrido. La Figura 4.4 presenta imágenes seleccionadas de las películas de  $\overline{Ag}/fl-G$  a diferente magnificación mostrando la distribución de las NPs de Ag sobre el grafeno y la distribución de tamaño lateral cuyo valor promedio se estimó en torno a los 16 nm. Este tamaño lateral de las NPs de Ag es sensiblemente menor que el valor que se ha estimado por AFM. Es conocido que debido al tamaño de la punta del cabezal de AFM, esta técnica tiende a sobrestimar los tamaños laterales de partículas de escala nanométrica.



**Figura 4.4.** Imágenes de FESEM a dos expansiones diferentes tomadas para la muestra de  $\overline{Ag}/fl-G$  antes de su uso como catalizador en el acoplamiento deshidrogenante de silanos. Los recuadros muestran el histograma correspondiente a distribución y tamaño de partícula y que resultan en un tamaño promedio de 16 nm para las dos imágenes, aunque con distribución diferente.

La técnica de XPS (Figura 4.5) confirma la formación de grafeno al observar el pico de C1s que aparece a una energía de enlace de 284.5 eV y con una forma relativamente simétrica. La descomposición del pico experimental C1s, en componentes individuales, permite determinar que solo un porcentaje en torno al 15 % de todos los átomos de C se encuentran unidos a átomos de oxígeno, al aparecer dos componentes en esta proporción con una energía de enlace de 286.2 y 288.2 eV correspondientes a los enlaces C-O y C=O respectivamente. En la región de Ag 3d del espectro de XPS de alta resolución, el pico correspondiente a la componente Ag 3d<sub>5/2</sub> presenta una energía de enlace de 368.5 eV, lo que indica la existencia de átomos de Ag metálicos en su estado de oxidación (0). Las componentes de Ag 3d<sub>5/2</sub> y Ag 3d<sub>3/2</sub> se encuentran separadas por una energía de enlace de 6 eV. En el caso de

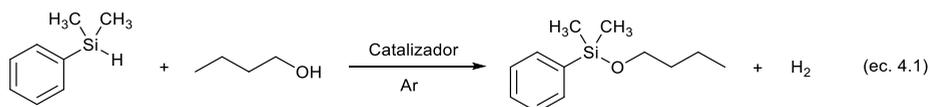
las películas de  $\overline{Ag}/fl-G$  se midió un desplazamiento en los valores de energía de enlace del pico  $Ag\ 3d_{5/2}$  hacia valores más elevados, de alrededor de 0.3 eV, con respecto a la energía de enlace esperada para Ag metálico (Energía de enlace teórica para  $Ag\ 3d_{5/2}=368.2\ eV$ ). Este desplazamiento en el valor de energía de enlace sugiere la existencia de una interacción de transferencia de carga entre  $fl-G$ , actuando como aceptor de electrones, y las nanoescamas de Ag como dadores de electrones. Este desplazamiento en el valor de energía de enlace para Ag en XPS, junto con la morfología de nanoescamas de partículas de Ag “mojando” la superficie de grafeno, así como su tamaño de partícula relativamente pequeño de 16 nm y su altura a pesar de la elevada temperatura en la que se lleva a cabo el proceso de pirólisis, indica la existencia de una interacción fuerte metal-grafeno que, junto con la orientación cristalográfica preferente, podrían reflejarse en una actividad catalítica especial para las películas de  $\overline{Ag}/fl-G$ , tal como se va a comentar a continuación.



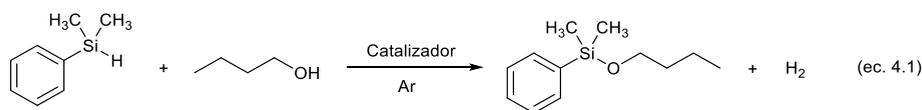
**Figura 4.5.** Espectros XPS de alta resolución, así como la descomposición en los componentes individuales para las regiones de C1s (a) y Ag3d (b) de la muestra  $\overline{Ag}/fl-G$ .

## 4.2.2. Actividad catalítica

La actividad catalítica de las películas de  $\overline{Ag}/fl-G$  se evaluó en el acoplamiento deshidrogenante entre el dimetilfenilsilano y el 1-butanol en atmósfera de argón, observándose la formación del correspondiente éter butílico del silano. La ecuación 4.1 resume la reacción química catalizada por  $\overline{Ag}/fl-G$ .



La actividad de las partículas de Ag orientadas con interacción fuerte con el grafeno se comparó bajo idénticas condiciones de reacción con las de una muestra análoga de NPs de Ag sin orientación preferente soportadas sobre grafeno ( $Ag/fl-G$ ). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.1. La evolución de hidrógeno durante la reacción fue confirmada por cromatografía de gases analizando la fase gaseosa de la reacción. Los datos correspondientes al contenido de hidrógeno se presentan en la Tabla 4.1 (nota al pie, b). La muestra de  $\overline{Ag}/fl-G$  exhibió una conversión de dimetilfenilsilano del 28 % a las 24 h de reacción. Estos valores corresponden a un valor de TON de 803,571, el cual es comparativamente mayor al que ha sido descrito para un catalizador de  $\text{Cu}_2\text{O}/fl-G$ .<sup>10</sup> Más aún, para esta reacción se alcanzó un valor máximo de TON de 1,625,000 usando como catalizador  $\overline{Ag}/fl-G$ , a las 48 h. La muestra análoga de NPs de Ag sin orientación, que fue preparada por el método de reducción por poliol de  $\text{AgNO}_3$ , y adsorción sobre  $fl-G$  previamente obtenido por pirólisis de quitosano, seguido de tratamiento por ultrasonidos del residuo carbonoso (ver Figura 4.1 para el modelo de difracción de rayos X, muestra  $Ag/fl-G$ ), exhibió una actividad menor que la de la película orientada  $\overline{Ag}/fl-G$  con un valor de TON de 1,482,142. Conviene hacer notar que estos valores de TON han sido calculados basados en el contenido total de Ag en el catalizador y no basándose en los átomos superficiales. Así, en ambos casos, el catalizador de Ag orientado y sin orientar, los valores de TON calculados se corresponden con el límite de valor más bajo posible. El hecho de que no sea posible determinar el porcentaje de átomos de Ag superficiales mediante la técnica de adsorción de CO no hace posible determinar los valores de TON basándonos en cálculos de átomos superficiales.

**Tabla 4.1.** Acoplamiento deshidrogenante del dimetilfenilsilano con n-butanol en presencia de varios catalizadores.

entrada	catalizador	tiempo (h)	conversión (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
1	$\overline{Ag}/fl-G$ (60 ng cm <sup>-2</sup> , 1 cm <sup>2</sup> )	24	28 (22)	803,571
2	$\overline{Ag}/fl-G$ (60 ng cm <sup>-2</sup> , 1 cm <sup>2</sup> )	48	56 (53)	1,625,000
3	$\overline{Ag}/fl-G$ (60 ng cm <sup>-2</sup> , 1 cm <sup>2</sup> ) <sup>d</sup>	48	44	1,267,857
4	$Ag/fl-G^e$ (0.04 wt%)	48	51 (44)	1,482,142
5	$Cu_2O/fl-G^f$	24	-	136,000

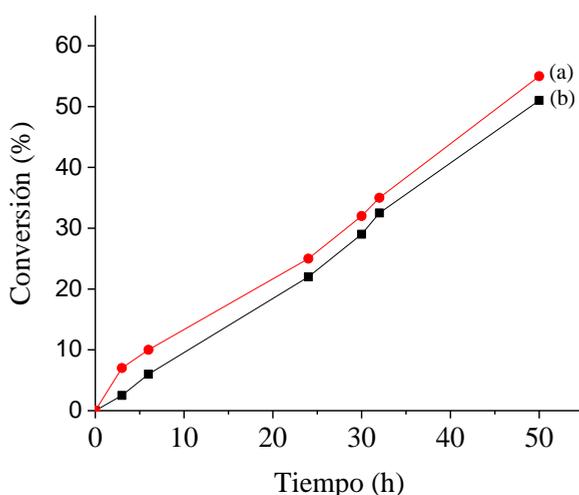
<sup>a</sup>Condiciones de reacción: dimetilfenilsilano (1.6 mmol), n-butanol (2 mL), atmósfera de argón, 100 °C. <sup>b</sup>Determinado por cromatografía de gases. En todos los casos, el único producto observado fue el correspondiente butil silil éter. El número entre paréntesis corresponde al rendimiento de H<sub>2</sub> formado en la cabeza del reactor. <sup>c</sup>Calculado como moles de dimetilfenilsilano convertidos, por los moles de nanoescamas de Ag en el catalizador. <sup>d</sup>Primer reúso. <sup>e</sup>NPs de Ag no orientadas en *fl-G*, preparadas por pirólisis de polvos de quitosano conteniendo adsorbido AgNO<sub>3</sub>, seguido de un tratamiento por ultrasonidos del residuo carbonoso. <sup>f</sup>Reportado en la bibliografía.<sup>10</sup>

Al comparar la actividad catalítica de las dos muestras de Ag, conviene hacer notar que el tamaño de partícula de  $Ag/fl-G$  fue de 4.7 nm que es significativamente menor que el que se determina para  $\overline{Ag}/fl-G$  (16 nm). Además, el catalizador  $Ag/fl-G$  en polvo se suspende perfectamente en la fase líquida durante la reacción, mientras que la película de  $\overline{Ag}/fl-G$  se encuentra depositada sobre una placa de cuarzo rígida de 1 cm<sup>2</sup> donde la agitación y difusión de los reactivos debe ser menos eficiente en estas circunstancias que cuando el catalizador se encuentra suspendido como polvo. Así i todo, la muestra  $\overline{Ag}/fl-G$  fue más activa.

Para poner los valores de TON mostrados en la Tabla 4.1 en contexto, conviene comentar que estudios previos usando catalizadores de Cu/G han descrito un valor máximo de TON de 2000,<sup>32</sup> mientras que NPs de Au orientadas soportadas sobre *fl-*

G exhiben un valor de TON de  $3.7 \times 10^5$ , que es algo menor que el que se ha encontrado aquí para el caso de la Ag.<sup>11</sup>

La curva de conversión frente al tiempo para esta reacción de acoplamiento usando los dos catalizadores de Ag se muestra a la Figura 4.6. La mayor eficiencia de  $\overline{Ag}/fl-G$  con tamaño de partícula mayor (16 nm) puede ser atribuida a la influencia que la orientación cristalográfica preferente y la interacción fuerte de las NPs de Ag sobre el grafeno ejercen en actividad catalítica del metal.



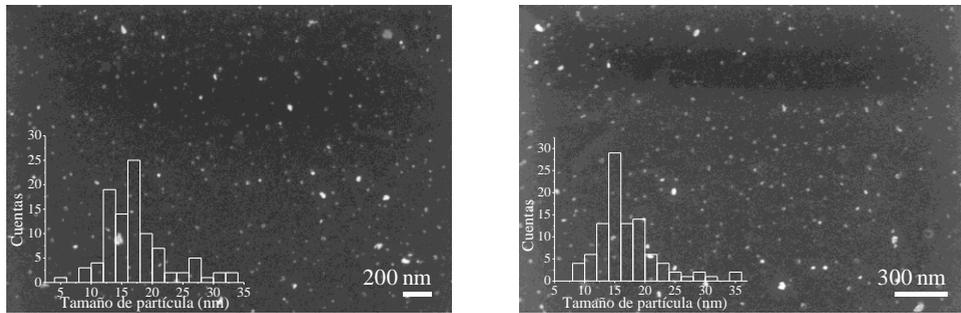
**Figura 4.6.** Gráfica de conversión frente al tiempo para la reacción de acoplamiento deshidrogenante entre el dimetilfenilsilano y el 1-butanol usando (a) películas de  $\overline{Ag}/fl-G$  ( $60 \text{ ng cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ cm}^2$ ) y (b)  $Ag/fl-G$  (0.04 % en peso de Ag).

La placa de  $\overline{Ag}/fl-G$  se separó al final de la reacción, se lavó con 1-butanol y fue reusada en una reacción consecutiva, obteniéndose datos de actividad catalítica similares a los de la muestra fresca (Tabla 4.1) a pesar de la cantidad minúscula de Ag presente en la película. El valor de TON acumulado en estos dos experimentos para la misma muestra de  $\overline{Ag}/fl-G$  fue de  $2.89 \times 10^6$ .

Se evaluó también la estabilidad de la muestra  $\overline{Ag}/fl-G$  en las condiciones de reacción, determinando la distribución del tamaño de partícula para las nanoescamas de Ag tras la reacción mediante imágenes de SEM del catalizador usado. La Figura 4.7 muestra imágenes seleccionadas de la película  $\overline{Ag}/fl-G$  usada como catalizador,

así como los histogramas correspondientes a la distribución de tamaño de partículas obtenidas midiendo un número estadísticamente representativo de nanoescamas de Ag. Se pudo observar la aparición de algunas partículas de Ag de mayor tamaño, así como que la distribución del tamaño de partícula resulta de mayor anchura que para la muestra fresca.

Sin embargo, el tamaño promedio fue similar para  $\overline{Ag}/fl-G$  antes y después de su uso como catalizador. Esto indica que la película de  $\overline{Ag}/fl-G$  debería sufrir un gradual aumento en el tamaño de partícula durante el uso de este material como catalizador y, previsiblemente, este hecho vendría acompañado de una desactivación gradual de la actividad del material como catalizador.



**Figura 4.7.** Imágenes de FESEM tomadas para la muestra de  $\overline{Ag}/fl-G$  tras de su uso como catalizador en el acoplamiento deshidrogenante de silanos. Los recuadros muestran el histograma correspondiente a distribución y tamaño de partícula y que resultan en un tamaño promedio de 16 nm para las dos imágenes. También puede observarse que con el uso como catalizador aparecen algunas partículas de Ag de mayor tamaño.

### **4.3. Conclusiones**

En el presente capítulo se ha mostrado que, de manera similar al caso del Au, también Ag cuando se prepara por pirólisis a 900 °C en atmósfera inerte a partir de películas de quitosano conteniendo adsorbida Ag<sup>+</sup> resultan NPs metálicas fuertemente ancladas sobre grafeno de varias capas y presentando una orientación cristalográfica preferente en la cara 111 y morfología de nanoescamas. Por tanto, la pirólisis produce la transformación del quitosano en grafeno de varias capas, mientras que la plata se segrega en una fase diferente en forma de nanoescamas de pequeña altura en torno a 4-7 nm y de tamaño lateral que, de acuerdo con el AFM, se encuentra entre 30 y 50 nm, viniendo a resultar igualmente una orientación cristalográfica preferente en el plano 111, aunque en el presente caso se observan también las caras 200 y 220. La interacción fuerte Ag-G se evidenciaría además de en el pequeño tamaño de partícula, su morfología de nanoescamas, la orientación preferente, también en la energía de enlace en el pico Ag 3d hacia valores más altos con respecto a los que corresponde a Ag metálica en XPS. Estos defectos resultan en una mayor actividad catalítica de las nanoescamas de Ag orientadas alcanzando valores de TON para el acoplamiento deshidrogenante de dimetilfenilsilano a n-butanol superiores  $1.62 \times 10^6$  que es el valor de TON más alto con respecto a un catalizador análogo de Ag/fl-G preparado en forma de polvo y no presenta orientación cristalográfica preferente. Por consiguiente, el presente capítulo proporciona, al igual que el anterior, un ejemplo notable de como el procedimiento de preparación de NPs metálicas puede conducir a muestras que presenten propiedades físicas y actividad catalítica únicas diferentes de las que se consiguen mediante adsorción.

## 4.4. Referencias

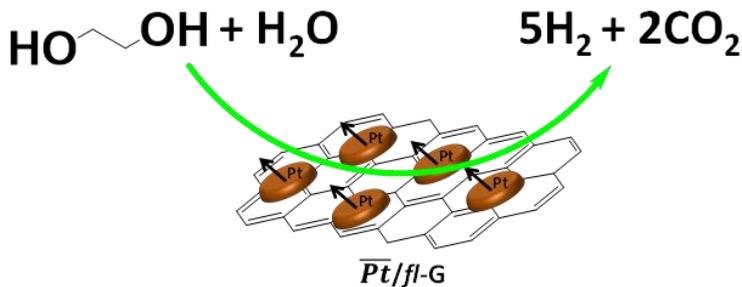
- (1) Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. Nanoparticles as recyclable catalysts. The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44* (48), 7852.
- (2) Corma, A.; Garcia, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (9), 2096.
- (3) Jia, C.-J.; Schuth, F. Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (7), 2457.
- (4) Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. *ChemSusChem* **2009**, *2* (1), 18.
- (5) Gawande, M. B.; Goswami, A.; Felpin, F.-X.; Asefa, T.; Huang, X.; Silva, R.; Zou, X.; Zboril, R.; Varma, R. S. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (6), 3722.
- (6) Naumann d'Alnoncourt, R.; Friedrich, M.; Kunkes, E.; Rosenthal, D.; Girgsdies, F.; Zhang, B.; Shao, L.; Schuster, M.; Behrens, M.; Schlögl, R. Strong metal-support interactions between palladium and iron oxide and their effect on CO oxidation. *Journal of Catalysis* **2014**, *317*, 220.
- (7) Prieto, G.; Zečević, J.; Friedrich, H.; de Jong, K. P.; de Jongh, P. E. Towards stable catalysts by controlling collective properties of supported metal nanoparticles. *Nat Mater* **2013**, *12* (1), 34.
- (8) White, R. J.; Luque, R.; Budarin, V. L.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (2), 481.
- (9) Munnik, P.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (14), 6687.
- (10) Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Blandez, J. F.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Candu, N.; Coman, S. M.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H. High catalytic activity of oriented 2.0.0 copper(I) oxide grown on graphene film. *Nature Communications* **2015**, *6*, 11.
- (11) Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Coman, S. N.; Candu, N.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H. One-Step Pyrolysis Preparation of 1.1.1 Oriented Gold Nanoplatelets Supported on Graphene and Six Orders of Magnitude Enhancement of the Resulting Catalytic Activity. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (2), 607.
- (12) Sun, Y.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science* **2002**, *298* (5601), 2176.
- (13) Chiu, C.-Y.; Chung, P.-J.; Lao, K.-U.; Liao, C.-W.; Huang, M. H. Facet-Dependent Catalytic Activity of Gold Nanocubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedra toward 4-Nitroaniline Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (44), 23757.
- (14) Hong, J. W.; Lee, S.-U.; Lee, Y. W.; Han, S. W. Hexoctahedral Au Nanocrystals with High-Index Facets and Their Optical and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (10), 4565.

- (15) Quan, Z.; Wang, Y.; Fang, J. High-Index Faceted Noble Metal Nanocrystals. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (2), 191.
- (16) Tian, N.; Zhou, Z.-Y.; Sun, S.-G.; Ding, Y.; Wang, Z. L. Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity. *Science* **2007**, *316* (5825), 732.
- (17) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Reviews* **2005**, *105* (4), 1025.
- (18) Goris, B.; Bals, S.; Van den Broek, W.; Carbó-Argibay, E.; Gómez-Granza, S.; Liz-Marzán, L. M.; Van Tendeloo, G. Atomic-scale determination of surface facets in gold nanorods. *Nat Mater* **2012**, *11* (11), 930.
- (19) Lin, J.; Abroshan, H.; Liu, C.; Zhu, M.; Li, G.; Haruta, M. Sonogashira cross-coupling on the Au(1 1 1) and Au(1 0 0) facets of gold nanorod catalysts: Experimental and computational investigation. *Journal of Catalysis* **2015**, *330*, 354.
- (20) Boronat, M.; Combita, D.; Concepción, P.; Corma, A.; García, H.; Juárez, R.; Laursen, S.; de Dios López-Castro, J. Making C-C Bonds with Gold: Identification of Selective Gold Sites for Homo- and Cross-Coupling Reactions between Iodobenzene and Alkynes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (47), 24855.
- (21) Zhang, Q.; Wang, H. Facet-Dependent Catalytic Activities of Au Nanoparticles Enclosed by High-Index Facets. *ACS Catalysis* **2014**, *4* (11), 4027.
- (22) Tao, A. R.; Habas, S.; Yang, P. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. *Small* **2008**, *4* (3), 310.
- (23) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *312*, 99.
- (24) Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (11), 6156.
- (25) Huang, J.; Zhang, L.; Chen, B.; Ji, N.; Chen, F.; Zhang, Y.; Zhang, Z. Nanocomposites of size-controlled gold nanoparticles and graphene oxide: Formation and applications in SERS and catalysis. *Nanoscale* **2010**, *2* (12), 2733.
- (26) Lu, W.; Ning, R.; Qin, X.; Zhang, Y.; Chang, G.; Liu, S.; Luo, Y.; Sun, X. Synthesis of Au nanoparticles decorated graphene oxide nanosheets: Noncovalent functionalization by TWEEN 20 in situ reduction of aqueous chloroaurate ions for hydrazine detection and catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *197* (Supplement C), 320.
- (27) Metin, Ö.; Kayhan, E.; Özkar, S.; Schneider, J. J. Palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: An efficient and reusable catalyst for the dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (10), 8161.
- (28) Xu, C.; Wang, X.; Zhu, J. Graphene - Metal particle nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (50), 19841.
- (29) Zhou, X.; Chen, Z.; Yan, D.; Lu, H. Deposition of Fe-Ni nanoparticles on polyethyleneimine-decorated graphene oxide and application in catalytic

- dehydrogenation of ammonia borane. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (27), 13506.
- (30) Blandez, J. F.; Esteve-Adell, I.; Alvaro, M.; Garcia, H. Palladium nanoparticles supported on graphene as catalysts for the dehydrogenative coupling of hydrosilanes and amines. *Catalysis Science & Technology* **2015**, 5 (4), 2167.
- (31) Albero, J.; Garcia, H. Doped graphenes in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, 408, 296.
- (32) Blandez, J. F.; Primo, A.; Asiri, A. M.; Álvaro, M.; García, H. Copper Nanoparticles Supported on Doped Graphenes as Catalyst for the Dehydrogenative Coupling of Silanes and Alcohols. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53 (46), 12581.
- (33) Dhakshinamoorthy, A.; Asiri, A. M.; Garcia, H. Catalysis by metal-organic frameworks in water. *Chemical Communications* **2014**, 50 (85), 12800.
- (34) Primo, A.; Atienzar, P.; Sanchez, E.; Delgado, J. M.; Garcia, H. From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates. *Chemical Communications* **2012**, 48 (74), 9254.

# Capítulo 5

**Nanopartículas de Pt con  
orientación cristalográfica  
preferente soportadas en películas  
de grafeno de pocas capas y su  
actividad catalítica en el reformado  
en fase acuosa del etilenglicol**





## 5.1. Introducción

Como se ha venido comentando, las NPs metálicas soportadas sobre sólidos de gran área superficial, presentan una variada actividad catalítica para un gran rango de reacciones que van desde oxidaciones, reducciones e hidrogenaciones hasta acoplamientos, ciclo-adiciones, transposiciones y muchas otras.<sup>1-5</sup> También hemos visto que en este tipo de reacciones, la naturaleza del soporte juega varios papeles, incluyendo accesibilidad a las NPs metálicas, aumento de su estabilidad, pero también sinergia y aumento de su actividad catalítica.<sup>6-9</sup>

En los dos capítulos anteriores, hemos descrito el uso de grafeno de unas pocas capas como soporte de NPs de Au y Ag, y como estos materiales presentan una elevada actividad catalítica.<sup>10,11</sup> Se ha comentado que esta actividad catalítica deriva de la elevada área superficial del grafeno, su fácil dispersión en fase líquida, pero también de su alta capacidad de adsorción.<sup>12,13</sup> También hemos comentado la fuerte interacción que puede llegar a establecerse entre el metal y el grafeno y que se manifiesta de varias maneras. Esta interacción surge del solapamiento de los orbitales  $d$  del metal con el orbital  $\pi$  extendido de G. Hemos descrito que estas propiedades únicas se pueden conseguir mediante un proceso de preparación de películas donde tiene lugar simultáneamente la formación de NPs metálicas y el grafeno a temperaturas de 900 °C o superiores. Un hecho destacable es la observación de una orientación preferente en el plano cristalográfico de las NPs metálicas que resultan en el proceso de pirólisis. Todas estas propiedades se reflejan en una elevada actividad catalítica para las películas de metales depositadas en grafeno así preparadas, y que pueden llegar a ser de 3 a 6 órdenes de magnitud más elevadas que en materiales análogos, donde las NPs metálicas se adsorben sobre muestras de grafenos previamente formadas.<sup>14-16</sup>

Continuando con el desarrollo de NPs metálicas soportadas sobre grafeno que exhiban actividad catalítica, es necesario presentar ejemplos adicionales que muestren que otros metales son igualmente susceptibles de comportarse de manera análoga, produciéndose una separación de fases similar durante el proceso de formación de grafeno por pirólisis, y que las muestras así preparadas exhiben una actividad catalítica sobresaliente que deriva del empleo de este procedimiento de preparación.

En el presente capítulo se describirá la preparación de partículas de Pt con orientación preferente en la cara cristalográfica 111, y que se encuentran

fuertemente adsorbidas sobre película de grafeno dopado con nitrógeno obtenido por pirólisis a 900 °C de películas de quitosano conteniendo H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Estas películas se denotarán como  $\overline{Pt}/fl-G$ , donde  $\overline{Pt}$  indica la orientación de las NPs de Pt en la cara 111, *fl*- significa pocas capas (de las siglas; *few-layers*, en inglés) y G grafeno. Así, se describirá que las películas de  $\overline{Pt}/fl-G$  preparadas por este método de pirólisis, presentan una actividad catalítica 3 órdenes de magnitud superior para la reacción de reformado en fase acuosa (APR, de las siglas en inglés; *Aqueous Phase Reforming*) de etilenglicol, comparada con muestras análogas de Pt/G preparadas por adsorción. La estequiometría ideal del proceso de APR de etilenglicol se indica en la ecuación 5.1.

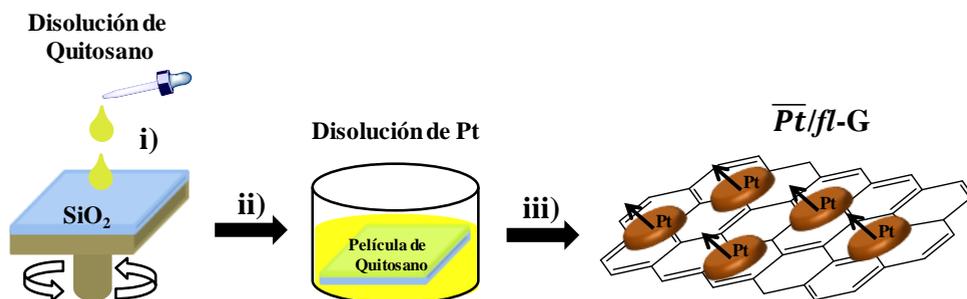


La reacción de APR de residuos de biomasa presentes en medio acuoso es considerada como una reacción de gran utilidad en la valorización de los residuos acuosos que se generan durante procesos de conversión de la biomasa, constituyendo una forma de conseguir valor a partir de efluentes acuosos de desecho que contienen aun una carga elevada de carbohidratos.<sup>17-20</sup>

## 5.2. Resultados y discusión

### 5.2.1. Preparación y caracterización del catalizador

El proceso seguido en la preparación de las películas de  $\overline{Pt}/fl-G$  depositadas sobre cuarzo se ilustra en el Esquema 5.1. Este proceso consiste en el recubrimiento por giro de un sustrato de cuarzo limpio con una disolución ácida de quitosano. Esta película de quitosano se sumerge a continuación en una disolución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. La película de quitosano resultante, adsorbe H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y presenta un espesor entre 70 y 120 nm dependiendo de la concentración del quitosano en la disolución acuosa y de la velocidad de giro durante el recubrimiento.

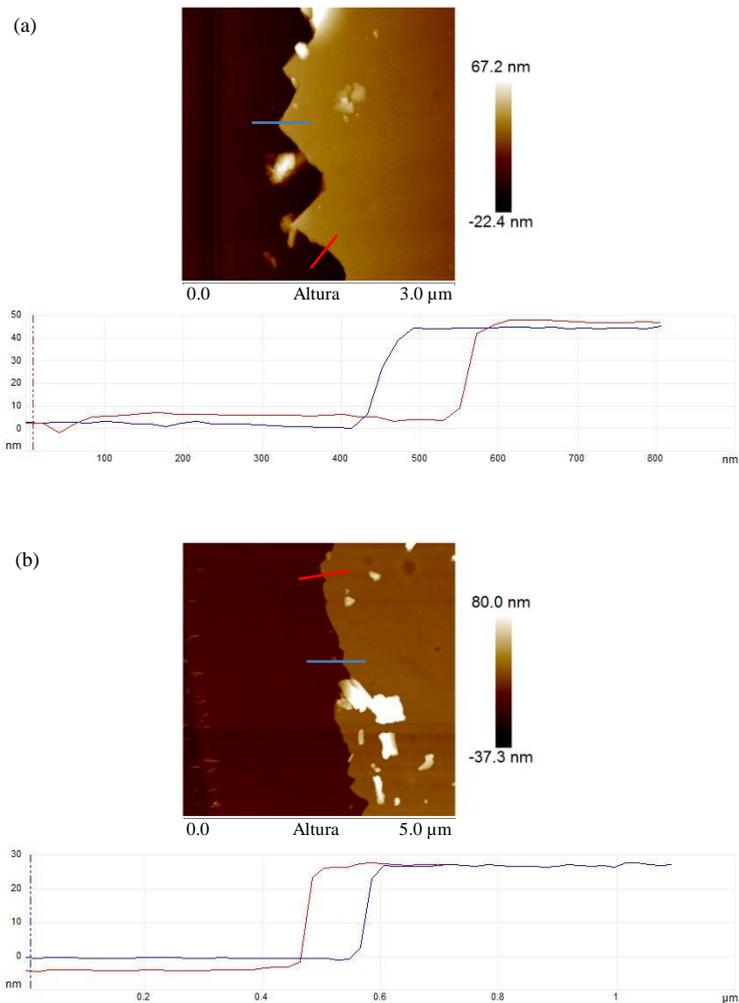


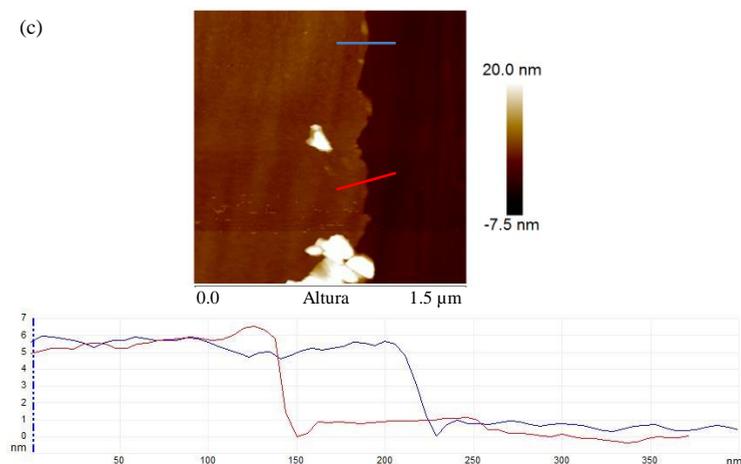
**Esquema 5.1.** Procedimiento de preparación de películas de  $\overline{\text{Pt}}/\text{fl-G}$ . Las películas han sido preparadas por recubrimiento por giro, de un sustrato de cuarzo limpio, con una disolución de quitosano (i) que a continuación se sumerge en una disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (ii) y se piroliza a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  bajo atmósfera inerte (iii).

La pirólisis de estas películas de espesor nanométrico bajo atmósfera inerte a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , resulta en la segregación espontánea de NPs de Pt sobre películas de G de unas pocas capas de espesor. Este procedimiento para la preparación de películas de G dopadas de nitrógeno y conteniendo Pt fue el más conveniente respecto a otros métodos alternativos consistentes en añadir  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  al quitosano antes del recubrimiento por giro. En este último caso, la disolución resulta tan viscosa que no fue posible obtener películas nanométricas homogéneas de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -quitosano sobre cuarzo. En contraste, las películas de quitosano resultaron ser suficientemente estables como para ser sumergidas en una disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , lo que produce la adsorción de platino sobre las fibrilas de quitosano.

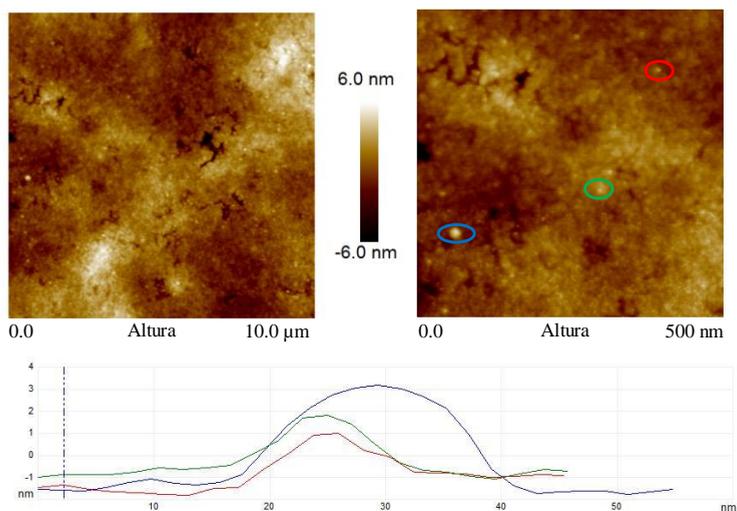
El espesor típico de estas películas tras la pirólisis fue de entre 12 y 20 nm dependiendo del espesor del precursor. El espesor de la capa del precursor, quitosano, puede ser controlada variando su concentración en la fase acuosa y la velocidad de giro en el proceso de recubrimiento. Así, si 200 mg de quitosano se diluyen en 10 mL de agua destilada y se deposita a una velocidad de giro de 2000 o 6000 rpm, se consiguen espesores de película de 45 y 25 nm, respectivamente. Si solo se disuelven 100 mg de quitosano en 10 mL de agua destilada y la velocidad de giro en el recubrimiento es de 6000 rpm, entonces el espesor después de la pirólisis, es de unos 6 nm. La Figura 5.1 presenta imágenes de AFM y medidas de espesores de las películas que confirman los valores de altura de película antes indicados. Por otra parte, la Figura 5.2 muestra una vista frontal de AFM de una de estas películas donde se observa la distribución uniforme de NPs de Pt sobre la

película de grafeno de varias capas. Esta imagen también permite estimar la altura promedio de las NPs de Pt que se encuentra en torno a 3 nm. Conviene hacer notar que, al igual que en el caso de las películas de Au y Ag, las imágenes a baja magnificación que se muestran en el panel izquierdo de la Figura 5.2, indican que las nanoescamas de Pt se encuentran en valles sobre la película de G donde la altura de la película es inferior a los 10 nm y que el sustrato de cuarzo no es completamente plano en la escala nanométrica, por lo que se observan áreas (parte inferior izquierda y superior derecha) de la imagen de AFM con otra intensidad de color y que está relacionada con variaciones en la altura.





**Figura 5.1.** Imágenes de AFM de películas obtenidas con una disolución acuosa de quitosano de  $20 \text{ mg mL}^{-1}$  a 2000 rpm (a) y 6000 rpm (b). La imagen (c) corresponde a una película de quitosano formada por recubrimiento por giro a 6000 rpm con una disolución más diluida ( $10 \text{ mg mL}^{-1}$ ). El espesor de cada película se muestra debajo de cada imagen.

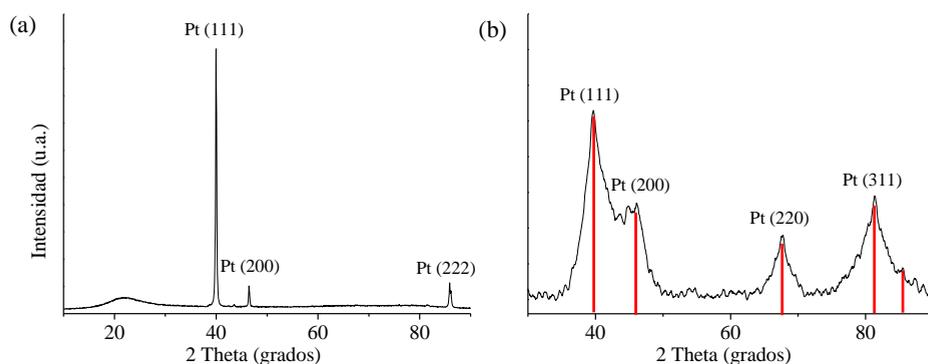


**Figura 5.2.** Imagen frontal a dos magnificaciones diferentes obtenida mediante la técnica de AFM para las películas de  $\text{Pt}/\text{fl-G}$  ( $45 \text{ ng cm}^{-2}$ ). El tamaño (altura y dimensiones laterales) de tres nanoescamas de Pt representativas, cuya localización se indica en la imagen de la derecha, se muestra en la parte inferior de la imagen.

El éxito del método de preparación deriva de la baja solubilidad del Pt en carbono que, junto con la no reacción del platino y carbono para dar lugar al carburo metálico, origina una segregación espontánea de NPs de Pt durante el proceso de formación de las láminas de grafeno por grafitización de quitosano. Como se viene indicando en esta tesis doctoral, trabajos anteriores del grupo demostraron que la pirólisis de películas de quitosano da lugar a grafeno dopado con nitrógeno, donde el porcentaje de nitrógeno en la película varía entre 0 y 7 % dependiendo de las condiciones de pirólisis.<sup>21</sup> También se ha indicado igualmente en los capítulos precedentes, que un proceso análogo llevado a cabo con oro da lugar a la formación de grafenos libres de nitrógeno (Capítulo 3).

La orientación preferente de las NPs de Pt en la cara cristalográfica 111 se deduce de la comparación del difractograma de rayos X de una muestra de  $\overline{Pt}/ml-G$  (*ml*, correspondiendo a varias capas de G, de las siglas en inglés; *multi-layers*) con mayor grosor de película con el modelo de difracción característico de las NPs de Pt sin orientación preferente. La Figura 5.3 muestra la comparación de los difractogramas de rayos X de  $\overline{Pt}/ml-G$  y de muestras de NPs de Pt sobre grafeno sin orientación preferente. Como puede verse en esta Figura 5.3, las películas de  $\overline{Pt}/ml-G$  exhiben en su modelo de difracción un pico intenso a valores de  $2\theta = 40^\circ$  correspondiente al plano cristalográfico 111 que está acompañado por un pico de mucha menor intensidad a  $86^\circ$  correspondiente a la difracción en el plano 222 que es el armónico de la difracción fundamental 111. El único otro pico observable de Pt en la película de  $\overline{Pt}/ml-G$  es la línea de difracción 200 que aparece a valores de  $2\theta$  de  $47^\circ$  y que es, en cualquier caso, de mucha menor intensidad que el que se observa para la muestra de NPs de Pt sin orientación. La banda ancha de baja intensidad que se registra a valores de  $2\theta$  de  $23^\circ$  se debe al apilamiento de las láminas de grafeno que constituyen la película de grafeno de varias capas. Conviene indicar que el hecho de que el pico de difracción  $\overline{Pt}/ml-G$  sea mucho más fino que para la muestra de NPs de Pt, indica que el tamaño lateral de las  $\overline{Pt}$  es suficientemente grande, mucho mayor que unos pocos nm, que es el valor estimado para el diámetro de las NPs de Pt. Conviene comentar también que, para poder registrar la difracción de rayos X, se requieren películas de mayor grosor y con un alto contenido en Pt, mayor que el que se encuentra presente en otras películas de  $\overline{Pt}/fl-G$  que también han sido empleadas en el presente capítulo, que contienen una menor carga de Pt y donde el espesor de la capa de G no permite registrar para estas películas más finas el modelo de difracción de rayos X.

El contenido en Pt de las películas de  $\overline{Pt}/fl-G$  puede ser determinado por análisis de ICP-OES, tratando estas películas de  $\overline{Pt}/fl-G$  con *agua regia*. Típicamente, el contenido de platino varía en el rango de 45 ng a 1  $\mu\text{g cm}^{-2}$ , dependiendo de la concentración de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en las disoluciones acuosas en las cuales se sumergen las películas de quitosano (ver procedimiento en Esquema 5.1). Para disoluciones de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (rango de nM) esencialmente todo el  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  presente en la fase acuosa resulta ser adsorbido en el quitosano, mientras que, para disoluciones más concentradas, algún porcentaje de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  presente en la disolución acuosa permanece en ésta tras la introducción de la película de quitosano, por lo que la adsorción de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  no es total. La mayoría de los estudios catalíticos que se describirán en el presente capítulo han sido llevados a cabo con muestras de  $\overline{Pt}/fl-G$  donde el contenido de Pt fue de 45  $\text{ng cm}^{-2}$ .

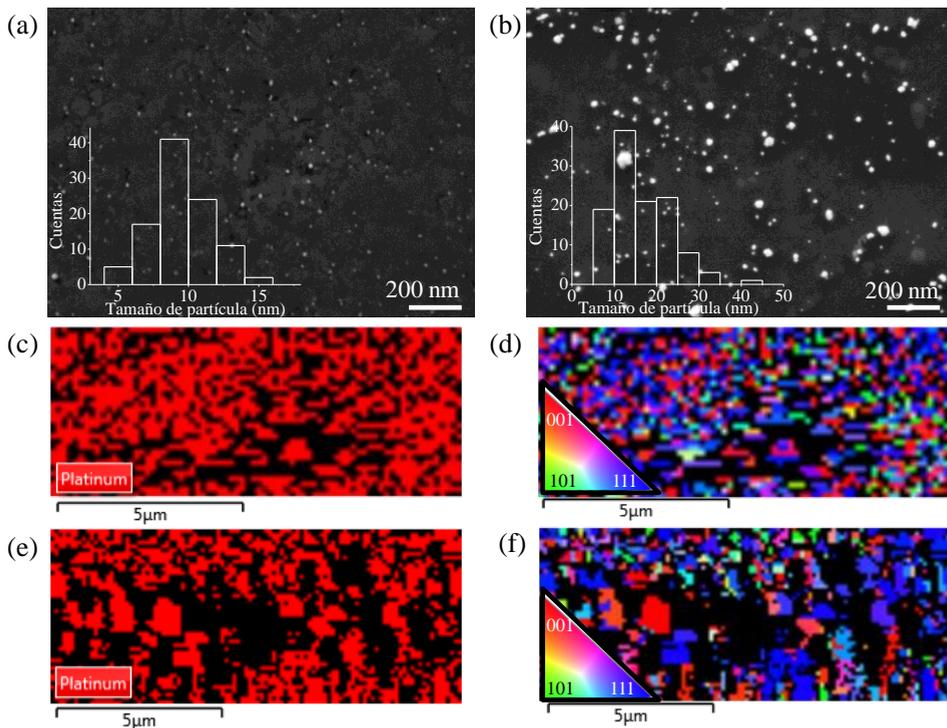


**Figura 5.3.** Modelos de difracción de rayos X para una película de  $\overline{Pt}/ml-G$  (45  $\text{ng cm}^{-2}$ ); parte (a) y polvos de  $\text{Pt}/fl-G$  (3 % en peso de Pt) parte (b), donde se muestran los picos indexados. Notar la diferencia en la achura de los picos de difracción para ambas muestras, la cual está relacionada con el tamaño de partícula del Pt.

Las imágenes de SEM también proporcionan evidencia experimental a favor de la distribución homogénea de pequeñas partículas de Pt sobre la película de G. De acuerdo con las medidas de SEM, los tamaños laterales de estas NPs de Pt variarían entre 4 a 15 nm con un promedio de  $9 \pm 2$  nm.

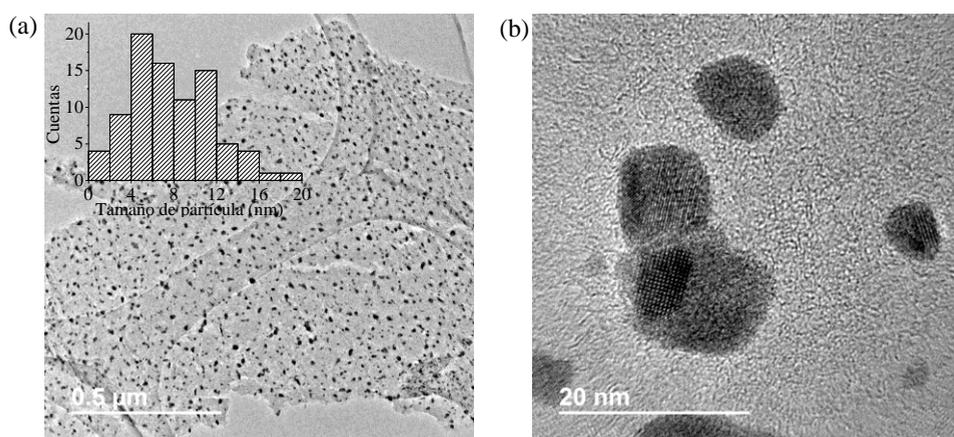
Evidencia adicional a favor de la orientación preferente en la cara cristalográfica 111, pudo ser obtenida también mediante técnicas de microscopía electrónica al

comparar el mapa del análisis elemental de Pt sobre la película de G, con la imagen de la misma película mostrando las diferentes orientaciones de la cara superior de las partículas de Pt. La Figura 5.4 muestra la comparación de estos mapas de análisis elemental y orientación cristalográfica. La comparación de estas imágenes mostrando la distribución de Pt y las NPs con orientación cristalográfica 111, permite concluir que en torno al 80 % de área ocupada por platino se corresponde con partículas que presentan cara cristalográfica 111.



**Figura 5.4.** Imágenes de SEM de la película fresca (a) y tras su uso como catalizador (b) de una película de  $\overline{Pt}/fl-G$ . Las imágenes (c) y (e) corresponden al mapa del Pt para dos películas de  $\overline{Pt}/fl-G$  con distinto contenido de Pt (c,  $0.43$  y e,  $1 \mu\text{g cm}^{-2}$ ). Las imágenes (d) y (f) muestran las partículas de Pt que se observan en las figuras (c) y (e) que presentan planos cristalográficos 111. Las figuras insertadas en las imágenes (a) y (b) corresponden a los histogramas de distribución de tamaño de partícula de cada imagen. Los triángulos insertados en las imágenes (d) y (f) indican los códigos del color que corresponde a cada una de las diferentes caras cristalográficas posibles en las nanoescamas de Pt.

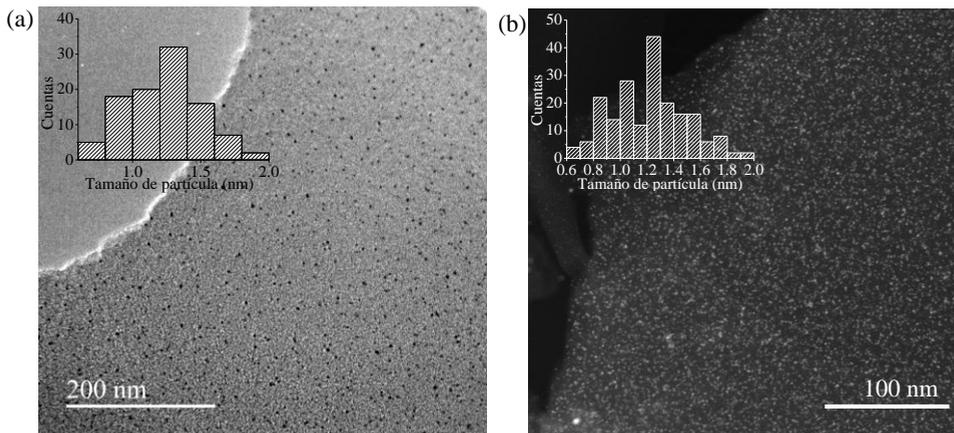
Las películas de  $\overline{Pt}/fl-G$  soportadas sobre un sustrato de cuarzo, no permiten la obtención directa de una imagen por transmisión en microscopía electrónica. Sin embargo, si la película de grafeno se despega del sustrato de cuarzo, por ejemplo, mediante raspado, entonces es posible registrar la imagen TEM de los restos de película así obtenidos. Las imágenes de TEM de los trozos de película despegados del cuarzo están de acuerdo con la morfología de nanoescamas para las partículas de Pt con una dimensión lateral promedio de 9 nm, tal como muestra la Figura 5.5.



**Figura 5.5.** Imágenes de TEM a baja (a) y alta (b) magnificación de una película despegada de  $\overline{Pt}/fl-G$ . La gráfica insertada en la imagen (a) corresponde al histograma de la distribución de tamaños de las NPs de Pt.

La actividad catalítica de las películas de  $\overline{Pt}/fl-G$  se comparó con la de unas muestras relacionadas de Pt depositado sobre grafeno, donde no existe orientación preferente en las caras expuestas de las NPs de Pt. Las muestras de  $Pt/fl-G$  se prepararon con diferente cantidad de Pt. Estos materiales de  $Pt/fl-G$  se obtuvieron por el método de impregnación, donde disoluciones acuosas de  $H_2PtCl_6$  en el volumen adecuado para observar visualmente el mojado de la muestra de G se añadieron sobre muestras de G secas. A continuación, se efectuó la reducción de Pt (IV) por tratamiento con  $H_2$  a 350 °C y posterior tratamiento por ultrasonidos para producir la exfoliación del material. De acuerdo con las medidas de AFM, este procedimiento da lugar a una distribución de partículas de G dispersadas en medio acuoso conteniendo una distribución de láminas de G de una única capa, así como

doble y pocas capas de grafeno. Las imágenes de TEM de la muestra de Pt/*fl*-G donde las partículas de Pt no se encuentran orientadas, se muestran en la Figura 5.6. Como puede verse en la Figura 5.6, las imágenes de microscopía muestran una distribución uniforme de NPs de Pt de tamaño de  $1 \pm 0.5$  nm bien dispersas sobre las láminas de grafeno. Conviene hacer notar que el tamaño de partícula en el caso de Pt/*fl*-G no orientado es significativamente menor que el que se mide en las películas de  $\overline{\text{Pt}}/\text{fl-G}$ , indicando que el proceso de pirólisis a temperaturas de 900 °C favorece la aglomeración de las NPs de Pt en mayores tamaños de partículas. Conviene recordar que es una observación general en catálisis que la actividad de las NPs metálicas disminuye significativamente con el aumento del tamaño de partícula, llegando incluso a desaparecer esta actividad catalítica.<sup>22,23</sup> En este sentido, la muestra de Pt/*fl*-G, sin orientación cristalográfica preferente y que no ha sido tratada a temperatura elevada debería, en principio, mostrar una actividad catalítica mucho mayor que la de las muestras de  $\overline{\text{Pt}}/\text{fl-G}$  donde el tamaño de partícula es muy superior.

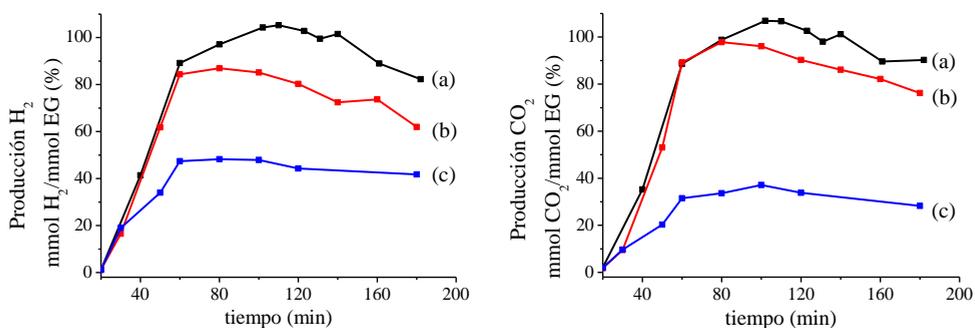


**Figura 5.6.** Imágenes de TEM representativas para la muestra Pt/*fl*-G tomadas en campo claro (a) y oscuro (b). Los recuadros en las partes a y b corresponden al histograma de la distribución de tamaño de partícula para las NPs de Pt basadas en las imágenes de TEM.

## 5.2.2. Actividad catalítica

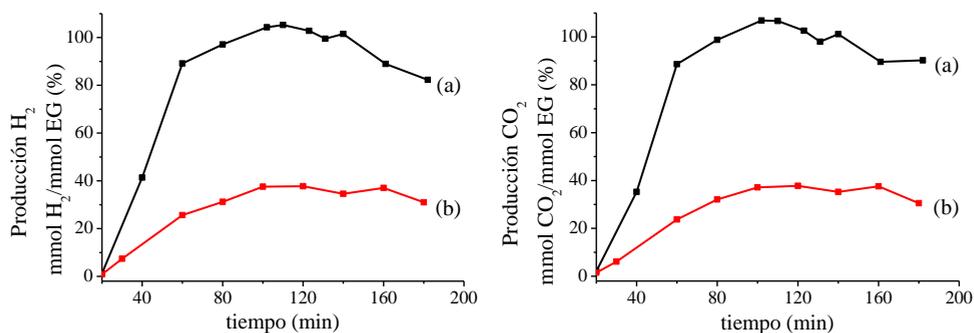
En el presente capítulo se seleccionó etilenglicol (EG) como molécula modelo para determinar la posible actividad catalítica de grafeno como soporte de NPs de Pt en la APR de polioles, que es un proceso que puede conducir a la valorización de residuos de biomasa. De especial relevancia es establecer la actividad catalítica de la película de  $\overline{Pt}/fl-G$  que resulta de la formación en una etapa por pirólisis de películas de quitosano conteniendo adsorbido  $H_2PtCl_6$ .

Las reacciones de APR del EG se llevaron a cabo en un autoclave de acero inoxidable a 250 °C usando disoluciones acuosas de EG al 10 % en volumen y variando el contenido de Pt, bien al introducir diferentes cantidades de muestra de  $Pt/fl-G$  (3 % en peso de Pt), o bien al variar la cantidad de Pt en el mismo peso de  $Pt/fl-G$ . Estudios preliminares establecieron que el rango de temperaturas adecuado para llevar a cabo esta reacción se encuentra entre 200 y 250 °C, observando como norma general un aumento en la velocidad de evolución de  $H_2$  y  $CO_2$  con el aumento de temperatura. La Figura 5.7 muestra los perfiles temporales de evolución de  $H_2$  y  $CO_2$  en función de la temperatura a la que se lleva a cabo la APR de EG. En base a estos estudios, se seleccionó la temperatura de 250 °C que está próxima a la temperatura máxima del autoclave empleado en el estudio.



**Figura 5.7.** Perfil temporal de la evolución de  $H_2$  (izquierda) y  $CO_2$  (derecha) a 250 °C (a), 225 °C (b) y 200 °C (c) para el catalizador no orientado  $Pt/fl-G$ .

También, estudios preliminares sobre la velocidad de evolución de  $H_2$  y  $CO_2$  en función de la concentración de EG en agua, indican que una concentración de EG del 10 % es adecuada en las condiciones experimentales empleadas en el estudio. La Figura 5.8 muestra perfiles temporales de evolución de  $H_2$  y  $CO_2$  en función de la concentración de EG. Como se observa en esta gráfica, concentraciones de EG elevadas tienden a producir una desactivación del catalizador muy rápida, mientras que concentraciones de EG por debajo del 10 % resultan en velocidades de producción de  $H_2$  más bajas.

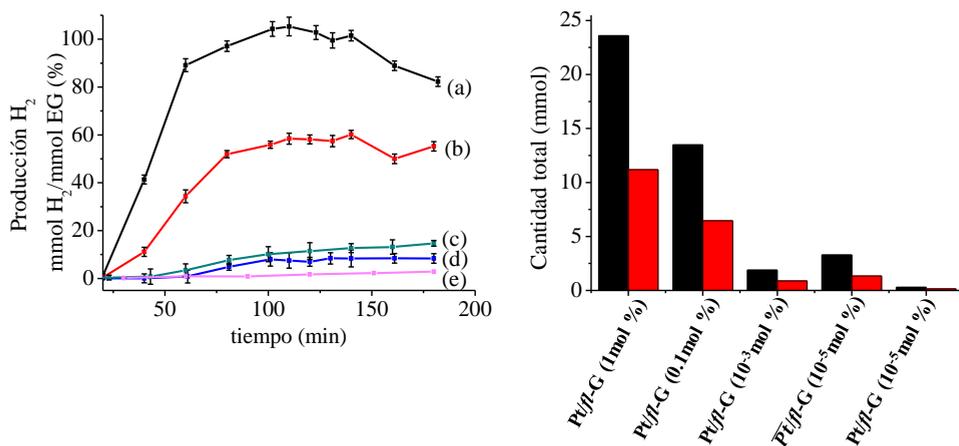


**Figura 5.8.** Perfil temporal de la evolución de  $H_2$  (izquierda) y  $CO_2$  (derecha) para el 10 % (a) y 20 % (b) de concentración de EG en agua, para el catalizador no orientado Pt/*fl*-G.

También, experimentos de control en las condiciones óptimas de reacción en ausencia de catalizador, indican que la generación de  $H_2$  y  $CO_2$  en estas condiciones es despreciable. Igualmente, un experimento control utilizando las mismas cantidades de G empleadas en los ensayos con Pt/*fl*-G, muestran que la actividad del grafeno en ausencia de metal es despreciable. La Figura 5.9 muestra los perfiles de reacción para estos ensayos control, observándose que, de acuerdo con lo que era esperable en base a los artículos publicados, la actividad catalítica para el APR se origina por la presencia de Pt en la mezcla de reacción.

El curso de la reacción se siguió periódicamente analizando la fase gas y cuantificando la cantidad de  $H_2$ ,  $CO_2$ , metano, etano y otros gases que se encuentran presentes en esta fase. A modo de ejemplo, la Figura 5.9 muestra el perfil temporal para una serie de reacciones donde se emplean diferentes catalizadores de Pt. Como puede observarse en esta Figura 5.9, una cantidad de Pt alta da lugar a la generación

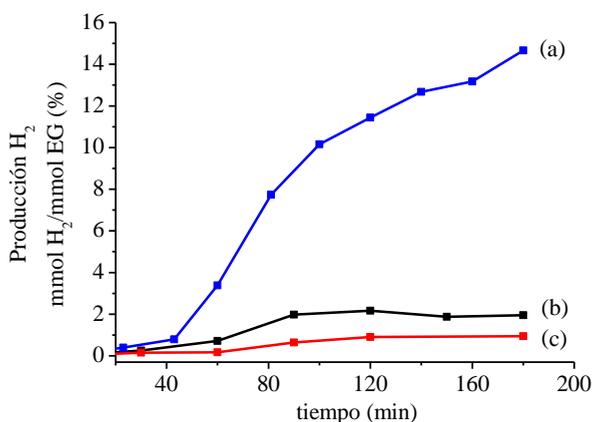
de H<sub>2</sub> en la proporción esperada de acuerdo con la estequiometría para la reacción de APR de EG, alcanzándose la máxima producción de H<sub>2</sub> en menos de 2 h de reacción. Para tiempos de reacción más largos, se observó una disminución en la cantidad de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> que va acompañada con la correspondiente formación de metano y etano. Esto indica que una vez la cantidad de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en fase gas es elevada, tiene lugar la hidrogenación del CO<sub>2</sub> para dar metano (*reacción de Sabatier*) en una cierta extensión (ecuación 5.2). La Figura 5.9 muestra que la película de  $\overline{Pt}/fl\text{-G}$  exhibe una actividad para el APR de EG importante, aunque la reacción es más lenta que para muestras de Pt/*fl*-G que se hallan en suspensión y donde el contenido de Pt es más elevado.



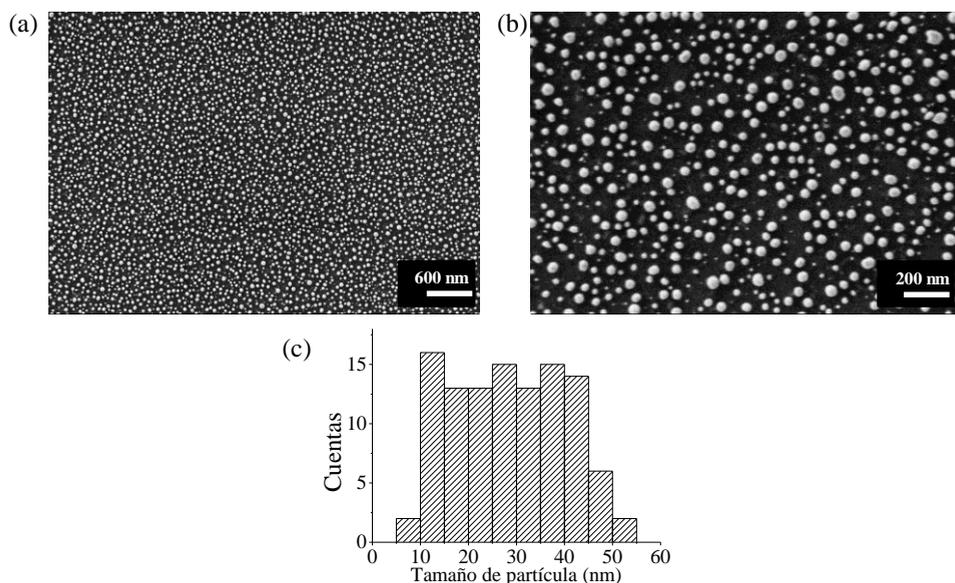
**Figura 5.9.** Izquierda: perfil temporal de evolución de H<sub>2</sub> ((mmol H<sub>2</sub>/mmol EG) %) en presencia de diferentes catalizadores. (a) Pt/*fl*-G (1 mol %); (b) Pt/*fl*-G (0.1 mol %); (c)  $\overline{Pt}/fl\text{-G}$  (10<sup>-5</sup> mol %); (d) Pt/*fl*-G (10<sup>-3</sup> mol %); (e) ensayo en blanco sin catalizador. Derecha: cantidad (mmol) de H<sub>2</sub> (columna negra) y CO<sub>2</sub> (columna roja) formada a las 3 h de reacción en presencia de una serie de catalizadores conteniendo Pt. Condiciones de reacción: 250 °C, P<sub>inicial</sub> 1 atm, 4.48 mmol de EG, 10 % en volumen EG/H<sub>2</sub>O.

Sin embargo, cuando se calculan los valores de TON y TOF correspondientes por átomo de Pt, entonces la actividad catalítica de la muestra de  $\overline{Pt}/fl-G$  resulta ser al menos dos órdenes de magnitud más elevada que la que se calcula para cualquiera de las muestras de  $Pt/fl-G$  sin orientación cristalográfica preferente. Así, se estimaron valores de TON de  $7.58 \times 10^6$  y 512 para las películas de  $\overline{Pt}/fl-G$  y el catalizador  $Pt/fl-G$  en suspensión, respectivamente. Los valores de TOF estimados para  $\overline{Pt}/fl-G$  y  $Pt/fl-G$  fueron de 10266 y  $1 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Estos valores de TOF comparan favorablemente con los que se han descrito en la bibliografía para muestras de  $Pt/Al_2O_3$  que son de  $7 \text{ min}^{-1}$ .<sup>24</sup> Conviene mencionar que un experimento control en el que se usó como catalizador una muestra de  $Pt/fl-G$  con un contenido en Pt muy similar al contenido en Pt presente en la película de  $\overline{Pt}/fl-G$ , no dio lugar a ninguna evolución de  $H_2$  detectable en fase gas.

Por otra parte, una cantidad de Pt en la película de  $\overline{Pt}/fl-G$  más elevada, pasando de  $45 \text{ ng cm}^{-2}$  a  $430 \text{ ng cm}^{-2}$  y  $1000 \text{ ng cm}^{-2}$ , da lugar a valores de producción específica de  $H_2$  por cantidad de Pt, notablemente inferiores, tal como se puede observar en la Figura 5.10. Esta influencia desfavorable del contenido de Pt en  $\overline{Pt}/fl-G$ , se debe probablemente a un aumento en el tamaño de partícula de Pt que va asociado inevitablemente al aumento de contenido de Pt en la película orientada. La Figura 5.11 presenta imágenes de microscopia electrónica para una película de  $\overline{Pt}/fl-G$  con una cantidad de Pt de  $1000 \text{ ng cm}^{-2}$  que pasa a ser de 30 nm en comparación con los 9 nm estimados para el tamaño de partícula promedio en la muestra de  $\overline{Pt}/fl-G$  con  $45 \text{ ng cm}^{-2}$  de Pt.



**Figura 5.10.** Perfil temporal de la evolución de  $H_2$  para distintas cantidades de Pt;  $45 \text{ ng cm}^{-2}$  (a),  $430 \text{ ng cm}^{-2}$  (b) y  $1000 \text{ ng cm}^{-2}$  (c) en el catalizador orientado  $\overline{Pt}/fl-G$ .



**Figura 5.11.** Imágenes de FESEM a baja (a) y alta (b) magnificación de la película  $\overline{Pt}/fl-G$  con alto contenido en Pt,  $1 \mu\text{g cm}^{-2}$ . Distribución de tamaño de partícula (c) para las dos imágenes de arriba.

A partir de la determinación de la influencia de la temperatura en la velocidad inicial de reacción, se puede establecer la energía de activación aparente ( $E_a$ ) para la generación de  $\text{H}_2$  en las muestras de  $Pt/fl-G$  y  $\overline{Pt}/fl-G$ . Se calcula un valor de  $E_a$  para los catalizadores de  $Pt/fl-G$  y  $\overline{Pt}/fl-G$  de 10 y 26.9 kJ respectivamente. Estos valores de  $E_a$ , reflejan la mayor dependencia que la temperatura de reacción ejerce en el caso de  $\overline{Pt}/fl-G$  con respecto a las muestras de  $Pt/fl-G$ , donde las NPs de Pt no presenten orientación cristalográfica preferente.

En el presente caso, proponemos que la mayor actividad de la muestra de  $\overline{Pt}/fl-G$  como catalizador de APR de EG deriva del procedimiento de preparación que da lugar a NPs de Pt interaccionando fuertemente con la lámina de G, y donde tiene lugar una orientación de las caras cristalográficas preferente en el plano 111. La fuerte interacción entre las NPs de Pt y G, se deduce del tamaño de partícula de las NPs de Pt, que es relativamente pequeño a pesar de las elevadas temperaturas empleadas en la pirólisis, de la morfología preferente de las NPs de Pt como nanoescamas y del crecimiento epitaxial de las NPs de Pt, exponiendo caras

cristalográficas que corresponden a la réplica del ordenamiento hexagonal característico de las láminas de grafeno.

La estabilidad de las películas de  $\overline{Pt}/fl-G$  como catalizador fue estudiada llevando a cabo un segundo uso de la muestra, observándose con el reuso una disminución significativa en la eficiencia catalítica de muestra, como se deduce de una menor velocidad inicial de reacción y un menor porcentaje de generación de  $H_2$  y  $CO_2$  a tiempos finales.

A fin de entender el origen de la desactivación de la muestra  $\overline{Pt}/fl-G$ , se caracterizó de nuevo por SEM una película de  $\overline{Pt}/fl-G$  que fue usada dos veces como catalizador en el APR de EG. Las imágenes mostraron la aparición de ciertas colinas en las películas de G como consecuencia del despegado parcial de la lámina de G sobre el sustrato de cuarzo, así como un aumento en el tamaño de partícula promedio de Pt. La Figura 5.4 muestra una imagen de SEM representativa obtenida para esta película de  $\overline{Pt}/fl-G$  usada 2 veces como catalizador, así como el histograma de distribución de tamaño de partícula de Pt correspondiente.

La observación del crecimiento de las partículas de Pt indica que la interacción Pt-G no es todavía lo suficientemente fuerte como para estabilizar completamente las nanoescamas de Pt en las condiciones de reacción. Esta aglomeración de Pt podría originarse como consecuencia de las altas temperaturas de reacción que se requieren en la APR (250 °C), así como de la alta concentración de ácidos carboxílicos que se genera en la fase acuosa durante la reacción, y que pueden actuar como agentes movilizadores de átomos de Pt y promotores del crecimiento de las NPs. Existen precedentes en la literatura que indican que los ácidos carboxílicos pueden actuar como agentes movilizadores, aumentando el tamaño de partícula al favorecer el mecanismo de crecimiento de Ostwald.<sup>25</sup>

A fin de apoyar esta propuesta de desactivación de las películas de  $\overline{Pt}/fl-G$ , una muestra fresca de  $\overline{Pt}/fl-G$  se sometió a tratamiento hidrotermal con una disolución acuosa de ácido acético 0.1 M durante 3 h, observándose en estas condiciones un crecimiento de tamaño de partícula de Pt similar al que se observó en la reacción de APR de EG. Parece, por consiguiente, que la presencia de ácidos carboxílicos en elevadas concentraciones en el medio de reacción es desfavorable desde el punto de vista de la estabilidad de las NPs de Pt soportadas sobre grafeno, tal y como se ha observado en otros casos.<sup>26</sup>

### **5.3. Conclusiones**

En el presente capítulo se ha mostrado que el procedimiento de preparación por el método de pirólisis de grafeno y NPs de Pt, da lugar a películas en las cuales existe una fuerte interacción entre las NPs de Pt y el G. Como consecuencia de esta interacción, las partículas de Pt presentan una orientación preferente en el plano cristalográfico 111. Las películas de  $\overline{Pt}/fl$ -G exhiben al menos valores de TOF dos órdenes de magnitud superior en la reacción de APR de EG, que muestras análogas donde las NPs de Pt soportadas sobre grafeno no presentan ninguna orientación preferente. Se ha demostrado igualmente que la actividad catalítica de la muestra disminuye con el uso, debido al aumento de tamaño de partícula de Pt que es causado por la presencia de una elevada concentración de ácidos carboxílicos en el medio de reacción y las altas temperaturas a las que tiene lugar el proceso.

Los resultados del presente estudio muestran que el procedimiento de preparación de NPs metálicas orientadas sobre grafeno es de carácter general y que puede ser aplicado tanto a metales como Au y Cu, como al Pt, dando lugar a muestras de NPs metálicas soportadas sobre G con una elevada actividad catalítica. En el caso presente para el APR.

## 5.4. Referencias

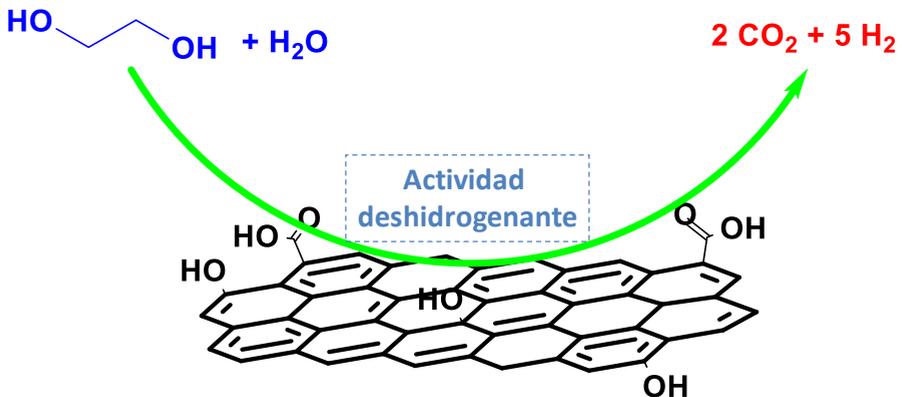
- (1) Astruc, D.; Lu, F.; Aranzues, J. R. Nanoparticles as recyclable catalysts. The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44* (48), 7852.
- (2) Huang, J.; Zhang, L.; Chen, B.; Ji, N.; Chen, F.; Zhang, Y.; Zhang, Z. Nanocomposites of size-controlled gold nanoparticles and graphene oxide: Formation and applications in SERS and catalysis. *Nanoscale* **2010**, *2* (12), 2733.
- (3) Liang, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Li, Y.; Wang, J.; Regier, T.; Dai, H. Covalent Hybrid of Spinel Manganese–Cobalt Oxide and Graphene as Advanced Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (7), 3517.
- (4) Wang, Y.; Zhao, Y.; He, W.; Yin, J.; Su, Y. Palladium nanoparticles supported on reduced graphene oxide: Facile synthesis and highly efficient electrocatalytic performance for methanol oxidation. *Thin Solid Films* **2013**, *544*, 88.
- (5) Xiang, G.; He, J.; Li, T.; Zhuang, J.; Wang, X. Rapid preparation of noble metal nanocrystals via facile coreduction with graphene oxide and their enhanced catalytic properties. *Nanoscale* **2011**, *3* (9), 3737.
- (6) Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. *ChemSusChem* **2009**, *2* (1), 18.
- (7) Gawande, M. B.; Goswami, A.; Felpin, F.-X.; Asefa, T.; Huang, X.; Silva, R.; Zou, X.; Zboril, R.; Varma, R. S. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (6), 3722.
- (8) Henry, C. R. Morphology of supported nanoparticles. *Progress in Surface Science* **2005**, *80* (3–4), 92.
- (9) Naumann d’Alnoncourt, R.; Friedrich, M.; Kunkes, E.; Rosenthal, D.; Girgsdies, F.; Zhang, B.; Shao, L.; Schuster, M.; Behrens, M.; Schlögl, R. Strong metal–support interactions between palladium and iron oxide and their effect on CO oxidation. *Journal of Catalysis* **2014**, *317*, 220.
- (10) Gabriela, B.; Mihaela, D. L. Review of Graphene-Supported Metal Nanoparticles as New and Efficient Heterogeneous Catalysts. *Micro and Nanosystems* **2013**, *5* (2), 138.
- (11) Xin, L.; Yang, F.; Rasouli, S.; Qiu, Y.; Li, Z.-F.; Uzunoglu, A.; Sun, C.-J.; Liu, Y.; Ferreira, P.; Li, W. et al. Understanding Pt Nanoparticle Anchoring on Graphene Supports through Surface Functionalization. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (4), 2642.
- (12) Alberio, J.; Garcia, H. Doped graphenes in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, *408*, 296.
- (13) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *312*, 99.
- (14) Mateo, D.; Esteve-Adell, I.; Alberio, J.; Royo, J. F. S.; Primo, A.; Garcia, H. 111 oriented gold nanoplatelets on multilayer graphene as visible light photocatalyst for overall water splitting. *Nature Communications* **2016**, *7*, 8.
- (15) Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Blandez, J. F.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Candu, N.; Coman, S. M.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H. High catalytic activity of

- oriented 2.0.0 copper(I) oxide grown on graphene film. *Nature Communications* **2015**, *6*, 11.
- (16) Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Coman, S. N.; Candu, N.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H. One-Step Pyrolysis Preparation of 1.1.1 Oriented Gold Nanoplatelets Supported on Graphene and Six Orders of Magnitude Enhancement of the Resulting Catalytic Activity. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (2), 607.
- (17) Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (38), 7164.
- (18) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (9), 4044.
- (19) Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* **2002**, *418* (6901), 964.
- (20) Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *43* (1), 13.
- (21) Primo, A.; Atienzar, P.; Sanchez, E.; Delgado, J. M.; Garcia, H. From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates. *Chemical Communications* **2012**, *48* (74), 9254.
- (22) Cuenya, B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (12), 3127.
- (23) Sanchez, A.; Abbet, S.; Heiz, U.; Schneider, W. D.; Häkkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, U. When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103* (48), 9573.
- (24) Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Davda, R. R.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol Over Supported Platinum Catalysts. *Catalysis Letters* **2003**, *88* (1), 1.
- (25) Sempere, D.; Navalon, S.; Dančíková, M.; Alvaro, M.; Garcia, H. Influence of pretreatments on commercial diamond nanoparticles on the photocatalytic activity of supported gold nanoparticles under natural Sunlight irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *142–143*, 259.
- (26) Navalon, S.; Sempere, D.; Alvaro, M.; Garcia, H. Influence of Hydrogen Annealing on the Photocatalytic Activity of Diamond-Supported Gold Catalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5* (15), 7160.



# Capítulo 6

## Grafeno como carbocatalizador en el reformado en fase acuosa del etilenglicol





## 6.1. Introducción

Con el fin de aumentar la sostenibilidad en materia de energía y de recursos en la industria química, existe actualmente mucho interés en sustituir catalizadores conteniendo metales preciosos o críticos, por otras alternativas basadas en materiales abundantes.<sup>1,2</sup> Como hemos venido comentado en el capítulo de introducción, cuando son obtenidos a partir de desechos de biomasa, los catalizadores basados en carbono como elemento único o principal son materiales renovables y sostenibles si no contienen metales, y una de las líneas de investigación actual va encaminada a explorar el uso de materiales libres de metales como catalizadores.

Entre los materiales basados en carbono, el grafeno y sus derivados ofrecen propiedades físicas y químicas únicas, y estructuras que pueden ser modificadas en gran medida a voluntad. Ello hace que estos materiales puedan tener aplicaciones en catálisis.<sup>3-6</sup> Como se ha venido comentando, desde el punto de vista del espesor atómico del grafeno, este material corresponde al límite físico de lo que puede considerarse como una superficie ideal.<sup>7,8</sup> Mientras que el grafeno perfecto, sin defectos, se considera que no posee centros activos adecuados para promover reacciones químicas, la presencia de defectos y heteroátomos en su estructura puede introducir centros que sean capaces de catalizar reacciones orgánicas.<sup>9</sup> Los grafenos con defectos como catalizadores a base de carbono, ya han demostrado que pueden promover reacciones de oxidación radicalaria de hidrocarburos, de alcoholes, de aminas bencílicas y de tioles entre otros compuestos orgánicos.<sup>10-14</sup> Uno de los retos en la carbocatálisis, empleando grafenos, es el demostrar la utilidad de estos materiales para catalizar reacciones químicas que hasta ahora son consideradas como catalizadas exclusivamente por metales nobles. Entre este tipo de reacciones se encuentran los procesos de hidrogenación/deshidrogenación, acoplamientos cruzados y algunas transposiciones.

Como contribución a esta línea de investigación, en el presente capítulo se va a describir que materiales a base de grafenos, conteniendo defectos en su estructura y obtenidos por pirólisis de alginato, son carbocatalizadores adecuados para promover la reacción de reformado en fase acuosa (APR, de sus siglas en inglés; *Aqueous Phase Reforming*) del etilenglicol (EG).

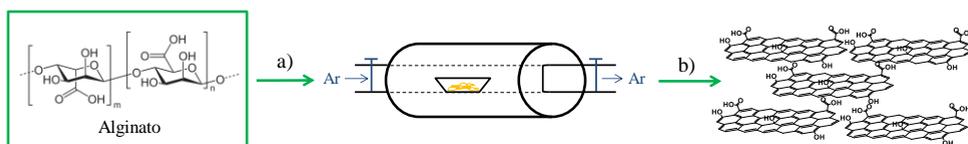
Como ya se comentó en el capítulo anterior, estas reacciones de APR tienen gran interés en el contexto de valorización de residuos acuosos de biomasa, que

típicamente contienen carbohidratos y polioles originados en la hidrólisis de celulosas y hemicelulosas. La transformación de estos residuos en  $H_2$  y  $CO_2$  en el mismo seno de la disolución acuosa, permitiría conseguir energía adicional a partir de fuentes renovables.<sup>15</sup>

En este tipo de procesos de APR, el EG es considerado como una molécula sonda para determinar la actividad catalítica de materiales. Como ya se indicó en el Capítulo 5, el platino soportado en óxidos metálicos de gran área superficial, tales como el  $TiO_2$ , es actualmente el catalizador más eficiente para el proceso de APR del EG, que se lleva a cabo a temperaturas en torno a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>16,17</sup> Otros metales de transición que poseen actividad hidrogenante/deshidrogenante, tales como Pd, Cu o Ni, también exhiben actividad catalítica en el APR de EG, aunque la eficiencia de estos materiales es sensiblemente menor que la del Pt.<sup>18</sup> En algunos estudios, empleando catalizadores metálicos, se ha descrito una sinergia cuando se combina el platino con otros metales oxofílicos, que pueden actuar como ácidos de Lewis en medio acuoso, particularmente con el Re y Mo.<sup>19-22</sup> También en este caso, el Re es un metal crítico del que existen recursos muy limitados. Sin embargo, hasta el momento no ha sido descrito ningún catalizador no metálico para este proceso de APR. Tal como se describirá en el presente capítulo, hemos observado que el grafeno con defectos estructurales, obtenido por pirólisis del alginato, cataliza el APR del EG con una eficiencia significativamente mayor que la del óxido de grafeno (OG) o el óxido de grafeno reducido (OGr).

## 6.2. Resultados y discusión

El grafeno empleado como catalizador en el presente capítulo fue preparado por pirólisis de alginato a 900 °C en atmósfera inerte, seguido de exfoliación por tratamiento con ultrasonidos. El Esquema 6.1 ilustra el procedimiento de preparación de este tipo de grafeno, con elevado contenido en oxígeno y defectos estructurales, que resulta en la pirólisis del alginato.<sup>23</sup>

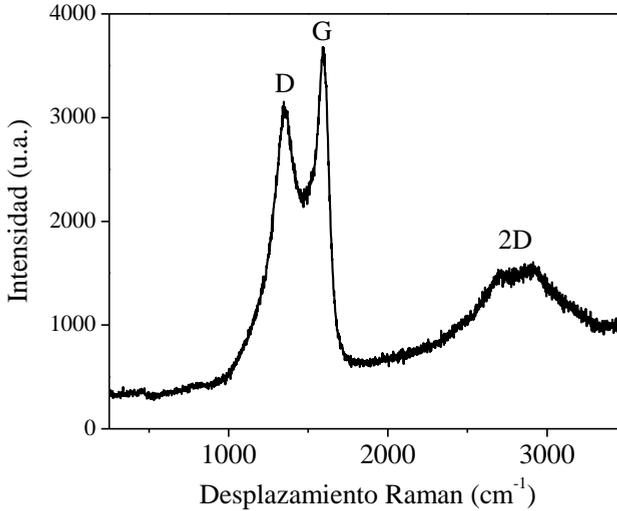


**Esquema 6.1.** Procedimiento de preparación del grafeno con defectos. (a) Pirólisis de alginato a 900 °C bajo atmósfera inerte. (b) Tratamiento con ultrasonidos del residuo carbonoso grafitico obtenido en la pirólisis, que da lugar a partículas de grafeno de varias láminas dispersadas en medio acuoso (*fl-G*, de las siglas en inglés; *few-layers*).

A efectos de comparación, el presente capítulo también incluye medidas de actividad catalítica de óxido de grafeno (OG), obtenido a partir de muestras comerciales de grafito sometidas a oxidación por el método de Hummers-Offeman, seguida de exfoliación.<sup>24</sup> También incluimos en el estudio una muestra de óxido de grafeno reducido (OGr) que fue preparada por reducción hidrotérmal de OG en autoclave a 150 °C durante 5 h.<sup>25,26</sup>

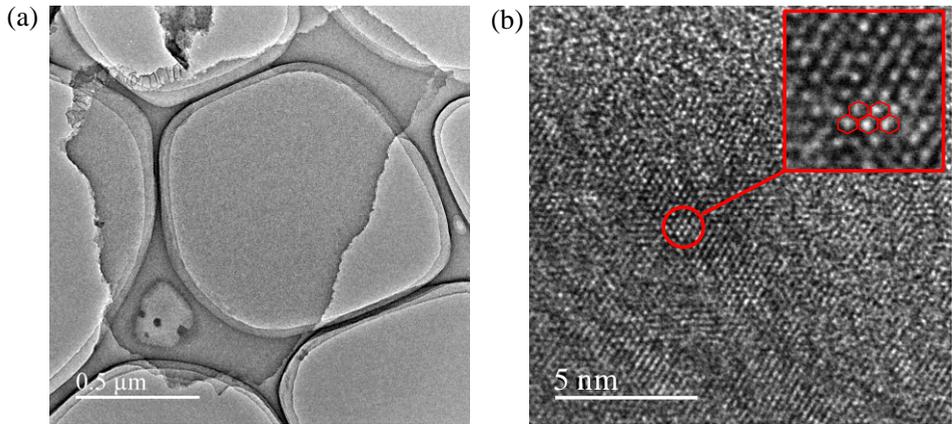
La serie de materiales grafénicos se caracterizó por espectroscopia Raman y técnicas de microscopía electrónica. Tal como se ha descrito, los espectros Raman de G exhibieron las bandas 2D, G y D alrededor de 2750, 1590 y 1350  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente (Figura 6.1). La intensidad relativa del pico de la banda G, con respecto a la banda D, es considerado como un indicador cuantitativo para determinar la densidad de defectos estructurales presentes en el grafeno, siendo la concentración de defectos mayor a medida que la relación  $I_G/I_D$  aumenta. En el caso específico de la muestra de grafeno usada en el presente capítulo (G), la relación  $I_G/I_D$  tiene un valor de 1.15. Este valor del cociente  $I_G/I_D$  para la muestra G, fue similar al que se determinó para la muestra de OGr (1.08). La presencia de la banda D está asociada con la existencia de defectos en la lámina de G, los cuales se corresponden con vacantes de átomos de carbono, agujeros y grupos funcionales

oxigenados. El contenido de oxígeno de la muestra G, determinado por XPS, fue alrededor del 8 %.



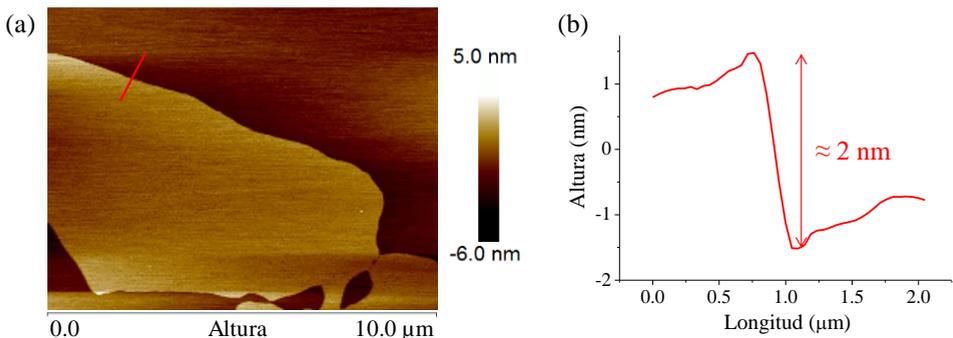
**Figura 6.1.** Espectro Raman para la muestra de G registrado excitando con un láser de 514 nm.

La morfología 2D y las dimensiones de las láminas de G, fueron determinadas por microscopía electrónica de transmisión. La Figura 6.2 muestra imágenes de TEM tomadas para la muestra G, donde el tamaño lateral se estima en torno a 3  $\mu\text{m}$ . Las imágenes de TEM de alta resolución, muestran el ordenamiento hexagonal y la estructura cristalina a escala atómica tal como cabría esperar para un material grafénico.



**Figura 6.2.** Imagen de TEM de baja (a) y alta (b) resolución mostrando la morfología de G y el ordenamiento hexagonal a nivel atómico.

La configuración de capa única, o de pocas capas, para la muestra de G usada como catalizador en el presente capítulo, se determinó mediante la técnica de AFM. La Figura 6.3 también muestra una vista frontal de una de estas láminas de G, así como la medida de espesor correspondiente, que en este caso fue de 2 nm. Las medidas de AFM indican que la mayoría de partículas de G poseen un espesor de entre 0.4 y 3 nm, lo que apoya que la muestra de G suspendida en medio acuoso está constituida por láminas de G de una única capa o de pocas capas.



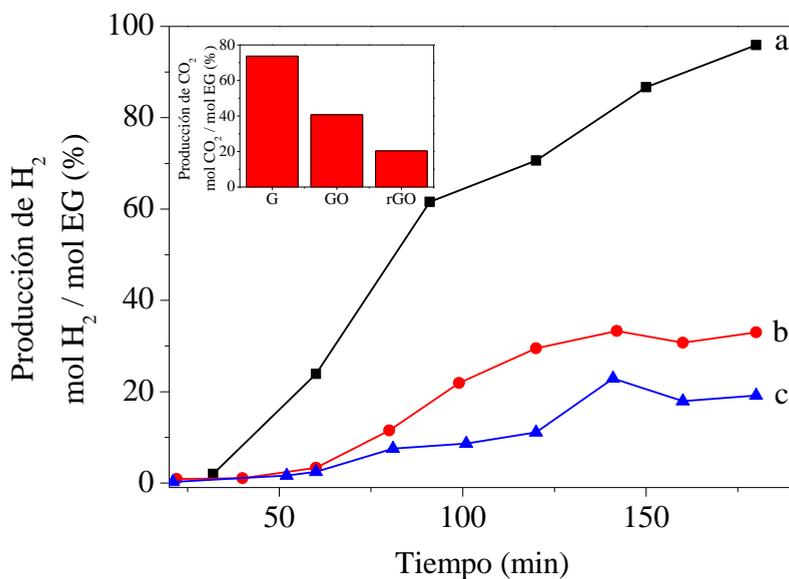
**Figura 6.3.** La imagen (a) corresponde a una vista frontal de una lámina de G obtenida por AFM y la parte (b) muestra que el espesor de esta partícula es de 2 nm.

### 6.2.1. Actividad catalítica de los materiales grafénicos para el proceso de APR de EG

Como se ha indicado en la introducción, la reacción de APR del EG es considerada como un proceso modelo para evaluar la actividad catalítica de diferentes materiales en reacciones de APR. La ecuación 6.1 corresponde con la estequiometría que cabría esperar para la reacción de mineralización completa del EG por reformado con agua.



Experimentos preliminares de control, bajo condiciones habituales de reacción (reactor autoclave a temperatura de 250 °C con una presión inicial de 1 atm) en ausencia de cualquier catalizador, mostraron que la generación de hidrógeno espontánea sin catalizador alcanza un valor de 14,1 % mol H<sub>2</sub>/mol EG que va acompañada con un 7.2 % mol CO<sub>2</sub>/mol EG en 3 h de reacción, aumentando estos porcentajes con el tiempo de reacción. Cuando alguno de los carbocatalizadores empleados en el presente capítulo estaba presente en el sistema (cantidad de catalizador: 110 mg) se observó un aumento en la producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. En estas condiciones, además de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> se detectaron también, en cantidades mucho menores, metano (4.7 % mol CH<sub>4</sub>/mol EG) junto con trazas de etano y etileno. La evolución temporal de H<sub>2</sub> y la cantidad de este gas a tiempo final de reacción dependió claramente de la naturaleza del carbocatalizador. La Figura 6.4 muestra los perfiles temporales de evolución de H<sub>2</sub> en presencia de G, OG o OGr. Como puede verse en esta Figura 6.4, el orden de actividad relativa de las muestras para la generación de H<sub>2</sub> es G > OG > OGr. El mismo orden de actividad relativa es también observado cuando se sigue la evolución de CO<sub>2</sub>, tal como se muestra en el recuadro insertado en la Figura 6.4, que corresponde con la cantidad de CO<sub>2</sub> medida a las 3 h de reacción. Se observó que la cantidad de CO<sub>2</sub> generada era siempre mayor que el valor esperado de acuerdo con la estequiometría indicada en la ecuación 6.1. Este hecho podría ser debido a la contribución del CO<sub>2</sub> derivado del catalizador o a la existencia, al menos de forma parcial, de procesos diferentes a los que corresponde con la reacción de APR, que es la mineralización completa del EG.



**Figura 6.4.** Perfiles temporales de evolución de H<sub>2</sub> en la reacción de APR del EG en presencia de carbocatalizadores libres de metales. La figura insertada muestra la cantidad de CO<sub>2</sub> formada en este proceso a las 3 h de reacción para (a) G, (b) OG y (c) OGr. Condiciones de reacción: 250 °C, P<sub>inicial</sub> 1 atm, 4.48 mmol de EG, 10 % en volumen EG/H<sub>2</sub>O, 110 mg de catalizador.

A fin de estudiar este punto, se realizó otro experimento control en ausencia de EG, pero en presencia de carbocatalizador en las condiciones habituales de la reacción de APR. Se observó que en ausencia de EG, el auto-reformado del carbocatalizador es despreciable. Después de 3 h de reacción, la cantidad de H<sub>2</sub> fue muy pequeña (0.37 mmol) y la evolución de CO<sub>2</sub> (0.36 mmol), es también muy inferior a los valores que se miden cuando el EG está presente en el medio de reacción. Por consiguiente, estos experimentos de control indican que el origen más probable del H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub>, cuando el EG está presente en el medio, es el proceso de APR de este diol, a menos que el EG o algunos de los productos derivados de él sea capaz de promover la descomposición del carbocatalizador. Cuando se consideran los datos mostrados en la Figura 6.4, se debe tener en cuenta que la cantidad máxima de H<sub>2</sub> que debería ser esperada en el proceso ideal de APR del EG es de 500 % mol H<sub>2</sub> /mol EG si el APR total del EG fuera el único proceso que tuviera lugar siguiendo la estequiometría indicada por la ecuación 6.1.

La Tabla 6.1 resume, en las condiciones óptimas de reacción, el balance de masa de carbono y los porcentajes de los productos generados en la fase gaseosa, así como los que permanecen en la fase líquida al tiempo final de reacción.

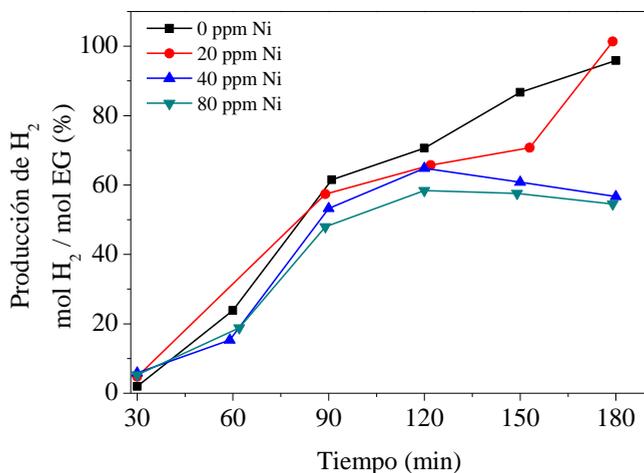
**Tabla 6.1.** Composición de las fases líquida y gaseosa en la reacción del APR de EG en presencia y ausencia de G como catalizador libre de metales. Condiciones de reacción 250 °C,  $P_{\text{inicial}}$  1atm, 4.48 mmol de EG, 10 % en volumen EG/H<sub>2</sub>O, 110 mg catalizador.

Composición de la fase gas (mmol)						Composición de la fase líquida (mmol)				
catalizador	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	EG	metanol	etanol	ácido acético	productos no identificados
G	4.3	3.3	0.22	0.1	0.27	0.44	0.22	0.54	0.27	-
Balance de masa C (%)	47.5					30.5				22
Blanco	0.63	0.32	0.03	-	0.13	3.92	-	-	-	-
Balance de masa C (%)	6.8					87.5				5.5

Un punto a considerar cuando se trata del empleo de grafenos como catalizadores libres de metales, es establecer convincentemente el papel que, posibles impurezas metálicas que puedan estar presentes en este material, puedan jugar en la reacción catalítica. En este sentido, tal como se ha indicado en el Esquema 6.1, para las muestras del presente estudio, el catalizador G, que resulta ser el más activo, fue preparado por pirólisis de alginato proveniente de algas, que no han sido tratadas con metales de transición durante la preparación de la muestra. La ausencia de tratamientos químicos con metales de transición en la preparación de la muestra G contrasta con el caso del OG, el cual se obtiene a partir de grafito por oxidación química profunda con un exceso de permanganato potásico. Sin embargo, a pesar de la presencia de Mn en el OG, esta muestra es alrededor de tres veces menos activa que la muestra G.

A fin de obtener información adicional sobre la posible influencia que los metales de transición puedan ejercer en la actividad de G, y considerando que en la reacción de APR del EG los metales con actividad hidrogenante poseen actividad catalítica, en general, en la reacción de APR, se llevaron a cabo una serie de experimentos en

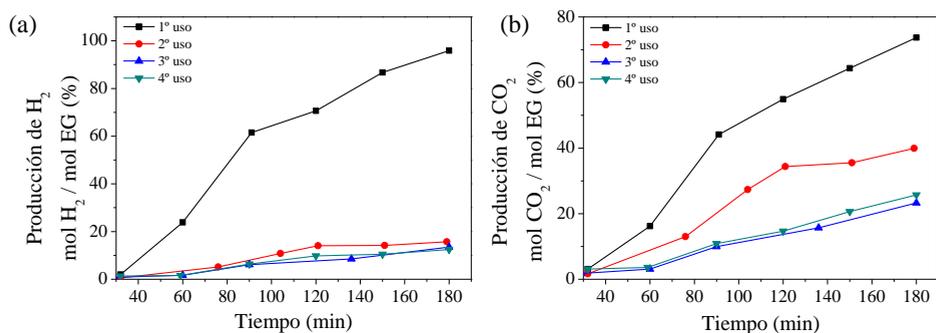
los cuales se comparó la actividad de la muestra G en ausencia y en presencia de cantidades crecientes de Ni. Considerando que los valores típicos de contenido en metal de los carbocatalizadores grafénicos corresponden a porcentajes inferiores a 100 ppm,<sup>27,28</sup> además de la reacción en ausencia de adición alguna de Ni, se evaluó la actividad catalítica de G tras adición a propósito de 20, 40, y 80 ppm de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  con respecto a la cantidad de grafeno. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.5. Los perfiles temporales de evolución de  $\text{H}_2$  indican que en este rango de concentración no existe una influencia destacable por la posible existencia de Ni en la evolución de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ . Estas pruebas control muestran que incluso las concentraciones más elevadas empleadas en el presente capítulo, la presencia de Ni no influye en la actividad catalítica observada para G.



**Figura 6.5.** Evolución temporal de  $\text{H}_2$  tras la adición de cantidades crecientes de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  en el medio de reacción.

Además de la presencia de impurezas metálicas, otro punto a considerar en el caso de catalizadores heterogéneos, es la desactivación de la muestra en reacciones consecutivas y la estabilidad de la actividad catalítica con el reúso. En el caso presente se observó que la evolución de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  en la reacción de APR de EG disminuye significativamente con el uso. La Figura 6.6 muestra los perfiles temporales de evolución de estos gases con el reúso del catalizador. Como se observa en esta Figura 6.6, la generación de  $\text{H}_2$  en el tercer uso es similar a la que

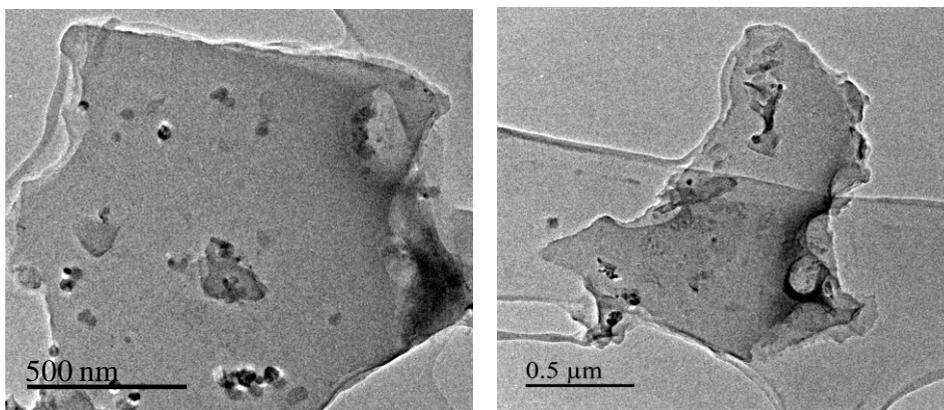
se determina para el experimento control en ausencia de cualquier catalizador G. Esto indica que la muestra de G sufre desactivación en un grado considerable bajo las condiciones de reacción del APR, resultando completamente desactivada en el tercer uso.



**Figura 6.6.** Evolución temporal de H<sub>2</sub> (a) y CO<sub>2</sub> (b) para cuatro reusos de G como catalizador.

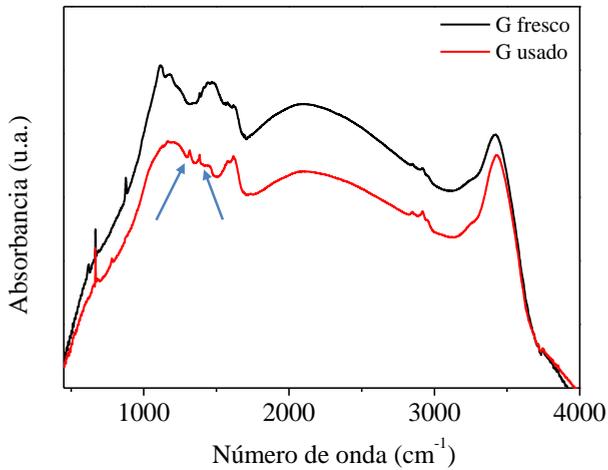
Se ha descrito que una de las causas más común de la desactivación de G es la pérdida de su morfología 2D, con la aparición de objetos 3D que no se dispersan bien el medio de reacción y sedimentan en la fase líquida. Sin embargo, en el presente caso, las imágenes de TEM del catalizador desactivado muestran todavía la morfología laminar que corresponde a la muestra G, incluso en el material completamente desactivado. La Figura 6.7 muestra imágenes representativas tomadas para una muestra de G tras tres usos como catalizador de APR. Por consiguiente, es razonable asumir que la desactivación observada para la muestra G en la presente reacción, deba ser consecuencia de la pérdida de los centros activos. Para reacciones de deshidrogenación, se ha propuesto en la literatura que los centros activos de G corresponden con grupos carbonilos y dicetonas localizados en la periferia de las láminas, así como a pares frustrados ácido-base de Lewis, que actuarían como centros activos.<sup>13,29-32</sup> Podría ocurrir que alguna de las especies formadas como intermedios en el proceso de APR del EG, especialmente ácidos carboxílicos presentes en el medio acuoso o H<sub>2</sub> en la fase gas, disminuyeran la población de estas especies al reaccionar con ellas. Así, el H<sub>2</sub> generado y las elevadas temperaturas de reacción, podrían ocasionar la reducción de los grupos carbonílicos en G, mientras que los ácidos carboxílicos, generados como

intermedios, podrían neutralizar los centros básicos en los pares frustrados ácido-base de Lewis.



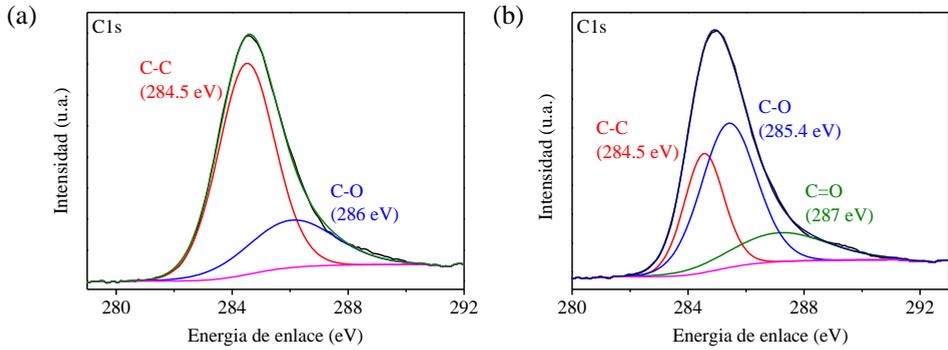
**Figura 6.7.** Imágenes TEM de la muestra de G tras tres usos en la reacción de APR de EG.

Con el fin de obtener algún apoyo a esta propuesta para racionalizar la desactivación que sufre la muestra G en el curso de la reacción de APR, además del estudio por microscopia comentado anteriormente, la muestra G tras tres usos consecutivos, fue caracterizada por XPS, TG, IR y Raman. Los datos obtenidos para esta muestra de G, sin actividad catalítica, fueron comparadas con el material fresco. El espectro de IR de la muestra de grafeno, antes y después de ser utilizado como catalizador, se muestra en la Figura 6.8. En el espectro del material usado, se observa la aparición de nuevas bandas agudas a  $1385$  y  $1320\text{ cm}^{-1}$ , superpuestas sobre una línea base ancha, debido a la vibración de estiramiento del grupo OH a  $3420\text{ cm}^{-1}$  y a los enlaces C=C a  $1580\text{ cm}^{-1}$  característicos del G. Se propone que estos dos nuevos picos agudos, indican la presencia de moléculas orgánicas adsorbidas (grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ ).

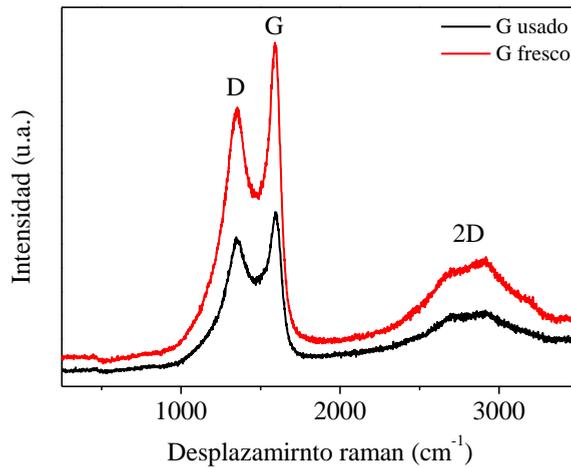


**Figura 6.8.** Espectro IR del catalizador G fresco y tras tres usos en la reacción de APR de EG. Las flechas marcan las bandas agudas que aparecen en el material usado.

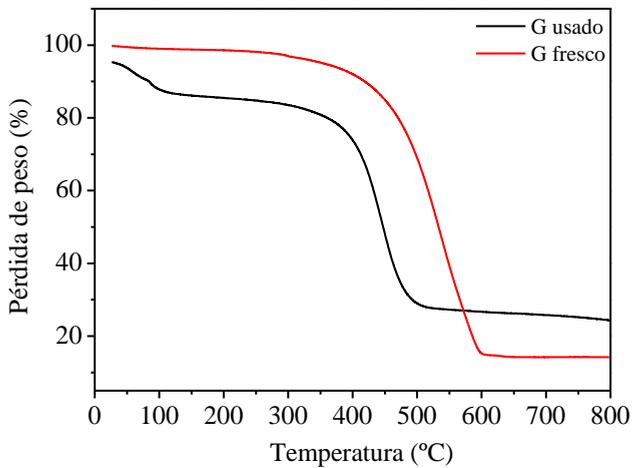
La técnica de XPS revela cambios significativos en los componentes individuales que conforman el pico C1s. Como puede verse en la Figura 6.9, tras su uso como catalizador de APR, se observa una disminución de la contribución de carbono grafénico de la muestra G y un aumento considerable en la proporción de átomos de carbono enlazados con átomos de oxígeno. En contraste con los cambios observados en los espectros XPS (Figura 6.9), en la Figura 6.10 se presentan los espectros Raman de las muestras de G fresca y tras tres usos, mostrando que no hay cambios significativos. Por otra parte, el análisis termogravimétrico (TG) presentado en la Figura 6.11, indica una pérdida de peso en el rango de temperaturas de 100-200 °C, algo mayor para la muestra usada en la reacción de APR del EG con respecto a la muestra fresca, lo que indica la existencia de productos o intermedios de reacción fuertemente adsorbidos sobre la lámina de G, probablemente en los centros activos y que actuarían como venenos de estos centros.



**Figura 6.9.** Espectros XPS de C1s para la muestra de G fresca (a) y usada tres veces (b) en la reacción de APR de EG.

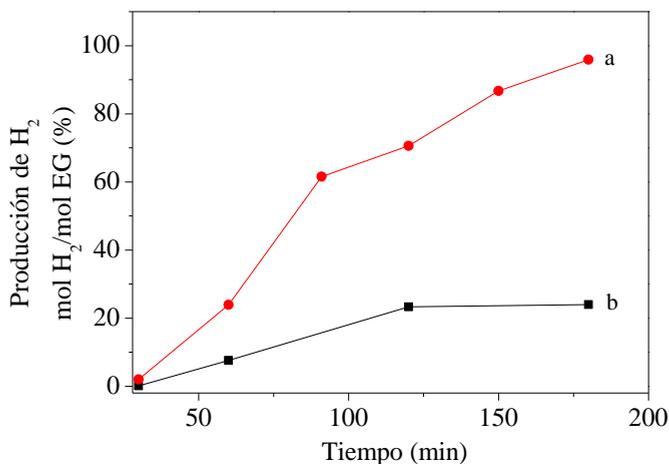


**Figura 6.10.** Espectros Raman para la muestra de G fresca y usada tres veces en la reacción de APR de EG, registrado excitando la muestra con un láser de 514 nm.



**Figura 6.11.** Perfiles TG para la muestra de G fresca y tras tres usos en la reacción de APR de EG.

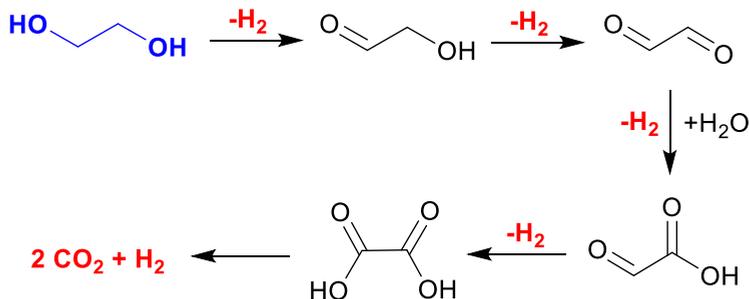
En otra prueba de control adicional dirigida a entender el proceso de desactivación, una muestra fresca de G, en forma de polvo, se trató en un reactor de flujo con una corriente de  $H_2$  a temperatura de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h. El objetivo era determinar la posible influencia que el  $H_2$  puede ejercer sobre la actividad catalítica de G. Esta muestra de G tratada con  $H_2$  fue evaluada como catalizador de la reacción de APR de EG. Los resultados obtenidos indicaron una desactivación significativa de la muestra de G tras el pretratamiento con  $H_2$ . La Figura 6.12 muestra los perfiles temporales de evolución de  $H_2$  de la muestra de G tratada con  $H_2$ , que son casi coincidentes con la evolución de  $H_2$  que se observa en ausencia de catalizador.



**Figura 6.12.** Evolución temporal de H<sub>2</sub> empleando G (a) y otra muestra de G pretratada con H<sub>2</sub> (b) para la reacción de APR de EG.

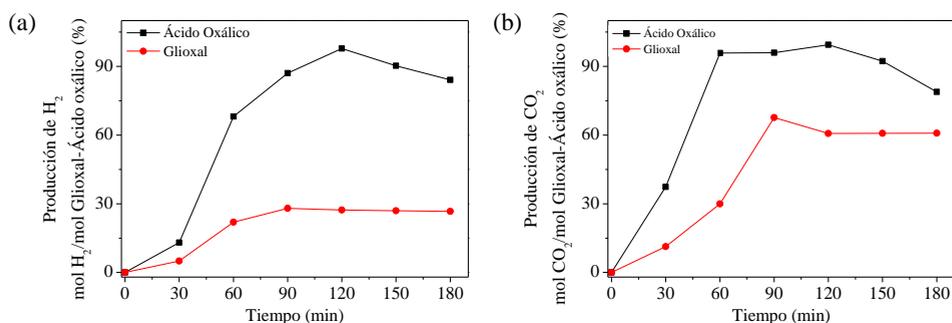
Con respecto al mecanismo de reacción, con objeto de determinar posibles intermedios de reacción, se procedió a analizar los compuestos presentes en la fase acuosa a tiempos de reacción prolongados. Estos análisis determinaron que menos de un 10 % de la cantidad inicial de EG permanece en la fase líquida a las 3 h de reacción. El análisis de productos por HPLC y el balance del contenido en carbono que resulta de este análisis, se resume en la Tabla 6.1. De los productos descritos en la bibliografía, como formados en la reacción de APR de EG en presencia de catalizadores metálicos, fuimos capaces de detectar la presencia de metanol, etanol y ácido acético, lo que sugiere que el mecanismo de la APR en presencia de G como catalizador es similar al que ha sido propuesto para catalizadores metálicos y que da lugar a una distribución de productos análoga.

En este contexto se propone que el proceso de APR de EG debe combinar etapas de deshidrogenación, que conducirían a compuestos carbonílicos y grupos carboxílicos, junto con pasos donde ocurriera la ruptura de enlaces C-C. En este sentido, un mecanismo de reacción posible, podría ser la deshidrogenación consecutiva del EG para dar glioxal y ácido oxálico seguida de un paso de descarboxilación. El Esquema 6.2 ilustraría este mecanismo propuesto donde la generación de CO<sub>2</sub> tendría lugar tras la deshidrogenación exhaustiva.



**Esquema 6.2.** Propuesta mecanística de la reacción de APR del EG mostrando la existencia de etapas de deshidrogenación junto con la ruptura del enlace C-C en el ácido oxálico.

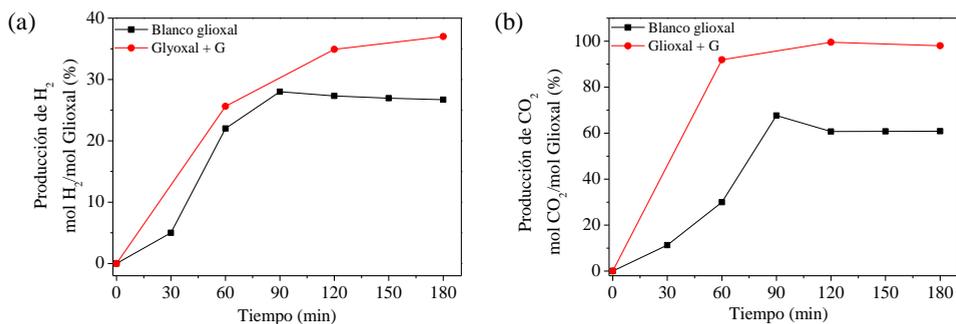
A fin de obtener información que apoye la propuesta mecanística presentada en el Esquema 6.2, se sometió el ácido oxálico a las condiciones de la reacción de APR en ausencia de cualquier catalizador, observándose una completa y espontánea descomposición del ácido oxálico a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  en ausencia de catalizador (Figura 6.13). Esta descomposición térmica del ácido oxálico es conocida en la literatura química<sup>33,34</sup> y se atribuye a la mayor facilidad de ruptura de enlaces C-C cuando estos carbonos corresponden a grupos carbonilos vecinos como consecuencia del relajamiento de la repulsión *Coulómbica* que tiene lugar entre dos carbonos vecinos con carga parcial positiva.



**Figura 6.13.** Perfil temporal de generación de  $\text{H}_2$  (a) y  $\text{CO}_2$  (b) durante el tratamiento hidrotérmico de ácido oxálico (■) y glicoxal (●) en ausencia de cualquier tipo de grafeno. Condiciones de reacción:  $250^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{inicial}}$  1 atm, 4.48 mmol de sustrato, sin catalizador.

A diferencia de la completa descomposición del ácido oxálico, otra reacción control bajo las mismas condiciones, muestra que el glicoxal solo sufre una descomposición parcial a  $H_2$  y  $CO_2$  en ausencia de catalizador, alcanzándose un 31 % de los moles de  $H_2$  teóricos respecto a los moles iniciales de glicoxal.

Por otra parte, si la descomposición del glicoxal, en las condiciones de la reacción de APR, se lleva a cabo en presencia de grafeno como catalizador, se observa entonces un aumento en la generación de  $H_2$  y de  $CO_2$  con respecto al mismo proceso en ausencia de catalizador. Los resultados de esta reacción de APR utilizando glicoxal como producto de partida se muestran en la Figura 6.14. Conviene indicar que, sin embargo, incluso para el glicoxal, la relación entre  $H_2$  y  $CO_2$  es menor que la que es esperable estequiométricamente de acuerdo con la reacción de APR, produciéndose  $CO_2$  en un porcentaje significativamente mayor que el esperado. Esto indica que el proceso que ocurre en las condiciones experimentales es más complejo que la reacción de APR teórica.



**Figura 6.14.** Evolución temporal de  $H_2$  (a) y  $CO_2$  (b) durante el tratamiento hidrotermal de glicoxal en ausencia (■) y en presencia (●) de catalizador G. Condiciones de reacción: 250 °C,  $P_{inicial}$  1 atm, 4.48 mmol de sustrato.

Basados en los resultados de estos experimentos control, se sugiere que el papel del G como catalizador es principalmente el promover la deshidrogenación del EG y de sus posibles compuestos intermedios, dando lugar a la formación de aldehídos y ácidos carboxílicos, los cuales sufren una descarboxilación térmica espontánea en las condiciones de reacción. Puesto que estudios anteriores en nuestro grupo han mostrado que las muestras de grafeno son capaces de catalizar la hidrogenación de

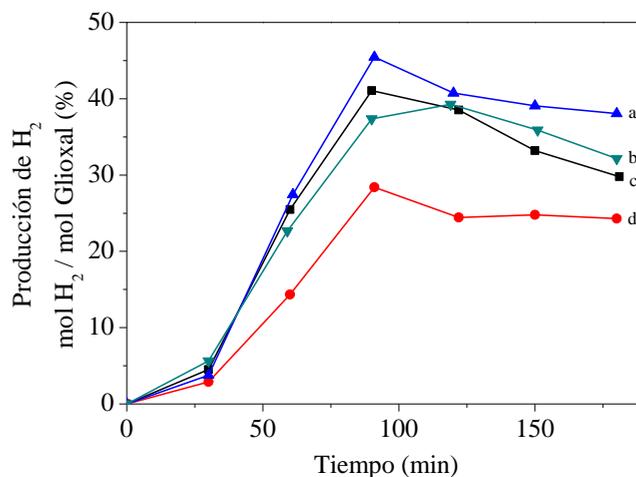
dobles y triples enlaces C-C, así como la de grupos nitro,<sup>13,14</sup> es de esperar que este mismo material exhiba igualmente actividad catalítica en el proceso opuesto, es decir, deshidrogenaciones, siendo activos los mismos tipos de centros en ambos casos.

Aunque la naturaleza de los centros activos todavía queda por elucidar, las propuestas realizadas hasta ahora basadas en la actividad catalítica de moléculas orgánicas como organocatalizadores de hidrogenación, serían compatibles con las propuestas presentadas aquí para justificar la reacción de APR.

En la activación de H<sub>2</sub> por organocatalizadores, la hidrogenación tiene lugar debido a la acción combinada de pares ácido y base de Lewis localizados en una molécula rígida y estéricamente impedida, pero a distancias suficientemente próximas como para que ambos centros interactúen con una molécula de H<sub>2</sub>, pero no tan próximas como para colapsar por neutralización. Este tipo de estructuras han sido descritas con el término; pares ácido-base de Lewis frustrados (“frustrated Lewis acid-base pairs”), que son los centros que han sido propuestos en el capítulo presente.<sup>13</sup> Si este fuese el caso, la generación durante la reacción, de intermedios de naturaleza ácida o básica, podría interferir en la actividad catalítica del material al neutralizar los centros con grupos de naturaleza adecuada, tal como ha sido observado en otros casos.<sup>13</sup>

Con el fin de aportar pruebas adicionales que apoyen la propuesta mecanística, se llevaron a cabo experimentos de inhibición usando compuestos capaces de inhibir selectivamente algunos de los radicales de oxígeno. Específicamente, se usaron como inhibidores, DMSO como un inhibidor selectivo de radicales hidroxilos ( $\cdot\text{OH}$ ) y benzofenona como inhibidor selectivo de radical hidropéroxilo ( $\cdot\text{OOH}$ ). No se observó influencia alguna por la presencia de estos inhibidores en el medio de la reacción, y los perfiles temporales de las reacciones en presencia de estos dos potenciales inhibidores de radicales estuvieron de acuerdo, dentro del error experimental, con los datos de la reacción llevada a cabo en ausencia de inhibidor. La Figura 6.15 resume estos resultados del estudio de inhibición.

Por el contrario, cuando la reacción se llevó a cabo con ácido ascórbico como agente atrapador de radicales del carbono en agua, una cierta disminución de la cantidad de H<sub>2</sub> formada pudo ser observada. Por consiguiente, estos estudios de inhibición indican que las especies reactivas del oxígeno que derivan del agua, no son responsables del proceso de APR, y que algunas de las vías de formación de H<sub>2</sub> podrían implicar radicales centrados en el carbono como intermedios de reacción.



**Figura 6.15.** Perfiles temporales de evolución de  $H_2$  en la reacción de APR del glioxal catalizado por G en presencia de inhibidores de radicales. (a) benzoquinona, (b) grafeno, (c) DMSO y (d) ácido ascórbico. Condiciones de reacción: temperatura 250 °C,  $P_{\text{inicial}}$  1 atm, glioxal 4.48 mmol, 110 mg de catalizador, 0,4 mmol de inhibidor.

### 6.3. Conclusiones

En el presente capítulo se ha proporcionado evidencia que muestra la actividad catalítica de grafenos en la reacción de APR del EG en ausencia de metales. Entre las muestras de grafenos evaluadas, la muestra obtenida por pirólisis de alginato fue la más activa, aunque el material pierde completamente su actividad catalítica tras dos reusos. Adición de cantidades crecientes de  $Ni^{2+}$  como impureza metálica, indican que la actividad de G no es debida a impurezas de este metal que pudiera estar presente en la muestra. Se propone que la actividad catalítica de G deriva de los centros hidrogenantes/deshidrogenantes presentes en estos materiales grafénicos defectuosos y que esos centros disminuyen en número con los reusos del material.

## 6.4. Referencias

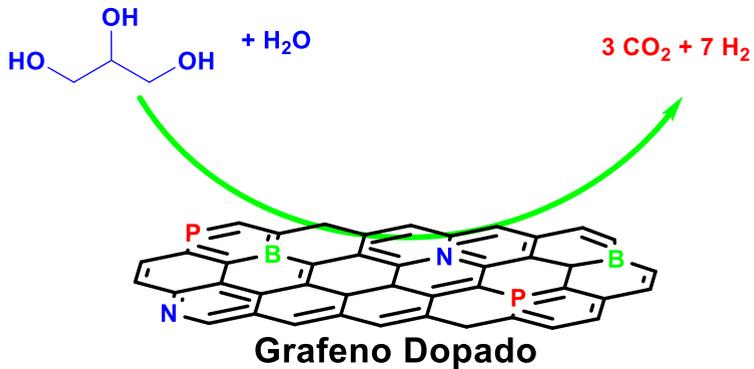
- (1) Schaetz, A.; Zeltner, M.; Stark, W. J. Carbon Modifications and Surfaces for Catalytic Organic Transformations. *ACS Catalysis* **2012**, 2 (6), 1267.
- (2) Titirici, M.-M.; Antonietti, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39 (1), 103.
- (3) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chemical Reviews* **2014**, 114 (12), 6179.
- (4) Pyun, J. Graphene Oxide as Catalyst: Application of Carbon Materials beyond Nanotechnology. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50 (1), 46.
- (5) Su, C.; Loh, K. P. Carbocatalysts: Graphene Oxide and Its Derivatives. *Accounts of Chemical Research* **2013**, 46 (10), 2275.
- (6) Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W. Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry. *Chemical Science* **2011**, 2 (7), 1233.
- (7) Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science* **2009**, 324 (5934), 1530.
- (8) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, 306 (5696), 666.
- (9) Albero, J.; Garcia, H. Doped graphenes in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, 408, 296.
- (10) Dhakshinamoorthy, A.; Primo, A.; Concepcion, P.; Alvaro, M.; Garcia, H. Doped Graphene as a Metal-Free Carbocatalyst for the Selective Aerobic Oxidation of Benzylic Hydrocarbons, Cyclooctane and Styrene. *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19 (23), 7547.
- (11) Dreyer, D. R.; Jia, H.-P.; Bielawski, C. W. Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49 (38), 6813.
- (12) Dreyer, D. R.; Jia, H.-P.; Todd, A. D.; Geng, J.; Bielawski, C. W. Graphite oxide: a selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, 9 (21), 7292.
- (13) Primo, A.; Neatu, F.; Florea, M.; Parvulescu, V.; Garcia, H. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nature Communications* **2014**, 5, 5291.
- (14) Trandafir, M.-M.; Florea, M.; Neațu, F.; Primo, A.; Parvulescu, V. I.; García, H. Graphene from Alginate Pyrolysis as a Metal-Free Catalyst for Hydrogenation of Nitro Compounds. *ChemSusChem* **2016**, 9 (13), 1565.
- (15) Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* **2002**, 418 (6901), 964.
- (16) Huber, G. W.; Shabaker, J. W.; Evans, S. T.; Dumesic, J. A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, 62 (3–4), 226.
- (17) Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Davda, R. R.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol Over Supported Platinum Catalysts. *Catalysis Letters* **2003**, 88 (1), 1.

- (18) Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *43* (1), 13.
- (19) Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (24), 8075.
- (20) Ciftci, A.; Lighthart, D. A. J. M.; Hensen, E. J. M. Aqueous phase reforming of glycerol over Re-promoted Pt and Rh catalysts. *Green Chemistry* **2014**, *16* (2), 853.
- (21) King, D. L.; Zhang, L.; Xia, G.; Karim, A. M.; Heldebrant, D. J.; Wang, X.; Peterson, T.; Wang, Y. Aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt-Re supported on carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *99* (1–2), 206.
- (22) Shinmi, Y.; Koso, S.; Kubota, T.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Modification of Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *94* (3–4), 318.
- (23) Primo, A.; Forneli, A.; Corma, A.; García, H. From Biomass Wastes to Highly Efficient CO<sub>2</sub> Adsorbents: Graphitisation of Chitosan and Alginate Biopolymers. *ChemSusChem* **2012**, *5* (11), 2207.
- (24) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (6), 1339.
- (25) Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem* **2009**, *1* (5), 403.
- (26) Mei, X.; Meng, X.; Wu, F. Hydrothermal method for the production of reduced graphene oxide. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2015**, *68*, 81.
- (27) Ambrosi, A.; Chee, S. Y.; Khezri, B.; Webster, R. D.; Sofer, Z.; Pumera, M. Metallic Impurities in Graphenes Prepared from Graphite Can Dramatically Influence Their Properties. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (2), 500.
- (28) Ambrosi, A.; Chua, C. K.; Khezri, B.; Sofer, Z.; Webster, R. D.; Pumera, M. Chemically reduced graphene contains inherent metallic impurities present in parent natural and synthetic graphite. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109* (32), 12899.
- (29) Despiau-Pujo, E.; Davydova, A.; Cunge, G.; Delfour, L.; Magaud, L.; Graves, D. B. Elementary processes of H<sub>2</sub> plasma-graphene interaction: A combined molecular dynamics and density functional theory study. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113* (11), 114302.
- (30) Hounjet, L. J.; Stephan, D. W. Hydrogenation by Frustrated Lewis Pairs: Main Group Alternatives to Transition Metal Catalysts? *Organic Process Research & Development* **2014**, *18* (3), 385.
- (31) Stephan, D. W. "Frustrated Lewis pairs": a concept for new reactivity and catalysis. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2008**, *6* (9), 1535.
- (32) Stephan, D. W.; Erker, G. Frustrated Lewis Pairs: Metal-free Hydrogen Activation and More. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (1), 46.
- (33) Crossey, L. J. Thermal degradation of aqueous oxalate species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1991**, *55* (6), 1515.

- (34) Higgins, J.; Zhou, X.; Liu, R.; Huang, T. T. S. Theoretical Study of Thermal Decomposition Mechanism of Oxalic Acid. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101* (14), 2702.

# Capítulo 7

## Reformado en fase acuosa de la glicerina empleando grafenos dopados como catalizadores libres de metales





## 7.1. Introducción

Como ya se indicó en el capítulo anterior, en el contexto de valorización de residuos de la biomasa, una de las reacciones que se considera de gran interés es el reformado APR de desechos acuosos conteniendo azúcares.<sup>1</sup> Estos residuos son generados durante la hidrólisis de celulosa, hemicelulosa y otros componentes de la biomasa. En la reacción de APR, estos residuos acuosos conteniendo mezclas complejas de carbohidratos, pueden ser usados para generar cantidades adicionales de H<sub>2</sub>, que cuando es obtenido por este proceso puede ser considerado como combustible renovable y sostenible.<sup>1,2</sup>

Una de las limitaciones actuales del APR es el desarrollo de catalizadores adecuados para este proceso. Por el momento, la mayoría de los catalizadores de APR eficientes están basados en platino o en sus aleaciones, y sería deseable desarrollar catalizadores alternativos.<sup>3-5</sup>

En la búsqueda de materiales alternativos a los metales nobles, hay un creciente interés en explotar las posibilidades que presentan los grafenos como catalizadores que no contienen metales.<sup>6-8</sup> Cuando son obtenidos a partir de la biomasa, los grafenos pueden ser considerados como catalizadores sostenibles.<sup>9,10</sup> Existe un gran número de estudios en la bibliografía mostrando que grafenos defectuoso o dopados con heteroátomos, pueden exhibir actividad catalítica en reacciones de oxidación aeróbica<sup>11-13</sup> y reducciones, incluyendo reacciones de hidrogenación de enlaces C-C múltiples<sup>14,15</sup> y grupos nitro.<sup>14,15</sup>

Los materiales grafénicos, son particularmente adecuados para su empleo como catalizadores heterogéneos en transformaciones de la biomasa, puesto que en estos casos no es necesario la recuperación del catalizador de la mezcla de reacción tras finalizar el proceso y no se introducen impurezas metálicas en el residuo final.

Continuando con esta línea de investigación, ya iniciada en el Capítulo 6, encaminada a usar grafenos como catalizadores en ausencia de metales,<sup>16</sup> en el presente capítulo se describe que grafenos dopados con boro son catalizadores adecuados que, sin contener metales, son capaces de promover la descomposición APR de la glicerina en ausencia de metales. Además de la valorización de la glicerina, que se forma en grandes cantidades como subproducto en la producción de biodiesel,<sup>17</sup> la reacción de APR de la glicerina se considera como una reacción

modelo para evaluar la actividad de APR en mezclas complejas de carbohidratos en fase acuosa.<sup>18</sup>

## 7.2. Resultados y discusión

Las reacciones descritas en el presente capítulo se llevaron a cabo a 250 °C, en autoclave, a presiones autógenas usando disoluciones acuosas de glicerina (10 % en volumen) como reactivo.

Como carbocatalizadores se ensayaron una serie de grafenos conteniendo, o no, heteroátomos dopantes. La Tabla 7.1 resume la serie de materiales evaluados, así como su origen, procedimiento de preparación y sus principales datos analíticos.

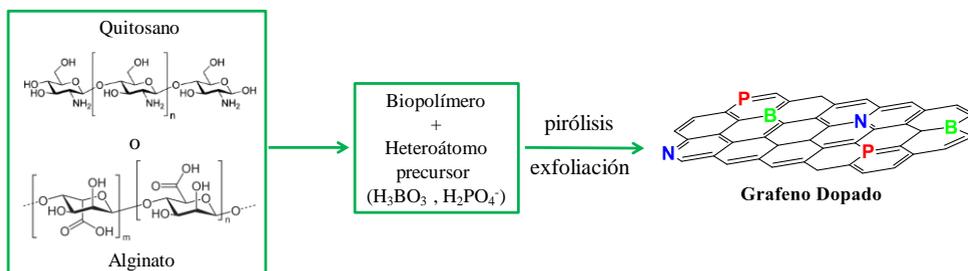
**Tabla 7.1.** Lista de catalizadores grafénicos usados en el presente estudio con indicación del procedimiento de preparación y composición elemental.

material	método	precursores	contenido del elemento (%)		
			heteroátomo	C	O
G	pirólisis 900 °C	alginato	-	88.2	8.2
OG	Hummers	grafito	-	47.3	48.9
(B)G	pirólisis 900 °C	alginato + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1.2	76.4	10.2
(N)G	pirólisis 900 °C	quitosano	7.6	79.6	9.2
(P)G	pirólisis 900 °C	alginato + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.6	77.5	9.3
(B,N)G	pirólisis 900 °C	quitosano + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2.1(B)/9.4(N)	62.7	9
(B,P)G	pirólisis 900 °C	alginato + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.9(B)/2.6(P)	71.5	9.8
MWCN	comercial	-	-	95.4	4.1

La serie de catalizadores incluye OG, obtenido a partir de grafito por oxidación según el método de Hummers, y posterior exfoliación.<sup>19,20</sup> Sin embargo, la mayoría de los grafenos objeto de estudio han sido preparados por pirólisis a 900 °C bajo atmósfera inerte de alginatos o quitosanos, sin, o tras formación de los correspondientes ésteres bóricos o fosfóricos.<sup>9-11,21</sup> La presencia de ésteres de los ácidos bóricos o fosfóricos en el biopolímero natural, determina que una fracción

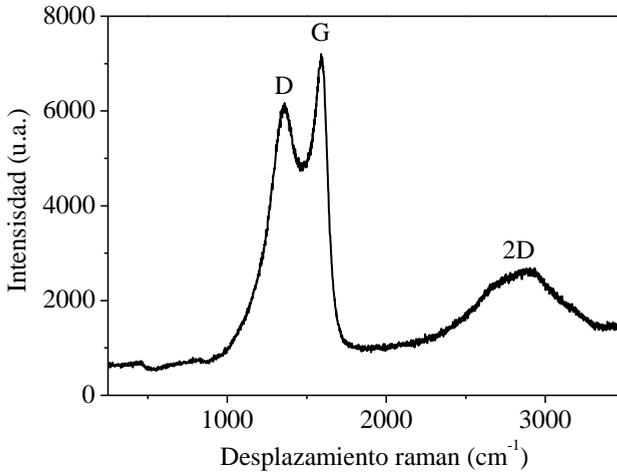
de los elementos presentes en el ácido inorgánico resulte incorporada como agente dopante en las muestras de grafeno resultante tras la pirólisis, tal y como ha sido ya descrito en la literatura.<sup>11,21</sup>

En el Esquema 7.1 se ilustra el procedimiento de preparación de las muestras bajo estudio, mientras que el contenido en heteroátomos se indica en la Tabla 7.1. El propósito de haber seleccionado estos materiales grafénicos, es poder establecer la actividad de grafenos como catalizadores libres de metales en la reacción de APR de la glicerina, así como la influencia del dopado y co-dopado en esta actividad catalítica.



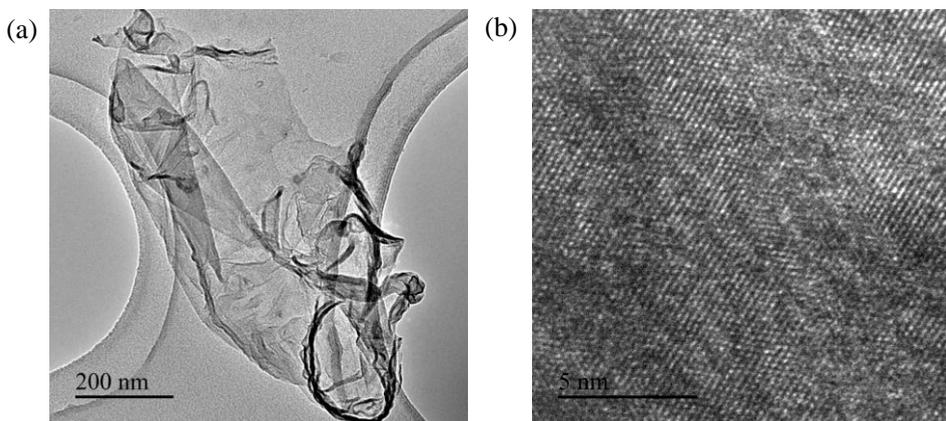
**Esquema 7.1.** Procedimiento de preparación de grafenos dopados basado en la pirólisis de polisacáridos naturales, sin, o tras esterificación con ácidos inorgánicos. Cuando se emplea quitósano como precursor, además de oxígeno, el grafeno formado tiene un contenido residual de nitrógeno que depende de las condiciones de pirólisis.

Todos los materiales evaluados en el presente estudio como carbocatalizadores para la reacción de APR de la glicerina, han sido previamente descritos en la literatura, y las propiedades de las muestras usadas en el presente capítulo están en buen acuerdo con aquéllas que han sido descritas para estos materiales con anterioridad.<sup>11,14</sup> Específicamente, la estructura laminar 2D conteniendo vacantes de carbono y grupos funcionales oxigenados, puede ser establecida por espectroscopía Raman, determinando la intensidad relativa de la banda G frente a la D para la serie de muestras bajo estudio, que siempre estuvo próxima al valor de 1.15 descrito previamente (Figura 7.1). Estos valores de  $I_G/I_D$ , corresponden en general, a materiales grafénicos conteniendo defectos asociados a la presencia de grupos funcionales oxigenados, presencia de heteroátomos, existencia de vacantes de carbono y agujeros en las láminas.



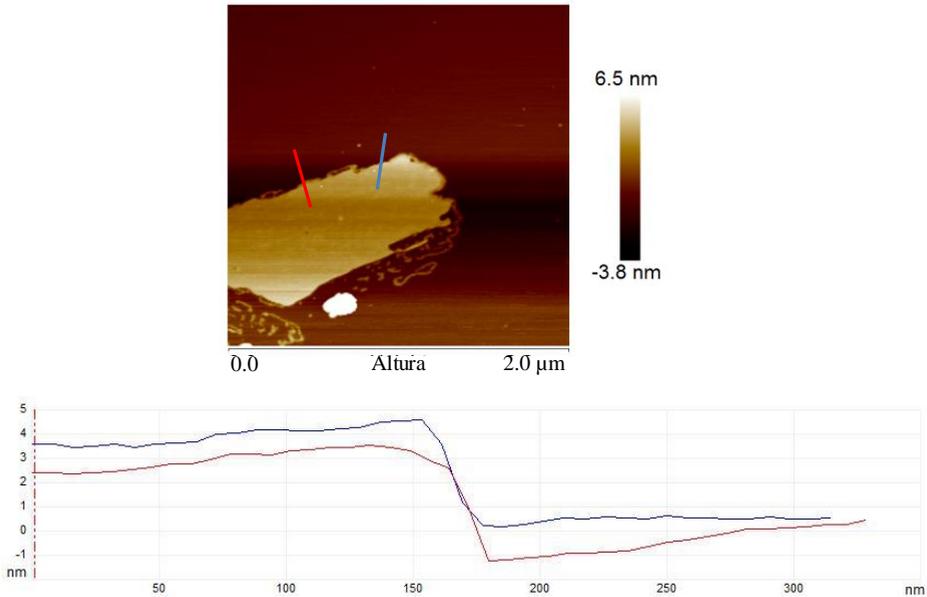
**Figura 7.1.** Espectro Raman de la muestra G adquirido empleando un láser de excitación de 514 nm. El espectro muestra las bandas 2D, G y D sobre 2750, 1590 y 1350  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

La morfología 2D de las muestras se puso de manifiesto en las imágenes de TEM de materiales exfoliados, mientras que las imágenes de HRTEM muestran el ordenamiento hexagonal de los átomos (Figura 7.2).



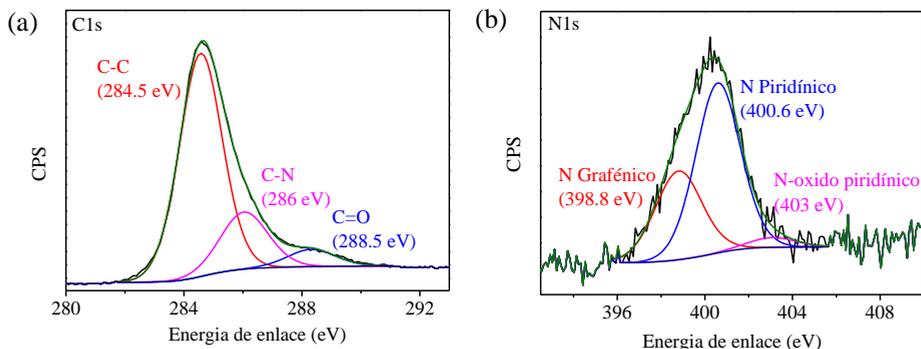
**Figura 7.2.** Imágenes de TEM a baja (a) y alta (b) resolución de la muestra de G donde se muestra el ordenamiento hexagonal a nivel atómico.

La morfología de monocapa, o de pocas capas en las muestras de grafeno, se puede demostrar mediante medidas de AFM del espesor de las láminas de G sobre superficies atómicamente planas (Figura 7.3).



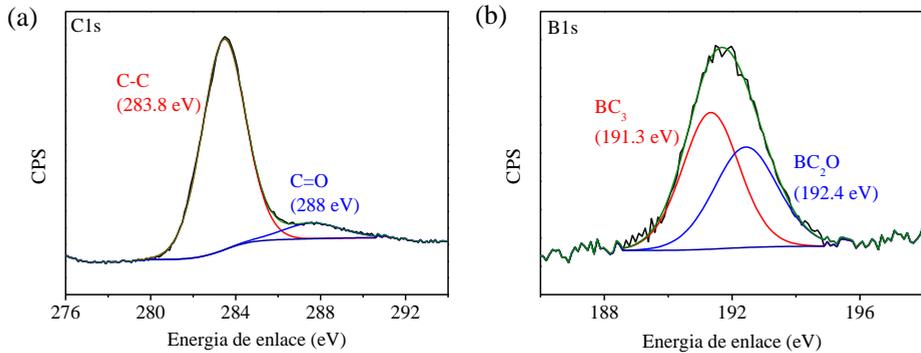
**Figura 7.3.** Imagen frontal de AFM para una lámina de G con el correspondiente espesor alrededor de 3-4 nm.

La presencia de los heteroátomos correspondientes, su porcentaje y distribución entre las posibles diferentes familias, se determina mediante el análisis químico de combustión y espectroscopía XP. Así, en el caso de G, la presencia de oxígeno residual en torno al 8 % se determinó de su contenido de carbono. En el caso de (N)G, las dos principales familias de átomos de N (7.6 % del peso total), es decir, átomos de nitrógeno grafénicos y piridínicos, en un porcentaje relativo del 35 y 62 % respectivamente, fue establecido a partir del ajuste del pico N1s del XPS (Figura 7.4).



**Figura 7.4.** Espectros XPS de C1s (a) y N1s (b), así como el ajuste individual de cada componente de los picos para la muestra de (N)G.

En el caso del material (B)G, se determinó también la presencia de dos poblaciones de átomos de boro, correspondientes a boro grafénico (BCCC), o átomos de boro enlazados a carbono y oxígeno (BCOO), con un porcentaje de 54.8 y 55.2 % respectivamente, basándose en los valores de las energías de enlace de los componentes individuales.<sup>22,23</sup> La elevada oxofilicidad del boro determina, que incluso en las condiciones fuertemente reductoras de la pirólisis que favorecen la formación de enlaces del elemento dopante con el carbono y su incorporación en la red grafénica, un porcentaje de átomos de boro elevado se encuentre todavía enlazado a átomos de oxígeno, de acuerdo con la descomposición del pico B1s en XPS (Figura 7.5). Merece ser comentado que la asignación de los tipos de boro se basa en datos disponibles en la literatura química,<sup>22,23</sup> pero que tal como se comentará más adelante en el presente capítulo, al discutir el lixiviado de los átomos de boro, podría ser que esta asignación y los porcentajes relativos no sean totalmente correctos en el presente caso, debido a interacciones específicas de los átomos de boro con la estructura grafénica. La Tabla 7.1 resume la composición elemental para el resto de carbocatalizadores dopados con heteroátomos.



**Figura 7.5.** Espectros XPS de C1s (a) y B1s (b), así como el ajuste individual de cada componente de los picos para la muestra de (B)G.

### 7.2.1. Actividad catalítica de materiales grafénicos en la reacción de APR de la glicerina

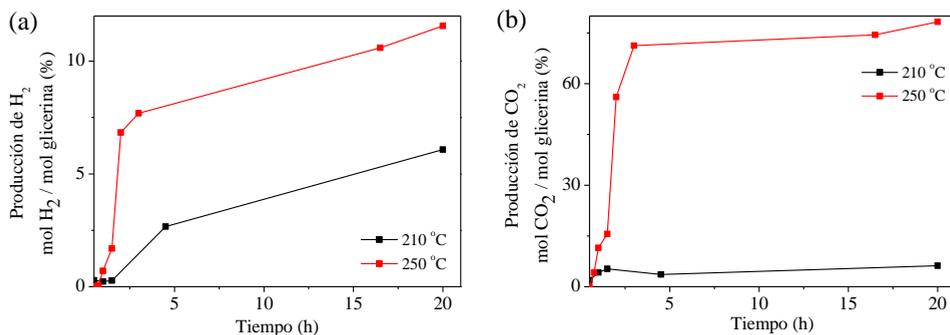
La ecuación 7.1 indica una posible estequiometría para la mineralización completa de la glicerina siguiendo un proceso de APR.



Como puede verse en esta ecuación ideal, 1 mol de glicerina podría formar hasta 7 moles de  $\text{H}_2$  y 3 moles de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, es posible que otras transformaciones de la glicerina ocurran simultáneamente con el proceso de APR y ello conduzca a una mineralización incompleta de este producto de partida dando lugar a la formación de otros productos diferentes al  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ . Por ello, la relación  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  podría apartarse de la relación 7/3 predicha por la ecuación 7.1.

Controles preliminares en el proceso de APR de la glicerina, en ausencia de cualquier catalizador, o tratando una muestra de grafeno suspendida en agua pura en ausencia de glicerina, indicaron que la formación de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  en estas condiciones es considerablemente menor que los valores de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  que se generan cuando se encuentran presentes, tanto la glicerina (10 % en volumen), como el carbocatalizador (20 % en peso respecto a la glicerina).

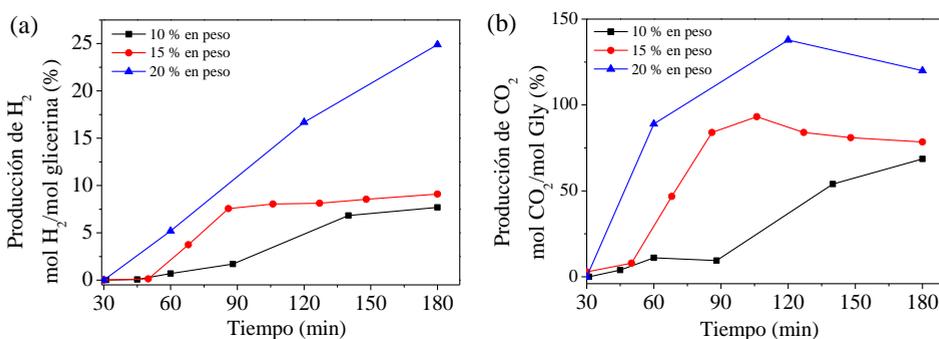
Se observó que un aumento en la temperatura de reacción entre 200 y 250 °C favorece notablemente la evolución de gases en la reacción de APR de glicerina. En la Figura 7.6 se muestra la evolución temporal de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a 210 y 250 °C usando G como catalizador. Además de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, se observaron en la fase gas otros productos en mucha menor concentración, tales como metano y etano, acompañados por trazas de propano.



**Figura 7.6.** Curvas de conversión frente a tiempo para la generación de H<sub>2</sub> (a) y CO<sub>2</sub> (b) en la reacción de APR de la glicerina catalizada por G. Condiciones de reacción: glicerina 10 % en volumen, G 10 % en peso respecto a la glicerina, temperatura 210 °C (trazo negro) o 250 °C (trazo rojo).

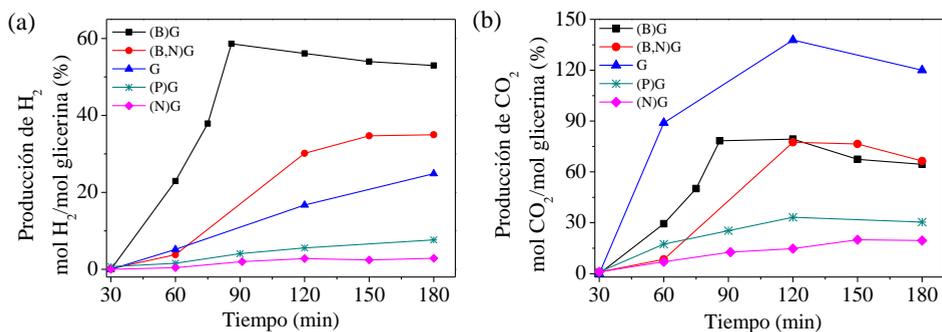
De acuerdo con estos datos se eligió la temperatura de 250 °C, que corresponde con la temperatura máxima a la que se puede trabajar en nuestro reactor, para llevar a cabo los estudios sobre la influencia de la naturaleza del catalizador. La inspección de la Figura 7.6 y la comparación con la estequiometría ideal indicada en la ecuación 7.1, muestra que la cantidad de CO<sub>2</sub> generada en la reacción es mucho más elevada que la esperada de acuerdo con la cantidad de H<sub>2</sub> formada. A este respecto conviene recordar que el origen de esta cantidad de CO<sub>2</sub> mayor no puede ser atribuida a la descomposición del grafeno, puesto que como se ha comentado en párrafos anteriores, en ausencia de glicerina, la evolución de CO<sub>2</sub> a partir de G en las mismas condiciones de reacción es muy pequeña (0.36 mmol). Parece más razonable asumir que el H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> formados derivan de la glicerina a través de una serie de reacciones que no se corresponden exactamente con la mineralización completa de este polirol.

La cantidad de catalizador para conseguir la óptima evolución de  $H_2$  en la APR de la glicerina fue estudiada en el rango entre 10 y 20 % en peso respecto a la cantidad de glicerina. Se observó que la evolución de  $H_2$  y  $CO_2$  aumenta con la cantidad de G presente y, por consiguiente, se consideró que el 20 % en peso es la cantidad de catalizador adecuada que hace posible alcanzar un compromiso entre el empleo de una cantidad razonable de catalizador con la generación de  $H_2$  adecuada (Figura 7.7). Conviene recordar que estos porcentajes de grafeno como carbocatalizador respecto al sustrato, e incluso más elevados, son comunes en el estado del arte que describe la actividad de grafenos como catalizadores heterogéneos.<sup>12,24,25</sup> También, este rango de catalizador frente a sustrato no es del todo exagerado, considerando que el G puede ser obtenido a partir de residuos de la biomasa y es mucho más conveniente y barato que los metales preciosos.



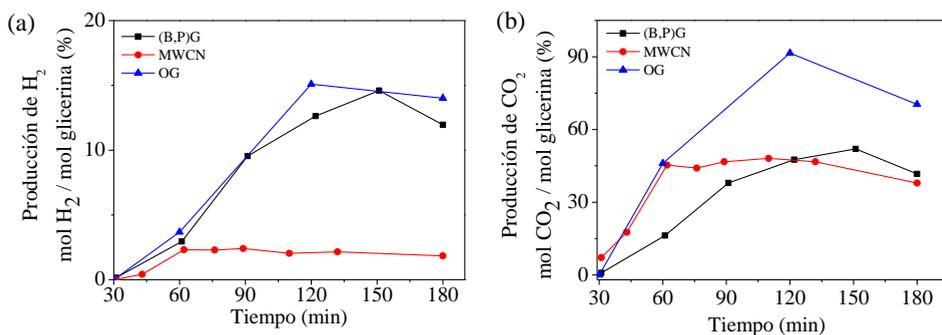
**Figura 7.7.** Curvas de conversión frente a tiempo para la generación de  $H_2$  (a) y  $CO_2$  (b) en la reacción de APR de la glicerina empleando diferentes cantidades de G. Condiciones de reacción: glicerina 10 % en volumen, G 10, 15, 20 % en peso respecto a la glicerina, temperatura 250 °C.

En las condiciones óptimas de temperatura y cantidad de catalizador, se llevó a cabo la evaluación de la actividad catalítica de la serie de carbocatalizadores preparados para la reacción de APR de la glicerina. La Figura 7.8 presenta los perfiles temporales de generación de  $H_2$  y  $CO_2$  promovido por la serie de carbocatalizadores en estudio más relevantes, observándose una influencia significativa del dopaje en la actividad catalítica de los mismos.



**Figura 7.8.** Perfil temporal de evolución de H<sub>2</sub> (a) y CO<sub>2</sub> (b) en la reacción de APR de la glicerina, en presencia de una serie de grafenos dopados actuando como catalizadores: (B)G (■), (B,N)G (●), G (▲), (P)G (\*) y (N)G (◆). Condiciones de reacción: glicerina 10 % en volumen, catalizador 20 % en peso respecto a la glicerina, temperatura 250 °C.

Por otro lado, la Figura 7.9 muestra la evolución de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> obtenida para el resto de carbocatalizadores con menor actividad catalítica.



**Figura 7.9.** Perfil temporal de evolución de H<sub>2</sub> (a) y CO<sub>2</sub> (b) en la reacción de APR de la glicerina, en presencia de (B,P)G (■), MWCN (●) y OG (▲). Condiciones de reacción: glicerina 10 % en volumen, catalizador 20 % en peso respecto a la glicerina, temperatura 250 °C.

Así, se determinó que el OG y (N)G son completamente ineficientes para catalizar esta reacción. También la actividad catalítica de (P)G fue muy baja.

En contraste, la actividad catalítica de G aumenta significativamente con el dopaje con átomos de boro, siendo las más activas las muestras (B)G y (B,N)G (Figuras 7.8 y 7.9). En el presente estudio se asume que las muestras de carbocatalizador están completamente dispersas en la fase acuosa como monocapas, y que exhiben un área superficial similar. Desgraciadamente las medidas de área específica BET, de polvos secos, no sirven para determinar el área superficial de las láminas en suspensión. Por tanto, las medidas de adsorción de gas isoterma, no permiten determinar el área de las muestras de grafeno empleadas cuando están dispersas en la disolución acuosa. Considerando que las medidas de adsorción isoterma de gases no son adecuadas para determinar el área superficial de grafenos exfoliados y a falta de medidas válidas sobre el área real de los materiales en suspensión, se propone que la actividad catalítica diferenciada, observada para cada una de las muestras de grafeno estudiadas, deriva de la influencia de la presencia de heteroátomos dopantes. Existe en la literatura abundantes precedentes que muestran que la presencia de heteroátomos puede jugar un papel muy destacado en la actividad catalítica de grafenos y, en este sentido, los datos que se presentan en la Figura 7.8 constituirían un ejemplo adicional.<sup>6</sup>

En el caso de los carbocatalizadores más eficaces, los perfiles temporales de evolución de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> presentan un máximo, disminuyendo la cantidad de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a tiempos de reacción más largos. Esta disminución de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> va acompañada por un aumento de la concentración de metano y otros alcanos ligeros en la fase gas. Por consiguiente, los datos cinéticos indican que ocurre un cierto grado de metanación de CO<sub>2</sub> tal como indica la ecuación 7.2.

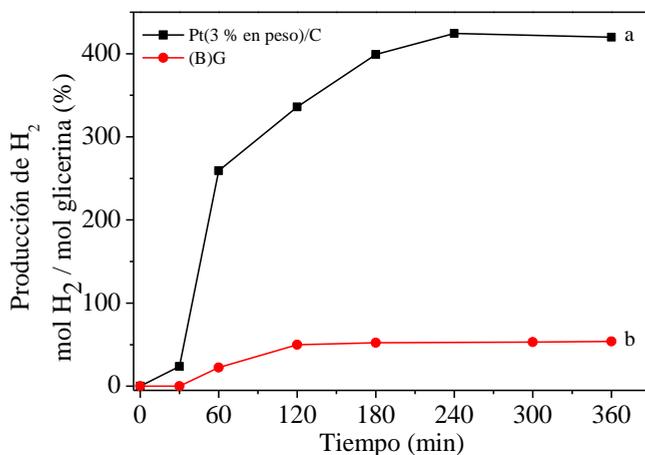


Así, cuando la concentración de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> crece en la fase gas, la reacción entre estos dos compuestos daría lugar a la formación de metano y otros subproductos. Esta metanación debería también estar catalizada por el grafeno, puesto que es conocido que la metanación de CO<sub>2</sub> es un proceso catalítico que no tiene lugar a velocidades significativas cuando la temperatura de reacción en ausencia de catalizador es inferior a 450 °C.<sup>26</sup> Debe hacerse notar, sin embargo, que la

estequiometría predicha por la ecuación 7.2 nuevamente, no es la que se observa experimentalmente, lo que indicaría que además de la metanación, que se confirma por la formación de metano, deben ocurrir otros procesos que incluyen la formación de hidrocarburos y la generación de otros subproductos, que tendrían lugar igualmente simultáneamente, viniendo a resultar una serie de procesos complejos que ocurren a partir de las moléculas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  formadas. Conviene indicar que además de metano, etano, etileno y propano son también detectables en la fase gas.

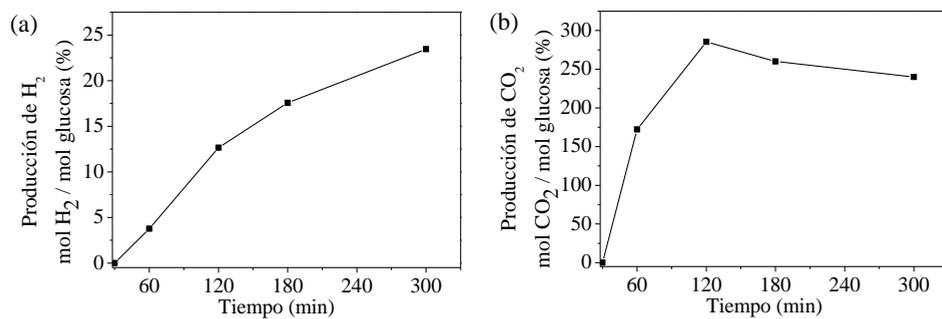
La Figura 7.8 también presenta la evolución temporal de  $\text{CO}_2$ , observándose que la mayoría de grafenos dopados también generan  $\text{CO}_2$ , aunque en mucha menor proporción que la cantidad que se mide cuando se utiliza grafeno defectuoso sin dopar, proveniente del alginato, como catalizador. Así, las muestras conteniendo boro como elemento dopante, fueron las que producían las mayores cantidades de  $\text{H}_2$ , con una relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  más alta que la que proporciona G. Sin embargo, a pesar de la relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  más favorable obtenida para (B)G como catalizador, que se encuentra en torno a 1, este valor es todavía mucho menor que el que es de esperar para la mineralización completa de glicerina de acuerdo con la ecuación 7.1.

A fin de poner la actividad catalítica observada para (B)G en contexto, se llevó a cabo la reacción de APR de glicerina en las condiciones óptimas de reacción usando Pt (3 % en peso)/C como catalizador de referencia, empleando una relación molar Pt/Glicerina de 0.5 %. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.10, que presenta la evolución temporal de  $\text{H}_2$  empleando Pt como catalizador. Como se observa en esta Figura 7.10 el catalizador de Pt, bajo las condiciones indicadas, muestra mucha mayor actividad que (B)G, midiéndose la velocidad de reacción inicial de  $470 \text{ mol h}^{-1}$  comparada con la velocidad de  $54 \text{ mol h}^{-1}$  estimada para (B)G. También, el valor de la relación mol  $\text{H}_2/\text{mol glicerina}$  es máxima para el catalizador Pt/C, alcanzando un valor de 415 % a las 4 h de reacción, que es un valor significativamente más elevado que el 58 % alcanzado con el catalizador (B)G a las 1.5 h. Por consiguiente, resulta evidente que la actividad de (B)G como catalizador es alrededor de un orden de magnitud inferior que la que exhibe el Pt en las condiciones de relación molar Pt/glicerina usadas en estos experimentos. Conviene sin embargo comentar, que otros metales de transición que han sido descritos también como catalizadores de APR, tales como el Ni, son también considerablemente menos activos que el Pt, y estos metales exhiben una actividad catalítica en el mismo rango que en la que exhibe (B)G.<sup>5,27</sup>



**Figura 7.10.** Perfil temporal de evolución de  $H_2$  en la reacción de APR de la glicerina, en presencia de Pt(3 % en peso)/C (a) y (B)G (b). Condiciones de reacción: glicerina 10 % en volumen, (B)G 20 % en peso respecto a la glicerina, Pt(3% en peso)/C 0.5 mol % de Pt respecto a la glicerina, temperatura 250 °C.

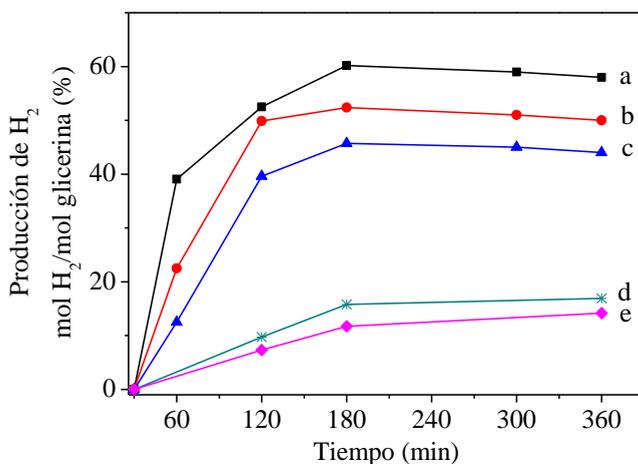
Con el mejor de los catalizadores para la reacción de APR, se llevó a cabo una reacción adicional empleando glucosa como sustrato. Es conocido en la literatura que la dificultad del proceso de APR usando catalizadores metálicos, tales como Pt, aumenta a medida que el número de átomos de carbono del poliol es mayor y la complejidad de la mezcla de sacáridos aumenta.<sup>1,28</sup> Una tendencia similar ha sido también observada en el presente capítulo para el caso de (B)G como catalizador. Como puede verse en la Figura 7.11, aunque (B)G es también capaz de promover la evolución de  $H_2$  y  $CO_2$  a partir de la glucosa en las condiciones de reacción óptimas encontradas para la glicerina, la cantidad de  $H_2$  es significativamente menor empleando glucosa que la que se obtiene usando glicerina como sustrato.



**Figura 7.11.** Curvas de conversión frente a tiempo para la evolución de H<sub>2</sub> (a) y CO<sub>2</sub> (b) en la reacción de APR de la glucosa promovida por (B)G. Condiciones de reacción: glucosa (1.74 mmol), (B)G 20 % en peso respecto a la glucosa, temperatura 250 °C.

## 7.2.2. Estabilidad catalítica

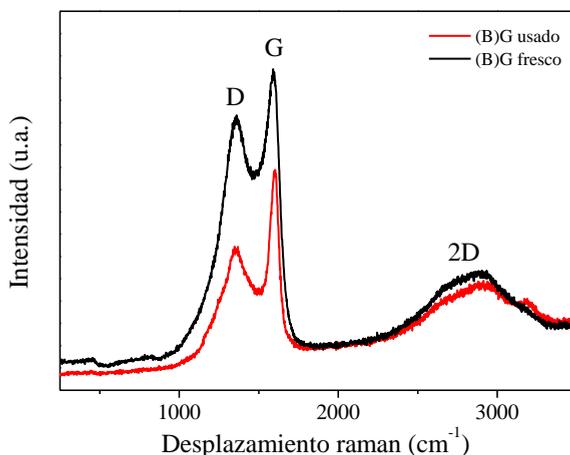
La estabilidad del catalizador (B)G en la reacción de APR se determinó llevando a cabo cinco usos consecutivos y caracterizando el material tras su uso exhaustivo. La Figura 7.12 presenta los perfiles temporales de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> que se consigue para la APR de glicerina usando (B)G como catalizador en usos consecutivos. Como puede verse allí, no solo la producción de H<sub>2</sub> a las 6 h de reacción disminuye con el uso, sino que también disminuyen las velocidades de reacción iniciales, indicando que la muestra de (B)G sufre desactivación en las condiciones de APR de la glicerina.



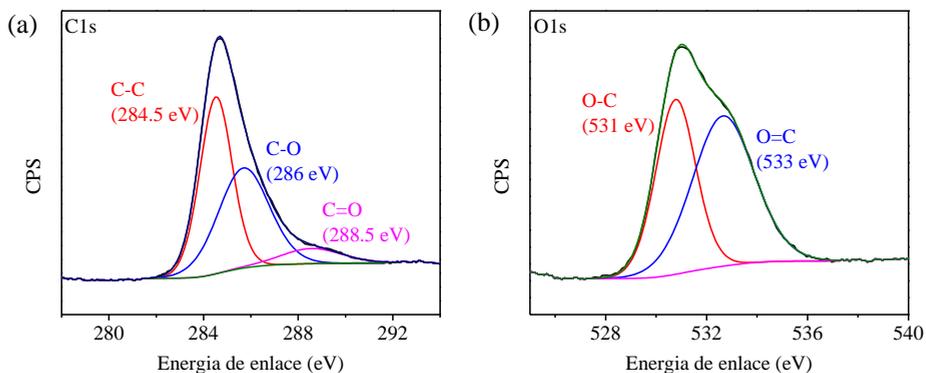
**Figura 7.12.** Perfil temporal de evolución de H<sub>2</sub> en el primero (a), segundo (b), tercero (c), cuarto (d) y quinto (e) uso de (B)G como catalizador en la reacción de APR de la glicerina. Condiciones de reacción: glicerina 10 % en volumen, catalizador 20 % en peso respecto a la glicerina, temperatura 250 °C.

A fin de entender las razones que ocasionan la desactivación de (B)G como catalizador, se llevó a cabo la caracterización de la muestra tras su uso por espectroscopía Raman, XPS y por TEM. No se observaron cambios significativos en el espectro Raman de la muestra (B)G antes, y tras cinco usos consecutivos (Figura 7.13), sugiriendo que la reacción no ocasiona en la lámina de G defectos adicionales que lleven a cambios en esta espectroscopía Raman. Las medidas de XPS de la muestra de (B)G tras cinco usos consecutivos en la reacción de APR de glicerina muestran que, mientras el pico de C1s no exhibe cambios significativos,

(Figura 7.14), el pico correspondiente al boro ha desaparecido completamente, siendo indetectable este elemento por la técnica de XPS tras los cinco usos. El lixiviado de boro durante las reacciones de APR, parece estar en contradicción con la deconvolución del pico B1s para la muestra fresca de (B)G, la cual indicaría la presencia de átomos de boro fuertemente unidos a la lámina de grafeno. Estos datos de XPS de la muestra fresca presentados en este capítulo, están también de acuerdo con los datos disponibles en la literatura para este tipo de materiales.<sup>11,22,23</sup> Sin embargo, conviene mencionar que la temperatura y las condiciones de la reacción de APR (altas concentraciones de ácidos carboxílicos que son buenos agentes complejantes, y temperaturas de reacción muy elevadas), son favorables para el lixiviado de heteroátomos dopantes.

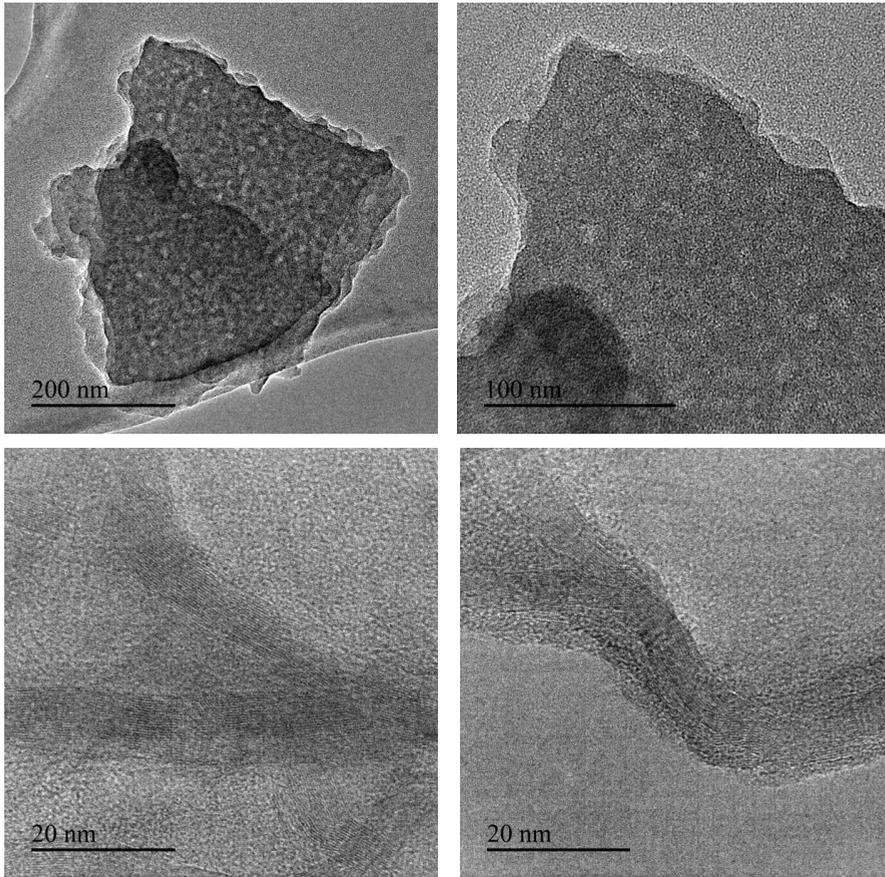


**Figura 7.13.** Espectro Raman para el catalizador (B)G fresco y tras cinco usos en la reacción de APR de glicerina. El espectro fue adquirido empleando un láser de excitación de 514 nm, mostrando las bandas 2D, G y D alrededor de 2950, 1600 y 1350  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.



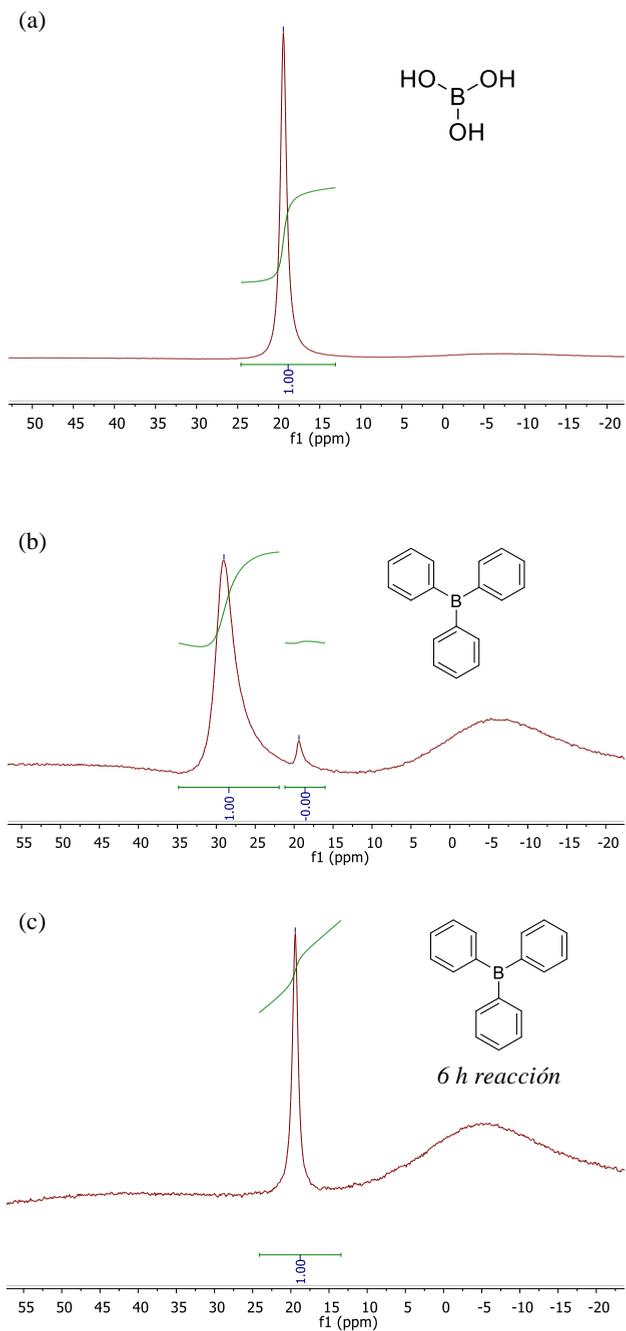
**Figura 7.14.** Espectros XPS de C1s (a) y O1s (b), así como su deconvolución a las componentes individuales para la muestra de (B)G tras 5 usos.

Las imágenes de TEM del catalizador usado indican que la morfología 2D de la muestra (B)G fresca se mantiene preservada tras cinco reacciones consecutivas. La Figura 7.15 presenta unas imágenes a diferente magnificación y en diferentes partes de la muestra para el material (B)G usado como catalizador en cinco reacciones consecutivas. En vista de los datos disponibles, mostrando que las propiedades de (B)G y su composición cambian durante su uso como catalizador, se propone que las principales causas de desactivación serían; la pérdida de átomos de boro durante la reacción de APR y la absorción de intermedios de reacción.<sup>14</sup> Conviene recordar que precedentes relacionados han observado que el tratamiento de Gs dopados con H<sub>2</sub> causan la eliminación de elementos dopados de la muestra de G.<sup>14</sup>



**Figura 7.15.** Imágenes de TEM a diferentes magnificaciones para la muestra de (B)G tras cinco usos.

A fin de comparar la estabilidad de los enlaces B-C que tiene lugar en G, con otras moléculas orgánicas relacionadas que también contienen boro, se sometió a tratamiento hidrotermal a 250 °C en autoclave la molécula de trifenilborano. Los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  de la disolución acuosa, antes, y tras el tratamiento hidrotermal, se compararon con la del espectro del ácido bórico disuelto en agua. Estos espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  en disolución se presentan en la Figura 7.16. En ella puede observarse que, tras 6 h de tratamiento hidrotermal, la molécula de  $\text{BPh}_3$  se convierte completamente en ácido bórico. Esto indica claramente que, en las condiciones de APR podría producirse la ruptura de enlaces B-C y este proceso explicaría la lixiviación de átomos de boro de la lámina de grafeno.

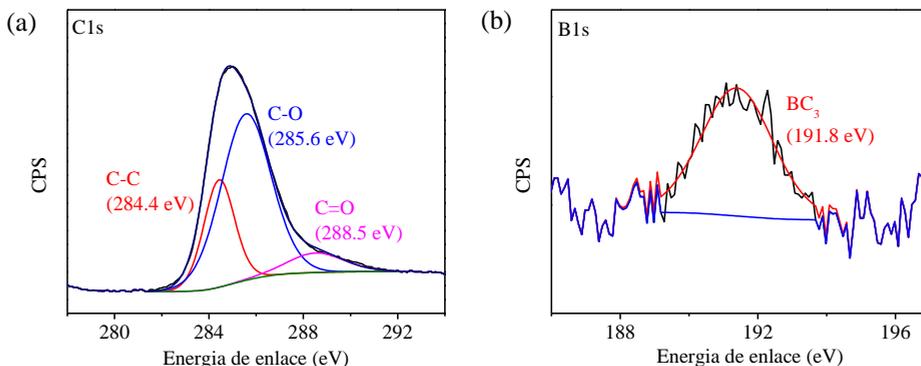


**Figura 7.16.** Espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  para  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (a), trifenilborano (b) y trifenilborano tras 6 h de tratamiento hidrotérmal a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (c).

### 7.2.3. Estudios mecanísticos

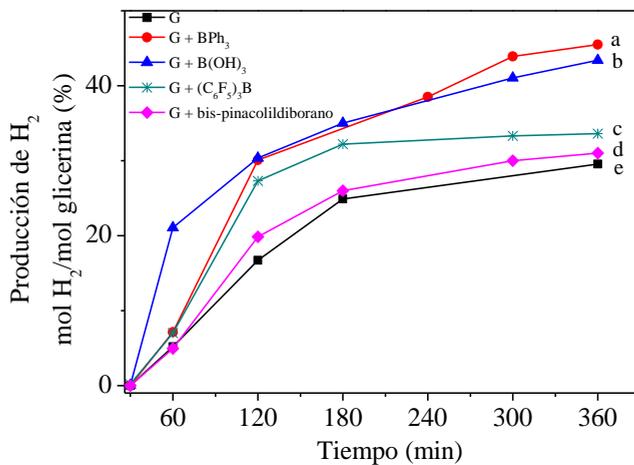
Para conseguir una mayor comprensión sobre las razones de la diferente actividad catalítica de las muestras de grafeno como se observa en la Figura 7.8, y entender la influencia positiva del dopaje con boro, se llevaron a cabo cuatro experimentos en los que se añadieron cuatro moléculas conteniendo boro a disoluciones de glicerina conteniendo las cantidades habituales de G sin dopaje con B, con el propósito de evaluar su actividad catalítica. Específicamente, las moléculas seleccionadas en estos experimentos fueron el trifenilborano y el tris(pentafluorofenil)borano, que se pueden considerar moléculas modelo para átomos de boro grafénicos (coordinación BCCC). También se empleó bis-pinacolildiborano, donde los átomos de boro poseen una coordinación (BCOO) y donde los átomos de boro vecinos se encuentran unidos a átomos de oxígeno. Nuestro estudio también incluyó ácido bórico, el cual puede estar presente en una cantidad residual tras la pirólisis.

En el caso del tris(pentafluorofenil)borano y el bis-pinacolildiborano, estas dos moléculas fueron seleccionadas a fin de promover su adsorción en G y asegurar su insolubilidad en agua. Así, la perfluoración del tris(pentafluorofenil)borano y las unidades de pinacol de la molécula de diborano harían que estas moléculas fueran hidrofóbicas. Se razonó, que la capacidad de adsorción de G y el hecho de que la reacción de APR se lleva a cabo en agua, haría que estas moléculas hidrofóbicas se adsorbieran fácilmente sobre la lámina de G, esperando que estas moléculas adsorbidas conteniendo B actuaran de forma similar a como lo harían átomos de boro que estuviesen insertados en las láminas de G. En apoyo de esta hipótesis, la adsorción de  $BPh_3$  sobre G se llevó a cabo calentando a reflujo una disolución de  $BPh_3$  y G en la misma proporción en peso durante 2 h, observándose la presencia de boro por la técnica de XPS en la muestra de G recuperada por filtración (Figura 7.17). Los cuatro aditivos conteniendo átomos de boro se emplearon en una relación del 1 % en peso de boro respecto al grafeno sin dopar. Esta cantidad de boro está en el rango del boro presente en (B)G (ver Tabla 7.1).



**Figura 7.17.** Espectros XPS de C1s (a) y B1s (b), así como el ajuste individual de cada componente de los picos para la muestra de G + BPh<sub>3</sub>.

Los datos catalíticos mostraron que las moléculas orgánicas conteniendo boro, y en las cantidades tan bajas empleadas, pueden ser capaces de aumentar la actividad de G, particularmente la del ácido bórico y el (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B. La Figura 7.18 presenta las curvas de conversión frente al tiempo para la evolución de H<sub>2</sub> promovida por G, y por G tras añadir estas moléculas conteniendo átomos de boro. Como puede verse allí, la presencia de estas moléculas conteniendo boro no enlazadas covalentemente, pero adsorbidas sobre la lámina de grafeno, en las bajas proporciones equivalentes al contenido en boro en (B)G, aumentan significativamente la actividad catalítica de G para la reacción de APR de la glicerina. Conviene hacer notar que, aunque la actividad catalítica de estos aditivos aumenta la eficiencia de G como catalizador, la actividad de la combinación de G y aditivos está todavía lejos de la que se mide para la muestra (B)G fresca. Por consiguiente, la estrategia de añadir compuestos de boro como aditivos para mejorar la actividad de G en APR parece general, tal como se puede deducir de la Figura 7.18. Sin embargo, los átomos de boro anclados a la lámina de grafeno presentan todavía una mayor actividad. Se propone que la influencia beneficiosa de la adición de boro sobre el grafeno es debida al aumento de la población de centros ácidos de Lewis en el medio de reacción.

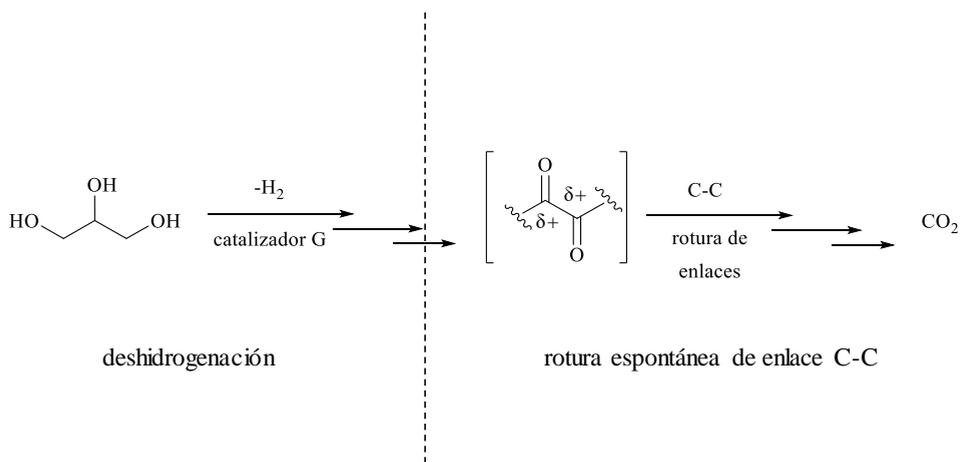


**Figura 7.18.** Evolución de H<sub>2</sub> en la reacción de APR de la glicerina usando G como catalizador, en ausencia (e) o en presencia de trifenilborano (a), ácido bórico (b), tris(pentafluorofenil)borano (c) o bis-pinacolildiborano (d). Condiciones de reacción: glicerina 10 % en volumen, G 20 % en peso respecto a la glicerina, aditivo 1 % en peso respecto a G, temperatura 250 °C.

A fin de conseguir más información sobre el mecanismo de reacción, la fase acuosa a tiempo final de reacción fue analizada para caracterizar los compuestos principales presentes en esta fase. Se observó que existía una concentración residual de glicerina todavía presente en la fase acuosa a tiempo final. Pero además se detectaron muchos otros productos, incluyendo el 1,3-propanodiol, derivado de la deshidroxilación de la glicerina, el 1-hidroxiopropan-2-ona (hidroxiacetona), formados por isomerización de la glicerina. También se caracterizó la presencia de acetoína (C<sub>4</sub>) y etilenglicol (C<sub>2</sub>), donde el número de carbonos es diferente al de la glicerina de partida. La observación de estos productos está de acuerdo con los estudios existentes en la literatura usando catalizadores metálicos para la misma reacción, y que muestra la existencia de una red compleja de procesos en el APR en estas condiciones que conduce a un cambio en el número de carbonos respecto a la glicerina.<sup>17,18</sup>

Basados en esta distribución de productos, se propone que la reacción de APR de la glicerina tiene dos procesos principales que consisten, por un lado, en la deshidrogenación de enlaces C-H formando grupos carbonilo, y por otro, reacciones de ruptura de enlaces C-C. Se propone que, mientras que los procesos de

deshidrogenación son etapas que requieren catálisis y serían promovidas por grafenos, las etapas de rotura del enlace C-C podrían ocurrir de manera espontánea a las temperaturas de reacción empleadas cuando se encuentran vecinos dos grupos carbonilo. En este caso no sería necesario ningún catalizador, ya que la repulsión *Coulómbica* entre dos átomos de carbono vecinos con carga positiva, en compuestos dicarbonílicos, disminuye considerablemente la energía de enlace C-C. El Esquema 7.2 ilustra la propuesta mecanística.



**Esquema 7.2.** Ilustración indicando los dos tipos de procesos que se requieren en la reacción de APR de la glicerina y que conducen a la evolución de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

En apoyo de esta propuesta mecanística, un experimento control en ausencia de G en medio acuoso a 250 °C empleado ácido oxálico como sustrato, muestra que este diácido sufre una descomposición completa a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en estas condiciones. Por otra parte, el ácido glioxálico, conteniendo de nuevo en la estructura dos grupos carbonilos vecinos, también descompone en ausencia de catalizador en un porcentaje elevado dando lugar a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa. Por consiguiente, parece ser que intermedios de reacción donde dos grupos carbonilos sean vecinos, pueden descomponer espontáneamente a la temperatura de reacción tal como se indica en el Esquema 7.2.

Por otra parte, la actividad de grafenos como catalizadores de hidrogenación ha sido descrita recientemente, y se ha atribuido a la presencia en estos materiales de pares

ácido-base de Lewis frustrados.<sup>14,15</sup> Así, podría ser que tal como indica el Esquema 7.2, la combinación de los dos procesos (deshidrogenación y ruptura de enlace C-C), contribuiría a la actividad observada en grafenos dopados para la reacción de APR de la glicerina. La presencia de átomos de boro en el grafeno introduciría centros ácidos de Lewis, que podrían ser los tipos de centros limitantes en los pares ácido-base requeridos como centros activos en las reacciones de deshidrogenación. Los grupos carboxilato, así como otros grupos funcionales oxigenados que presenten carga negativa, serían los centros básicos necesarios en el par ácido-base. A este respecto, la algo menor actividad catalítica del material co-dopado (B,N)G, frente a (B)G, sugiere que el aumento de la población de centros básicos puede ser desfavorable para la actividad catalítica, posiblemente porque reduciría la densidad de los pares frustrados ácido-base de Lewis.

### 7.3. Conclusiones

En el presente capítulo se ha mostrado como los grafenos conteniendo defectos obtenidos mediante pirólisis de polisacáridos naturales, especialmente aquellos que han sido modificados de manera que contenga boro como elemento dopante, son catalizadores activos que en ausencia de cualquier metal son capaces de promover la reacción de APR de la glicerina a temperaturas moderadas. Estos resultados son relevantes en el contexto de la búsqueda de catalizadores sostenibles que puedan reemplazar al platino como centros activos en esta reacción y que hagan posible el desarrollo a nivel industrial de este tipo de procesos.

## 7.4. Referencias

- (1) Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* **2002**, *418* (6901), 964.
- (2) Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (38), 7164.
- (3) Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (24), 8075.
- (4) Huber, G. W.; Shabaker, J. W.; Evans, S. T.; Dumesic, J. A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *62* (3), 226.
- (5) Shabaker, J.; Huber, G.; Davda, R.; Cortright, R.; Dumesic, J. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported platinum catalysts. *Catalysis Letters* **2003**, *88* (1-2), 1.
- (6) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (12), 6179.
- (7) Pyun, J. Graphene Oxide as Catalyst: Application of Carbon Materials beyond Nanotechnology. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (1), 46.
- (8) Su, C.; Loh, K. P. Carbocatalysts: Graphene Oxide and Its Derivatives. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (10), 2275.
- (9) Primo, A.; Atienzar, P.; Sanchez, E.; Maria Delgado, J.; Garcia, H. From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates. *Chemical Communications* **2012**, *48* (74), 9254.
- (10) Primo, A.; Forneli, A.; Corma, A.; García, H. From Biomass Wastes to Highly Efficient CO<sub>2</sub> Adsorbents: Graphitisation of Chitosan and Alginate Biopolymers. *ChemSusChem* **2012**, *5* (11), 2207.
- (11) Dhakshinamoorthy, A.; Primo, A.; Concepcion, P.; Alvaro, M.; Garcia, H. Doped Graphene as a Metal-Free Carbocatalyst for the Selective Aerobic Oxidation of Benzylic Hydrocarbons, Cyclooctane and Styrene. *Chemistry- A European Journal* **2013**, *19* (23), 7547.
- (12) Dreyer, D. R.; Jia, H.-P.; Bielawski, C. W. Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (38), 6813.
- (13) Dreyer, D. R.; Jia, H.-P.; Todd, A. D.; Geng, J.; Bielawski, C. W. Graphite oxide: a selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, *9* (21), 7292.
- (14) Primo, A.; Neatu, F.; Florea, M.; Parvulescu, V.; Garcia, H. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nature Communications* **2014**, *5*.
- (15) Trandafir, M.-M.; Florea, M.; Neatu, F.; Primo, A.; Parvulescu, V. I.; García, H. Graphene from Alginate Pyrolysis as a Metal-Free Catalyst for Hydrogenation of Nitro Compounds. *ChemSusChem* **2016**, *9* (13), 1565.

- (16) Primo, A.; Parvulescu, V.; Garcia, H. Graphenes as Metal-Free Catalysts with Engineered Active Sites. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, 8 (1), 264.
- (17) Thompson, J. C.; He, B. B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. *Applied Engineering in Agriculture* **2006**, 23 (2), 261.
- (18) Wen, G.; Xu, Y.; Ma, H.; Xu, Z.; Tian, Z. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. *international journal of hydrogen energy* **2008**, 33 (22), 6657.
- (19) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80 (6), 1339.
- (20) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, 45 (7), 1558.
- (21) Latorre-Sánchez, M.; Primo, A.; García, H. P-Doped Graphene Obtained by Pyrolysis of Modified Alginate as a Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water–Methanol Mixtures. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (45), 11813.
- (22) Sheng, Z.-H.; Gao, H.-L.; Bao, W.-J.; Wang, F.-B.; Xia, X.-H. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (2), 390.
- (23) Wang, H.; Zhou, Y.; Wu, D.; Liao, L.; Zhao, S.; Peng, H.; Liu, Z. Synthesis of Boron-Doped Graphene Monolayers Using the Sole Solid Feedstock by Chemical Vapor Deposition. *Small* **2013**, 9 (8), 1316.
- (24) Long, J.; Xie, X.; Xu, J.; Gu, Q.; Chen, L.; Wang, X. Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets as Metal-Free Catalysts for Aerobic Selective Oxidation of Benzylic Alcohols. *ACS Catalysis* **2012**, 2 (4), 622.
- (25) Yang, J.-H.; Sun, G.; Gao, Y.; Zhao, H.; Tang, P.; Tan, J.; Lu, A.-H.; Ma, D. Direct catalytic oxidation of benzene to phenol over metal-free graphene-based catalyst. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6 (3), 793.
- (26) Wei, W.; Jinlong, G. Methanation of carbon dioxide: an overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2011**, 5 (1), 2.
- (27) Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 43 (1), 13.
- (28) Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 56 (1–2), 171.

# **Capítulo 8**

## **Sección Experimental**



## 8.1. Síntesis de materiales

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

Alginato sódico procedente de algas marrones (Sigma Aldrich, *Ref. A2033*), se introdujo como polvo en un crisol de cerámica, y se pirolizó bajo atmósfera de argón ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) empleando una rampa de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h. El enfriamiento a temperatura ambiente se realizó también en atmósfera de argón. El polvo grafitico resultante fue exfoliado mediante ultrasonidos de alta potencia (700 W) durante 2 h en agua. Posteriormente, el residuo remanente se separa mediante centrifugado para obtener las muestras de grafeno como agregados de unas pocas láminas (*fl-G*) dispersas en agua.

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

Quitosano de bajo peso molecular (Sigma Aldrich, *Ref. 448869*), se introdujo como polvo en un crisol de cerámica, y se pirolizó bajo atmósfera de argón ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) empleando una rampa de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h. El enfriamiento a temperatura ambiente se realizó también en atmósfera de argón. El polvo grafitico resultante fue exfoliado mediante ultrasonidos de alta potencia (700 W) durante 2 h en agua. Posteriormente, el residuo remanente se separa mediante centrifugado para obtener una suspensión de grafeno dopado con nitrógeno como agregados de unas pocas láminas ((N)-G) dispersas en agua.

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

Se disuelven 0.5 g de quitosano de bajo peso molecular (Sigma Aldrich, *Ref. 448869*) en 25 mL de agua con 0.5 mL de ácido acético, el cual es necesario para la completa disolución del quitosano. La disolución se filtra mediante un filtro de jeringa de  $0.45 \text{ }\mu\text{m}$  de diámetro de poro, para eliminar las impurezas insolubles que puedan estar presentes en el quitosano comercial. La placa de cuarzo que se emplea como soporte se limpia por tratamiento con un ozonizador, seguido de lavado con etanol puro. Las películas fueron depositadas sobre un sustrato de cuarzo recién

limpiado (2 x 2 cm) mediante recubrimiento por giro de 0.5 mL de la disolución de quitosano previamente filtrada a 4000 rpm durante 1 min. En la segunda etapa de síntesis, las películas de quitosano obtenidas, una vez secas, se introdujeron en una disolución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$  (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 fibrilas del polisacárido, se secaron en una placa caliente (80 °C) antes de ser sometidas a pirólisis bajo atmósfera de argón a 900 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ . El enfriamiento del sistema también se lleva a cabo en atmósfera de argón.

El contenido de oro presente en las películas se determinó mediante análisis por ICP-OES tras la inmersión de los sustratos, conteniendo las películas de  $\overline{\text{Au}}/fl\text{-G}$ , en una disolución de 10 mL de agua regia ( $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  3:1) durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación, la suspensión restante se filtra para separar cualquier residuo sólido, y se afora a 25 mL con agua mili-Q.

#### 8.1.4. Síntesis de $\text{Au}/fl\text{-G}$ (0.1 % en peso)

Se añadió el  $fl\text{-G}$  obtenido tras la pirólisis de alginato sódico (100 mg) a 40 mL de etilenglicol y la mezcla se trató mediante ultrasonidos de alta potencia (700 W) durante 2 h para obtener las láminas de G dispersadas. A esta mezcla de reacción se le añadió  $\text{HAuCl}_4$  (0.2 mg) para llevar a cabo la reducción del oro a reflujo a 120 °C, mediante continua agitación durante 24 h. A continuación, el sólido se separa mediante filtrado y se lava exhaustivamente con agua y acetona. El material resultante se seca a vacío para eliminar el agua remanente.

El contenido de oro presente en el material se determinó mediante análisis por ICP-OES. Para ello, se disgregan 20 mg de catalizador en 10 mL de agua regia ( $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  3:1) durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación, se filtra la suspensión resultante para separar el grafeno que no se ha disuelto, y se afora el filtrado resultante a 50 mL con agua mili-Q. El contenido de Au en la disolución resultante se analiza por ICP-OES.

### 8.1.5. Síntesis de películas de $\overline{Ag/fl-G}$

Se disuelven 0.5 g de quitosano de bajo peso molecular (Sigma Aldrich, Ref. 448869) en 25 mL de agua con 0.5 mL de ácido acético, el cual es necesario para la completa disolución del quitosano. La disolución se filtra mediante un filtro de jeringa de 0.45  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, para eliminar las impurezas insolubles que puedan estar presentes en el quitosano comercial. La placa de cuarzo que se emplea como soporte se limpia por tratamiento con un ozonizador, seguido de lavado con etanol puro. Las películas fueron depositadas sobre un sustrato de cuarzo recién limpiado (2 x 2 cm) mediante recubrimiento por giro de 0.5 mL de la disolución de quitosano previamente filtrada a 4000 rpm durante 1 min. En la segunda etapa de síntesis, las películas de quitosano obtenidas, una vez secas, se introdujeron en una disolución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  (rango de concentraciones de 0.01 mM a 1 mM) durante 1 min. Las películas de quitosano con la sal de plata adsorbida en las fibrilas del polisacárido, se secaron en una placa caliente (80 °C) antes de ser sometidas a pirólisis bajo atmósfera de argón a 900 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ . El enfriamiento del sistema también se lleva a cabo en atmósfera de argón.

El contenido de Ag presente en las películas se determinó mediante análisis por ICP-OES tras la completa disolución de la plata por inmersión de los sustratos conteniendo las películas de  $\overline{Ag/fl-G}$  en una disolución de 10 mL de agua regia ( $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  3:1) durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación, se filtra la suspensión resultante para separar cualquier residuo sólido, y se afora a 25 mL con agua mili-Q.

### 8.1.6. Síntesis de $\text{Ag/fl-G}$

Se añadió el *fl-G* obtenido tras la pirólisis de alginato sódico (100 mg) a 40 mL de etilenglicol y la mezcla se trató mediante ultrasonidos de alta potencia (700 W) durante 2 h para obtener una dispersión que contiene el material G como agregados de unas pocas láminas. A esta mezcla de reacción se le añadió  $\text{AgNO}_3$  (0.07 mg para la preparación de la muestra con un contenido de Ag de 0.04 % en peso) para llevar a cabo la reducción del catión plata a reflujo a 120 °C durante 24 h mediante agitación continua. A continuación, el sólido se separa mediante filtración y se lava

exhaustivamente con agua y acetona. El material resultante se seca a vacío para eliminar el agua remanente.

El contenido de plata presente en el material se determinó mediante análisis por ICP-OES. Se disgregan 20 mg de catalizador en 10 mL de agua regia (HCl/HNO<sub>3</sub> 3:1) durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación, se filtra la suspensión resultante a fin de separar el grafeno, y el líquido, sin tener partículas suspendidas, se afora a 50 mL con agua mili-Q.

### 8.1.7. Síntesis de películas de $\overline{Pt}/fl-G$

Se disuelven 0.5 g de quitosano de bajo peso molecular (Sigma Aldrich, *Ref.* 448869) en 25 mL de agua con 0.5 mL de ácido acético, el cual es necesario para la completa disolución del quitosano. La disolución se filtra mediante un filtro de jeringa de 0.45  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, para eliminar las impurezas sólidas insolubles presentes en las muestras de quitosano comercial. La placa de cuarzo que se emplea como soporte se limpia por tratamiento con un ozonizador, seguido de lavado con etanol puro. Las películas fueron depositadas sobre un sustrato de cuarzo recién limpiado (2 x 2 cm) mediante recubrimiento por giro de 0.5 mL de la disolución de quitosano previamente filtrada, a 4000 rpm durante 1 min. En la segunda etapa de síntesis, las películas de quitosano obtenidas, una vez secas, se introdujeron en una disolución acuosa de ácido hexacloroplatínico hexahidratado (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O) (rango de concentraciones de 0.01 mM a 1 mM) durante 1 min.

Empleando esta concentración y velocidad del recubrimiento por giro, el espesor de la película de quitosano es alrededor de 40 nm. Se pueden obtener películas más finas empleando menores concentraciones de quitosano (de 0.5 a 0.25 g) y velocidades de giro más elevadas (de 4000 a 8000 rpm). Variando estos parámetros, se pueden conseguir películas con un espesor mínimo de alrededor de 10 nm.

Las películas de quitosano con la sal de platino adsorbida en las fibrilas del polisacárido, se secaron en una placa caliente (80 °C) antes de ser sometidas a pirólisis bajo atmósfera de argón a 900 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>. El enfriamiento del sistema también se lleva a cabo en atmósfera de argón.

El contenido de Pt presente en las películas se determinó mediante análisis por ICP-OES tras la inmersión de los sustratos conteniendo las películas de  $\overline{Pt}/fl-G$  en una

disolución de 10 mL de agua regia (HCl/HNO<sub>3</sub> 3:1) durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación, se filtra la suspensión resultante para separar cualquier residuo sólido, y se afora a 25 mL con agua mili-Q.

### 8.1.8. Síntesis de Pt/*fl*-G

Las NPs de Pt fueron depositadas empleando el método de la impregnación húmeda, añadiendo gota a gota una disolución acuosa de 10 mL de ácido hexacloroplatínico hexahidratado (4.6 mM, catalizador con 3 % en peso de Pt) sobre *fl*-G previamente sintetizado, bajo agitación constante, hasta completa evaporación. El catalizador se secó durante toda la noche en una estufa a 110 °C. Antes de ser usado en reacción, el catalizador fresco se activó empleando una corriente reductora de hidrógeno puro, calentando progresivamente a 2 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar los 350 °C, manteniendo esta temperatura durante 2 h. El enfriamiento a temperatura ambiente se realizó también en atmósfera de hidrógeno. Muestras con un contenido de Pt inferior, se prepararon de forma análoga empleando disoluciones de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O mas diluidas (de 4.6 mM hasta 0.1 mM).

### 8.1.9. Síntesis de óxido de grafeno (OG)

El óxido de grafeno se preparó mediante oxidación química de grafito según el conocido método de Hummers.<sup>1</sup> Una mezcla de 2 g de partículas de grafito comerciales (Sigma Aldrich, *Ref.* 332461) y 1 g de NaNO<sub>3</sub> se añadieron a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (46 mL, 18 M) y la mezcla se enfrió a 0 °C. La suspensión se mantuvo en agitación vigorosa mientras se añadió lentamente KMnO<sub>4</sub> (6 g) en tres porciones para mantener la temperatura de reacción por debajo de 20 °C. Transcurrida 1 h tras la última adición, la mezcla se calentó a 35 °C y se mantuvo en agitación a esta temperatura durante 1 h. Después se añadió lentamente agua (92 mL) lo cual aumentó la temperatura a 98 °C y la suspensión resultante se mantuvo a esta temperatura durante 20 min. La suspensión se diluyó a 280 mL por adición de agua, seguido de adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (9 mL, 35 %). Después del tratamiento con el peróxido, la suspensión se volvió amarillenta debido a la presencia de iones Mn<sup>2+</sup>. Tras enfriar al aire, la suspensión se filtró y el residuo sólido se lavó con HCl (1:10, 37 %) y posteriormente con agua. El sólido se suspendió en agua y se exfolió por tratamiento

en un baño de ultrasonidos (400 W) durante 2 h hasta obtener una suspensión acuosa de láminas de OG.

### **8.1.10. Síntesis de óxido de grafeno reducido (OGr)**

Una vez obtenidas las suspensiones de óxido de grafeno en agua por el método de Hummers seguido de exfoliación, estas suspensiones de OG se reducen hidrotérmicamente en autoclave entre 150 y 200 °C.<sup>2</sup> Cuanto mayor sea la temperatura a la que se somete la muestra, mayor será el grado de reducción de las láminas de óxido de grafeno iniciales, pudiéndose llegar a muestras donde el contenido de oxígeno residual es algo inferior al 10 %.

### **8.1.11. Síntesis de grafeno dopado con boro ((B)-G)**

Se disuelven 0.5 g de alginato sódico (Sigma Aldrich, *Ref. A2033*) en una disolución acuosa que contiene 250 mg de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) en 50 mL. A continuación, se evapora la disolución lentamente en una estufa a 100 °C. El sólido obtenido se piroliza bajo atmósfera de argón empleando una rampa de calentamiento de 10 °C  $min^{-1}$  hasta 900 °C durante 2 h. El enfriamiento a temperatura ambiente se realizó también en atmósfera inerte. El polvo grafitico resultante fue exfoliado por ultrasonidos de alta potencia (700 W) durante 2 h en agua. Posteriormente, el residuo remanente se separa mediante centrifugado para obtener las láminas de grafeno dopado con boro ((B)-G) dispersas en agua.

### **8.1.12. Síntesis de grafeno dopado con fósforo ((P)-G)**

Se disuelven 0.5 g de alginato sódico (Sigma Aldrich, *Ref. A2033*) en una disolución acuosa que contiene 1.6 g de fosfato disódico ( $Na_2HPO_4$ ) en 50 mL de agua. A continuación, se evapora la disolución lentamente en una estufa a 100 °C. El sólido obtenido se piroliza bajo atmósfera de argón empleando una rampa de calentamiento de 10 °C  $min^{-1}$  hasta alcanzar los 900 °C, manteniéndose esta temperatura durante 2 h. El enfriamiento a temperatura ambiente se realizó también en atmósfera de argón. El polvo grafitico resultante fue exfoliado por ultrasonidos de alta potencia (700 W) durante 2 h en agua. Transcurrido este tiempo, las partículas sólidas remanentes se

separan mediante centrifugado para obtener una suspensión de láminas de grafeno dopado con fósforo ((P)-G) dispersas en agua.

### 8.1.13. Síntesis de grafeno dopado con boro y nitrógeno ((B,N)-G)

Se disuelven 0.5 g de quitosano de bajo peso molecular (Sigma Aldrich, *Ref. 448869*) en una disolución que contiene 250 mg de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) en 25 mL de agua con 0.5 mL de ácido acético. La adición de cantidades suficientes de ácido acético es necesaria para la completa disolución del quitosano. A continuación, se evapora la disolución lentamente en una estufa a 100 °C. El sólido obtenido se piroliza bajo atmósfera de argón empleando una rampa de calentamiento de 10 °C  $min^{-1}$  hasta 900 °C durante 2 h. El enfriamiento a temperatura ambiente se realizó también en atmósfera inerte. El polvo grafitico resultante fue exfoliado por ultrasonidos de alta potencia (700 W) durante 2 h en agua. Al finalizar este tiempo, las partículas sólidas remanentes se separan mediante centrifugado para obtener las láminas de grafeno dopado con boro y nitrógeno ((B,N)-G) dispersas en agua.

## 8.2. Procedimientos de reacción

Todos los reactivos fueron suministrados por Sigma Aldrich y se usaron sin ninguna purificación previa.

### 8.2.1. Procedimiento general para la reacción de acoplamiento tipo Ullmann

A una disolución de iodobenceno (2 mmol) en 4 mL de 1,4-dioxano, se añadieron  $KOCH_3$  (2 mmol) y el catalizador (placa cuadrada de cuarzo de 1 x 1 cm donde existe una película de  $\overline{Au}/fl-G$  o 10 mg de  $Au/fl-G$  (0.1 % en peso de Au)). La mezcla resultante se introdujo en un reactor tipo autoclave y se agitó durante 24 h a 160 °C. Después de la reacción, el catalizador se separó de la mezcla de reacción mediante filtrado, y los productos de reacción se analizaron e identificaron mediante cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS).

### 8.2.2. Procedimiento general para la reacción de acoplamiento C-N

A una disolución de bromobenceno (1.2 mmol) y anilina (1 mmol) en 4 mL de 1,4-dioxano, se añadieron  $\text{KOCH}_3$  (2.1 mmol) y el catalizador (sustrato de cuarzo de 1 x 1 cm donde se halla depositada una película de  $\overline{\text{Au}}/\text{fl-G}$  o 10 mg de  $\text{Au}/\text{fl-G}$  (0.1 % en peso de Au)). La mezcla resultante se introdujo en un reactor tipo autoclave y se agitó durante 24 h a 200 °C. Después de la reacción, el catalizador se separó de la mezcla de reacción mediante filtrado, y los productos de reacción se analizaron e identificaron mediante cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS).

### 8.2.3. Procedimiento general para la reacción de acoplamiento oxidativo

A una disolución de benceno (10 mmol) y el oxidante  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  (1 mmol), se añadieron ácido acético (17 mmol) y el catalizador en forma de una película sobre una placa de cuarzo o de polvo en suspensión (sustrato de 1 x 1 cm de  $\overline{\text{Au}}/\text{fl-G}$  o 10 mg de  $\text{Au}/\text{fl-G}$  (0.1 % en peso de Au)). La mezcla resultante se introdujo en un reactor tipo autoclave y se agitó durante 24 h a 95 °C. La reacción se paró añadiendo 10 mL de agua. La mezcla de reacción fue extraída empleando acetato de etilo (3 x 10 mL) y la fase orgánica se lavó con una disolución acuosa de bicarbonato sódico saturada (2 x 20 mL) seguida de salmuera (10 mL), secándose a continuación la fase orgánica con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , la cual se filtró y concentró. Los productos de reacción se analizaron e identificaron mediante cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS).

### 8.2.4. Procedimiento general para la reacción de acoplamiento deshidrogenante de silano y alcohol

Dimetilfenilsilano (1.6 mmol), n-butanol (2 mL) y el catalizador bien como película o como polvo (sustrato de 1 x 1 cm de  $\overline{\text{Ag}}/\text{fl-G}$  o 10 mg de  $\text{Ag}/\text{fl-G}$  (0.04 % en peso de Ag)) se introducen en un reactor de vidrio reforzado equipado con un manómetro para controlar la presión, llevando a cabo la reacción bajo atmósfera de argón y

agitación continua, fijando la temperatura a 100 °C. Transcurrida la reacción, el catalizador se separó de la mezcla de reacción mediante filtrado, y los productos de reacción se analizaron e identificaron mediante GC-MS. También se analizó la evolución de H<sub>2</sub> en la fase gas analizando la parte superior del reactor empleando un Micro-GC con un detector de conductividad, empleando argón como gas portador y una columna de zeolita 5A como fase estacionaria.

### **8.2.5. Procedimiento general para la reacción de APR de EG**

La reacción se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable (55 mL, Parker Autoclave Engineers), empleando disoluciones acuosas de 2.5 mL con un 10 % en volumen de EG (4.47 mmol). El autoclave posee una válvula que permite tomar muestra de gas de la parte superior del reactor sin que apenas se perturbe la presión del interior del reactor. Se introdujo la cantidad de catalizador requerida en la mezcla de reacción y el sistema se selló y se calentó a 250 °C a presión atmosférica de N<sub>2</sub>. La evolución de los productos en la fase gas se siguió con el tiempo mediante la inyección de 100 µL de gas de la cabeza del reactor en un cromatógrafo de gases (Agilent 490 Micro-GC con una columna Molsieve 5A empleando argón como gas portador). El Micro-GC tiene un filtro antes de la columna para evitar la inyección de agua que es incompatible con este tipo de columna cromatográfica. La identificación de los productos se realizó basándose en los tiempos de retención de los picos detectados, y la concentración fue determinada con los datos de calibración previamente realizados utilizando mezclas de composición conocida. Al final de la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente y se analizó la fase líquida mediante cromatografía líquida (HPLC Waters 2410, con detector de índice de refracción) con una columna (ICE-COREGEL 87H3) empleando como fase móvil una disolución acuosa 0.004 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### **8.2.6. Reacción de APR de EG sin catalizador**

La reacción se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable (55 mL, Parker Autoclave Engineers), empleando disoluciones acuosas de 2.5 mL con un 10 % en volumen de EG (4.47 mmol) en ausencia de catalizador. El sistema se selló y se calentó a 250 °C a presión atmosférica de N<sub>2</sub>. Después de 3 h de reacción se obtiene un 14 % mol H<sub>2</sub>/mol EG y un 7 % mol CO<sub>2</sub>/mol EG.

### 8.2.7. Reacción de APR de ácido oxálico

La reacción se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable (55 mL, Parker Autoclave Engineers), empleando disoluciones acuosas de 2.5 mL de ácido oxálico (4.47 mmol) en ausencia de catalizador. El sistema se selló y se calentó a 250 °C a presión atmosférica de N<sub>2</sub>. Después de 3 h de reacción, el análisis de la fase líquida muestra la desaparición completa del ácido oxálico, mientras que la fase gas contiene H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

### 8.2.8. Reacción de APR de glioxal

La reacción se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable (55 mL, Parker Autoclave Engineers), empleando disoluciones acuosas de 2.5 mL de glioxal (4.47 mmol) en ausencia de catalizador. El sistema se selló y se calentó a 250 °C a presión atmosférica de N<sub>2</sub>. Después de 3 h de reacción, el análisis de la fase líquida muestra una descomposición parcial del glioxal, mientras que la fase gas contiene H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

### 8.2.9. Reacción de APR de grafeno (G)

La reacción se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable (55 mL, Parker Autoclave Engineers), tratando, en ausencia de EG, una suspensión acuosa de 2.5 mL con 100 mg de G a 250 °C y presión autógena. La atmosfera inicial del autoclave fue N<sub>2</sub> a 1 atm. Después de 3 h de reacción se obtienen 0.37 mmol H<sub>2</sub> y 0.36 mmol CO<sub>2</sub>.

### 8.2.10. Reacción de APR de EG empleando G pretratado con H<sub>2</sub>

El *fl*-G obtenido tras la pirólisis de alginato sódico, se trata previamente en un reactor de flujo continuo haciendo pasar una corriente de H<sub>2</sub> calentando a 2 °C min<sup>-1</sup> hasta 300 °C durante 3 h. El grafeno pretratado con H<sub>2</sub> se empleó como catalizador en la reacción de APR de EG

La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo autoclave de acero inoxidable (55 mL, Parker Autoclave Engineers), empleando disoluciones acuosas de 2.5 mL con un 10 % en volumen de EG (4.47 mmol) en presencia de 100 mg de grafeno pretratado con  $H_2$ . El sistema se selló y se calentó a 250 °C a presión atmosférica de  $N_2$ . Se observó que la evolución de gases con este catalizador de G pretratado con  $H_2$  fue mucho menor que la que se mide para un catalizador análogo sin pretratamiento.

### **8.2.11. Procedimiento general para la reacción de APR de glicerina**

La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo autoclave de acero inoxidable (55 mL, Parker Autoclave Engineers), empleando disoluciones acuosas de 2.5 mL con un 10 % en volumen de glicerina (3.43 mmol). El autoclave posee una válvula que permite tomar muestra de gas de la parte superior del reactor sin que apenas se perturbe la presión del interior del reactor. Se introdujo la cantidad de catalizador requerida a la mezcla de reacción, sometiendo la suspensión a ultrasonidos (700 W) durante 30 minutos antes de introducir la mezcla en el sistema, el cual se selló y se calentó a 250 °C a presión atmosférica de  $N_2$ . La evolución de los productos en la fase gas se siguió con el tiempo mediante la inyección de 100  $\mu$ L de gas de la cabeza del reactor en un cromatógrafo de gases (Agilent 490 Micro-GC con una columna Molsieve 5A empleando argón como gas portador). El Micro-GC tiene un filtro antes de la columna para evitar la inyección de agua. La identificación de los productos se realizó basándose en los tiempos de retención, y la concentración de cada uno de los gases fue determinada con los datos de calibración previamente realizados analizando mezclas de concentración conocida. Al final de la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente y se analizó la fase líquida mediante cromatografía líquida (HPLC Waters 2410, con detector de índice de refracción) con una columna (ICE-COREGEL 87H3) empleando como fase móvil una disolución acuosa 0.004 M  $H_2SO_4$ .

### **8.2.12. Reacción de APR de glucosa**

La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo autoclave de acero inoxidable (55 mL, Parker Autoclave Engineers), empleando disoluciones acuosas de 2.5 mL de glucosa (1.74 mmol) empleando un 20 % en peso de catalizador. El sistema se selló y se calentó a 250 °C a presión atmosférica de N<sub>2</sub>.

### **8.2.13. Reacción de APR de glicerina empleando como catalizador G y añadiendo compuestos que contienen boro**

La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo autoclave de acero inoxidable (55 mL, Parker Autoclave Engineers), empleando disoluciones acuosas de 2.5 mL con un 10 % en volumen de glicerina (3.43 mmol). A la mezcla de reacción se le añade un 20 % en peso de G, además de un compuesto que contiene boro para alcanzar un 1 % en peso en este elemento. El sistema se selló y se calentó a 250 °C a presión atmosférica de N<sub>2</sub>.

## **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 facilita la observación de contraste de fases con distinto número atómico

Para la preparación de las muestras se deposita 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 (SEM)

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 Au, Ag y Pt llevadas a cabo en los capítulos 3, 4 y 5, 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. Las muestras no conductoras se metalizaron con una película nanométrica de oro mediante pulverización catódica.

### 8.3.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM) y perfilometría óptica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica que permite estudiar las características físicas superficiales de una muestra y es de especial utilidad para determinar el espesor de películas finas sobre un sustrato, midiendo la diferencia de altura entre el sustrato y la superficie de la película. 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”, donde se produce contacto intermitente punta-muestra. 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 cm<sup>2</sup> para poder introducir la muestra en el equipo y hacer el barrido que permite obtener imágenes de las superficies.

En otros casos el espesor de algunas películas de grafeno sobre sustrato de cuarzo se determinó con un perfilómetro óptico AMBIOS, con resolución nanométrica.

### 8.3.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización muy útil para materiales carbonosos y que se realiza directamente sobre el material a analizar bien como polvo o 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 monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos de los materiales analizados e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Las medidas de 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  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , 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 y partes de la muestra.

### 8.3.5. 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 emplea una radiación monocromática de rayos X de Cu  $K\alpha$  ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ ,  $I_2/I_1 = 0.5$ ) y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. Se utiliza una rendija variable con un área de muestra irradiada de 5 mm y la longitud del brazo del goniómetro es de 200 mm. Los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente en el rango de ángulo  $2\theta$  entre  $2$  y  $90^\circ$ , con un incremento de  $0.02^\circ (2\theta)$ .

### 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 (con un error del 10% aproximadamente), estado químico y la

estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros XPS se obtienen irradiando con rayos X (habitualmente provenientes de un ánodo de Al o Mg) y al mismo tiempo se miden la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Los 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 $\alpha$  (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. Resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN)**

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de líquidos de  $^{11}\text{B}$  se llevaron a cabo en el equipo Bruker Avance 300 MHz disolviendo las muestras en  $\text{D}_2\text{O}$ .

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

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

### **8.3.9. Análisis elemental por combustión (AE)**

Se trata de una técnica que permite determinar los porcentajes de C, H, S y N presentes en la muestra. El AE es una técnica destructiva de microcombustión en la que, tras pesar entre 2-4 mg de muestra, ésta se somete a oxidación térmica entre 166-1800 °C, en ambiente de  $\text{O}_2$ , y se consigue la conversión total y cuantitativa de los componentes en  $\text{CO}_2$  (Carbono),  $\text{H}_2\text{O}$  (hidrógeno),  $\text{N}_2$  (nitrógeno). Estos productos gaseosos son arrastrados a un módulo de separación, donde se produce la

adsorción selectiva de CO<sub>2</sub> (columna de cobre) y H<sub>2</sub>O (columna de plata), para ser separados y medidos a través de un detector de conductividad térmica de uno en uno, primero se mide el N<sub>2</sub>, que no es retenido, a continuación, se produce la desorción térmica del CO<sub>2</sub> y por el último el H<sub>2</sub>O. El analizador que se ha empleado para llevar a cabo este análisis es un analizador Euro EA3000 Elemental Analyzer (EuroVector) y se emplea la sulfanilamida como referencia para comprobar la exactitud de las medidas. La exactitud del instrumento es del orden de 0,01 %.

### **8.3.10. 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 de las muestras en metales, permitiendo la cuantificación del metal. La técnica se basa en la excitación de los átomos de la disolución que se nebuliza en un plasma de alta temperatura, los átomos excitados caen al estado fundamental emitiendo un fotón de energía característica para cada átomo. La intensidad de esta emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra comparando el valor obtenido en una recta de calibrado usando patrones (comerciales) diferentes para cada elemento. Las muestras se han analizado en un equipo Varian 715-ES ICP-Optical Emission Spectrometer. El procedimiento general empleado para analizar las muestras es el siguiente: se disgregan 30 mg de una muestra en 10 mL de una disolución de agua regia (HCl/HNO<sub>3</sub> 3:1) durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación se filtra la suspensión resultante para separar cualquier residuo sólido, ya que el carbono no se disuelve, y se afora a 50 mL con agua mili-Q. Finalmente la disolución se inyecta en el aparato.

### **8.3.11. Análisis termogravimétrico (TGA)**

Este tipo de análisis tiene como objetivo estudiar los procesos de descomposición térmica de la materia orgánica y su estabilidad dependiendo de la temperatura y atmósfera a la que está expuesta. Los análisis termogravimétricos (TGA) se llevaron a cabo con un aparato Mettler Toledo TGA/SDTA 851e en el rango de temperaturas de 20 a 900 °C a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup> y un flujo de aire de 20 mL min<sup>-1</sup>.

### 8.3.12. Cromatografía de Gases (GC)

Los análisis por cromatografía de gases (GC) correspondientes a los capítulos 3 y 4, se llevaron a cabo en un instrumento Thermo Trace GC Ultra equipado con un detector de ionización de llama (FID) y con una columna TraceGOLD TG-5SilMS (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ).

Los análisis por GC correspondientes a los capítulos 5, 6 y 7, se llevaron a cabo en un instrumento Agilent 490 Micro-GC, con una columna Molsieve 5A empleando argón como gas portador. El Micro-GC tiene un filtro antes de la columna para evitar la introducción de agua.

Teniendo en cuenta que los detectores de ionización dan una señal proporcional a la masa del producto analizado a través del área cromatográfica, el uso de factores de respuesta para cada analito, obtenido a partir de dichas áreas, permite calcular la concentración de cada componente en la mezcla de reacción.

$$n_i = \frac{A_i \cdot n_p}{A_p \cdot FR_i}$$

Donde  $n_i$  corresponde a los moles del compuesto  $i$

$A_i$  es el área cromatográfica del compuesto  $i$

$n_p$  son los moles del patrón interno

$A_p$  es el área cromatográfica del patrón interno

$FR_i$  es el factor de respuesta del compuesto  $i$

Así, conociendo el número de moles iniciales de nuestro reactivo ( $n_{r,0}$ ) y los moles de este compuesto a un tiempo determinado  $t$  ( $n_{r,t}$ ), la conversión a este tiempo viene dada por la siguiente expresión:

$$\text{Conversión}_t(\%) = \frac{n_{r,0} - n_{r,t}}{n_{r,0}} \cdot 100$$

El rendimiento y la selectividad a un producto  $i$  para un tiempo determinado viene definida por las siguientes expresiones:

$$\text{Rendimiento}_{i,t}(\%) = \frac{n_{i,t}}{n_{r,0}} \cdot 100$$

$$\text{Selectividad}_{i,t}(\%) = \frac{n_{i,t}}{n_{r,0} - n_{r,t}} \cdot 100$$

Donde  $n_{i,t}$  es el número de moles del producto  $i$  a un tiempo  $t$ .

Otros parámetros muy empleados para determinar la actividad catalítica de un catalizador son el TON (Turnover number), definido como el número de moléculas de reactivo convertidas por centro catalítico; y el TOF (Turnover frequency), que permiten obtener información sobre el número de veces que tiene lugar la transformación del reactivo limitante por centro catalítico y por unidad de tiempo, bajo unas condiciones de reacción determinadas.

Así, el TON viene determinado por la siguiente expresión:

$$TON = \frac{n_{r,f}}{n_m}$$

Donde  $n_{r,f}$  corresponde a los moles totales convertidos del reactivo  $r$

$n_m$  corresponde a los moles del centro catalítico activo presente en el catalizador.

Mientras que el TOF viene determinado por:

$$TOF = \frac{r_0}{n_m}$$

Donde  $r_0$  representa la velocidad inicial de reacción, obtenida a partir de la representación de la conversión respecto al tiempo.

### 8.3.13. Cromatografía de Gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

Los análisis por cromatografía de gases-masas (GC-MS) se llevaron a cabo en un instrumento Thermo Trace GC Ultra equipado con una columna TraceGOLD TG-5SilMS (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m) y acoplado a un espectrómetro de masas Thermo DSQ cuadrupolar.

### 8.3.14. Cromatografía de Líquidos (HPLC)

Los análisis por cromatografía líquida (HPLC) se llevaron a cabo con un instrumento Waters 2410, con detector de índice de refracción y con una columna ICE-COREGEL 87H3, empleando como fase móvil una disolución acuosa 0.004 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 8.4. Referencias

- (1) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (6), 1339.
- (2) Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4806.



# **Capítulo 9**

## **Conclusiones**



## 9.1. Conclusiones

A la vista de los resultados descritos en los capítulos correspondientes de la presente tesis doctoral, se puede concluir que los trabajos llevados a cabo han permitido conseguir avances sustanciales en las dos líneas estudiadas, que tienen en común el empleo de grafenos en procesos catalíticos, bien en ausencia de metales en la activación de la reacción de APR o bien desarrollando nanoescamas metálicas de dimensiones relativamente pequeñas y de una altura de entre 1 y 5 nm fuertemente adsorbidas sobre grafenos y que exhiben una actividad catalítica varios órdenes de magnitud superior a la de materiales análogos, donde no existe esta fuerte interacción.

Específicamente, las conclusiones de cada uno de los capítulos de la presente tesis doctoral son las siguientes:

- 1- Se ha procedido a preparar un material consistente en nanoescamas de oro de dimensiones laterales en torno a 20 nm y de altura entre 3 y 4 nm, soportadas sobre grafenos de pocas capas en forma de película, donde las nanoescamas exhiben una orientación cristalográfica preferente en la cara 111, y donde existe una fuerte interacción Au-G como se deduce:
  - De la morfología de las NPs donde se maximiza el área de contacto Au-G.
  - De los datos de XPS donde se observa un corrimiento de la energía de enlace correspondiente al Au.
  - De la disminución del espesor del grafeno en las zonas de contacto con la NPs de oro.

Esta fuerte interacción metal-soporte y la orientación preferente, es responsable de una actividad catalítica claramente superior a la de materiales relacionados conteniendo oro soportado, para reacciones de acoplamiento cruzado o no, y el acoplamiento oxidativo para formar ácido benzoico.

- 2- Se ha conseguido la preparación de un material consistente en nanoescamas de plata orientadas en la cara 111 soportadas sobre películas de grafeno, mediante la pirólisis de películas de quitosano conteniendo iones  $\text{Ag}^+$ . La morfología de nanoescamas característica de las NPs de plata indica la

afinidad entre estas NPs y la superficie del grafeno. Estas películas exhiben una actividad catalítica elevada en el acoplamiento deshidrogenante de hidrosilanos con alcoholes para dar lugar a la formación selectiva de alcoxisilanos.

- 3- Se ha descrito que por un procedimiento de pirólisis de precursores consistentes en quitosano conteniendo  $\text{PtCl}_6^-$ , es posible conseguir la preparación, en una sola etapa, de nanoescamas de platino orientadas en la cara 111, presentando una fuerte interacción sobre láminas de grafeno que se forman simultáneamente en el proceso. El material resultante, basado en nanoescamas de platino sobre películas de pocas capas de grafeno, exhibe una actividad catalítica sobresaliente en la reacción de APR del etilenglicol, muy superior a la que presentan otros materiales relacionados conteniendo platino.
- 4- Se ha descrito que el grafeno es un carbocatalizador para la reacción de APR del etilenglicol. Los datos obtenidos indican que el proceso requiere de centros deshidrogenantes que han sido asociados a la presencia de pares frustrados ácido-base de Lewis.
- 5- Se ha demostrado que grafenos dopados con boro son carbocatalizadores eficientes para la reacción de APR de la glicerina, habiéndose encontrado que la presencia de boro aumenta la actividad catalítica del grafeno. Estudios mecanísticos sugieren que la actividad catalítica de estos grafenos dopados con boro, deriva de la capacidad deshidrogenante resultante de la presencia de pares frustrados ácido-base de Lewis.

Como conclusión general, cabe indicar que los resultados presentados en la presente tesis doctoral suponen un avance significativo en el estado del arte consistente en la aplicación de grafenos en catálisis, bien como catalizadores en ausencia de metales, o bien por lo que respecta al empleo de los mismos como soporte de NPs. En este último tipo de catalizadores, se ha demostrado que una fuerte interacción metal-G puede conducir a un aumento sustancial en la actividad catalítica.

Los siguientes pasos a llevar a cabo deben continuar desarrollando grafenos con mayor porcentaje de dopaje y mayor estabilidad, que sean aún más activos en los procesos de APR. En el caso de NPs soportadas sobre grafeno, sería conveniente ampliar en número de metales a estudiar, demostrando la generalidad de proceso pirolítico en la preparación de catalizadores de gran actividad, así como el

desarrollar otros métodos que permitan la preparación de NPs orientadas en otras caras cristalográficas diferentes a la 111.

## 9.2. Conclusions

According to the results described in the corresponding chapters of the present Doctoral thesis, it can be concluded that the studies carried out have allowed us to achieve substantial advances in the two lines under research. We studied the use of graphene in catalytic processes, either in the absence of metals in the activation of the APR reaction or as a support of metal nanoplatelets. These nanoplatelets have relatively small dimensions with heights between 1 and 5 nm, and they are strongly adsorbed on the graphene layers. These metal nanoplatelets on graphene exhibit a catalytic activity several orders of magnitude higher than that of analogue materials, where this strong interaction does not exist.

Specifically, the conclusions of each one of the chapters of the present Doctoral thesis are the following:

- 1- We have proceeded to prepare films consisting on gold nanoplatelets with lateral dimensions around 20 nm and height between 3 and 4 nm, supported on few-layers graphene. These gold nanoplatelets exhibit a preferential crystallographic orientation on 111 facet, with a strong Au-G interaction deduced from:
  - The NPs morphology where the Au-G contact area is maximized.
  - The XPS data where a shift of the binding energy corresponding to the Au value is observed.
  - The decrease in the thickness of graphene layer in the contact areas with the gold NPs.

This strong metal-support interaction and the preferred orientation is responsible for the higher catalytic activity compared to that of related materials containing supported gold NPs, for cross-coupling reactions, and for the oxidative coupling to form benzoic acid.

- 2- We have achieved the preparation of films consisting on silver nanoplatelets oriented on the 111 facet supported on graphene by pyrolysis of chitosan films containing  $\text{Ag}^+$  ions. The characteristic morphology of silver nanoplatelets indicates the affinity between these NPs and the graphene surface. These films exhibit high catalytic activity in the dehydrogenating

coupling of hydrosilanes with alcohols to give the selective formation of alkoxy silanes.

- 3- We have described that with a pyrolysis process of precursors consisting on chitosan containing  $\text{PtCl}_6^-$ , it is possible to prepare platinum nanoplatelets preferentially oriented on the 111 facet in one step, presenting a strong interaction with graphene layers formed simultaneously in the process. The resulting films based on platinum nanoplatelets on few-layers graphene films exhibit a catalytic activity in the APR reaction of ethylene glycol superior to that of other platinum-containing related materials.
- 4- We have described that graphene is a carbocatalyst for the APR reaction of ethylene glycol. The data obtained indicate that the process requires dehydrogenating centers that have been associated to the presence of frustrated Lewis acid-base pairs.
- 5- We have also demonstrated that boron-doped graphenes are efficient carbocatalysts for the APR reaction of glycerol. The presence of boron increases the catalytic activity of graphene. Mechanistic studies suggest that the catalytic activity of these graphene doped with boron derives from the dehydrogenating capacity as a result of the presence of frustrated Lewis acid-base pairs.

As a general conclusion, the results presented in this Ph.D thesis represent a significant advance in the state-of-the-art related to the application of graphene in catalysis, either as catalysts in the absence of metals, or as support of NPs. The use of graphene as support shows that a strong metal-G interaction can lead to a substantial increase in the catalytic activity of these materials.

Further steps should focus on the development of graphene with higher doping percentage and greater stability to be even more active in the processes of APR. In the case of NPs supported on graphene, it would be convenient to expand the number of metals to be studied, demonstrating the generality of the pyrolytic process in the preparation of highly active catalysts, as well as developing other methods that would eventually allow the preparation of NPs oriented in other crystallographic facets different from 111.



# **Resúmenes de la tesis doctoral**



## **Resumen**

A lo largo de los últimos años, el grafeno ha despertado un gran interés entre la comunidad científica debido las numerosas aplicaciones que ha encontrado dentro del campo de las industrias electrónica, informática y automovilística, así como en ciencia de los materiales. Dadas las extraordinarias propiedades físico-químicas que presenta el grafeno, se pueden desarrollar materiales con altas conductividades y durezas, además de propiedades interesantes en muchos campos de investigación. El empleo de grafeno como soporte o como catalizador sostenible libre de metales, está siendo un tema de interés en muchos grupos de investigación actualmente. Teniendo en cuenta la tendencia al desarrollo de procesos químicos nuevos basados en el empleo de biomasa como fuente de materia prima en sustitución de hidrocarburos fósiles, el grafeno se presenta como un candidato a tener un papel importante en este campo. En este contexto, en la presente tesis doctoral se describe el desarrollo de nuevas metodologías de preparación de distintos tipos de grafeno enfocando su posterior empleo en catálisis. La actividad del grafeno y grafenos dopados en ausencia de metales como carbocatalizadores para la reacción de reformado en fase acuosa de polioles, la preparación de partículas metálicas soportadas en grafeno por un proceso en una sola etapa, generándose una fuerte interacción metal-grafeno con orientación cristalográfica preferente del metal, su actividad como catalizadores altamente activos en procesos de interés en síntesis orgánica, intermedios en química fina o en la reacción de reformado en fase acuosa comentada anteriormente, serán objeto de estudio en la presente tesis doctoral.

## **Resum**

Al llarg dels últims anys, el grafè ha despertat un gran interès entre la comunitat científica degut a les nombroses aplicacions que ha trobat dins del camp de les indústries electrònica, informàtica i automobilística, així com en la ciència del materials. Degut a les extraordinàries propietats físico-químiques que presenta el grafè, es poden desenvolupar materials amb altes conductivitats i duresa, a més de propietats interessants en molts camps d'investigació. L'ús de grafè com a suport o com a catalitzador sostenible lliure de metalls, esta sent un tema d'interès en molts grups de recerca en l'actualitat. Tenint en compte la tendència al desenvolupament de processos químics nous, basats en l'ús de biomassa com a font de matèria prima en substitució del hidrocarburs fòssils, el grafè es presenta com a candidat a tenir un paper important en aquest camp de recerca. En aquest context, en la present tesis doctoral es descriu el desenvolupament de noves metodologies de preparació de diferents tipus de grafè enfocant el seu posterior us en catàlisis. L'activitat del grafè i grafè dopat en absència de metalls com a carbocatalitzadors per a la reacció del reformat de poliols en fase aquosa, la preparació de partícules metàl·liques suportades en grafè mitjançant un procés en una sola etapa, generant-se una forta interacció metall-grafè amb orientació cristal·logràfica preferent del metall, la seua activitat como a catalitzadors altament actius en processos d'interès en síntesis orgànica, intermedis en química fina o en la reacció de reformat en fase aquosa comentada anteriorment, seran objecte d'estudi en la present tesis doctoral.

## Abstract

Over the past few years, graphene has increasingly attracted the attention of the scientific community due to the numerous applications that it has found within the field of electronics, computer and automotive industries, as well as in materials science. Given the extraordinary physicochemical properties of graphene, materials with high conductivities and hardnesses, as well as interesting properties for many research fields can be developed. The use of graphene as support or as metal-free sustainable catalyst is currently a topic of interest in many research groups. Taking into account the trend towards the development of new chemical processes based on the use of biomass as a source of raw material in substitution of fossil hydrocarbons, graphene is a promising candidate to play an important role in this field. On this basis, the present doctoral thesis discloses the development of new methodologies for the preparation of different types of graphene focusing on their subsequent use in catalysis. Herein, we disclose the activity of graphene and doped graphene in the absence of metals as carbocatalysts for the reaction of aqueous phase reforming of polyols. Another target is the preparation of metal particles supported on graphene by one-step process, results in a strong metal-graphene interaction with a preferential crystallographic orientation of the metal. Its activity as highly active catalysts in processes of interest in organic synthesis, as intermediates in fine chemistry, and in the reaction of aqueous phase reforming, will also be studied in this doctoral thesis.



# Lista de publicaciones

De la presente tesis doctoral forman parte las siguientes publicaciones:

## *Capítulo 3*

**One-Step Pyrolysis Preparation of 1.1.1 Oriented Gold Nanoplatelets Supported on Graphene and Six Orders of Magnitude Enhancement of the Resulting Catalytic Activity.**

Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Coman, S. N.; Candu, N.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H.

Publicado en: *Angewandte Chemie-International Edition* **2016**, 55 (2), 607.

## *Capítulo 4*

**Enhanced Activity of Ag Nanoplatelets on Few Layers of Graphene Film with Preferential Orientation for Dehydrogenative Silane–Alcohol Coupling.**

Dhakshinamoorthy, A.; Esteve Adell, I.; Primo, A.; Garcia, H.

Publicado en: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, 5 (3), 2400.

### ***Capítulo 5***

**Oriented Pt Nanoparticles Supported on Few-Layers Graphene as Highly Active Catalyst for Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol.**

Esteve-Adell, I.; Bakker, N.; Primo, A.; Hensen, E.; García, H.

Publicado en: *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (49), 33690.

### ***Capítulo 6***

**Graphene as Metal-Free Catalyst for Aqueous Phase Reforming of Ethylene Glycol.**

Esteve-Adell, I.; Bakker, N.; Primo, A.; Hensen, E. J. M.; García, H.

Publicado en: *ChemistrySelect* **2017**, 2 (22), 6338.

### ***Capítulo 7***

**Aqueous phase reforming of glycerol using doped graphenes as metal-free catalysts.**

Esteve-Adell, I.; Crapart, B.; Primo, A.; Serp, P.; Garcia, H.

Publicado en: *Green Chemistry* **2017**, 19 (13), 3061.

Otras publicaciones:

**-Palladium nanoparticles supported on graphene as catalysts for the dehydrogenative coupling of hydrosilanes and amines.**

Blandez, J. F.; **Esteve-Adell, I.**; Alvaro, M.; Garcia, H.

Publicado en: *Catalysis Science & Technology* **2015**, 5 (4), 2167.

**-Boron Nitride Nanoplatelets as a Solid Radical Initiator for the Aerobic Oxidation of Thiophenol to Diphenyldisulfide.**

Dhakshinamoorthy, A.; Primo, A.; **Esteve-Adell, I.**; Alvaro, M.; Garcia, H.

Publicado en: *Chemcatchem* 2015, 7 (5), 776.

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

Latorre-Sanchez, M.; **Esteve-Adell, I.**; Primo, A.; Garcia, H.

Publicado en: *Carbon* 2015, 81, 587.

**-High catalytic activity of oriented 2.0.0 copper(I) oxide grown on graphene film.**

Primo, A.; **Esteve-Adell, I.**; Blandez, J. F.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Candu, N.; Coman, S. M.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H.

Publicado en: *Nature Communications* 2015, 6.

**-Generation of MoS<sub>2</sub> quantum dots by laser ablation of MoS<sub>2</sub> particles in suspension and their photocatalytic activity for H<sub>2</sub> generation**

Baldovi, H. G.; Latorre-Sanchez, M.; Esteve-Adell, I.; Khan, A.; Asiri, A. M.; Kosa, S. A.; Garcia, H..

Publicado en: Journal of Nanoparticle Research 2016, 18 (8).

**-Cucurbit [7]uril-stabilized gold nanoparticles as catalysts of the nitro compound reduction reaction.**

Blanco, E.; Esteve-Adell, I.; Atienzar, P.; Casas, J. A.; Hernandez, P.; Quintana, C.

Publicado en: Rsc Advances 2016, 6 (89), 86309.

**-Nickel nanoparticles supported on graphene as catalysts for aldehyde hydrosilylation.**

Blandez, J. F.; Esteve-Adell, I.; Primo, A.; Alvaro, M.; Garcia, H.

Publicado en: Journal of Molecular Catalysis a-Chemical 2016, 412, 13.

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

Mateo, D.; Esteve-Adell, I.; Albero, J.; Sanchez Royo, J. F.; Primo, A.; Garcia, H.

Publicado en: Nature Communications 2016, 7.

**-Oriented 2.0.0 Cu<sub>2</sub>O nanoplatelets supported on few-layers graphene as efficient visible light photocatalyst for overall water splitting.**

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

Publicado en: Applied Catalysis B-Environmental 2017, 201, 582.

